

СИНИЦЫН Виталий Витальевич

**Динамический и статический беспорядок в
твердых телах при высоком давлении**

Специальность 01.04.07 - физика конденсированного состояния

Диссертация
на соискание учёной степени
доктора физико-математических наук

Оглавление

Введение

0.1 Цели работы	12
0.2 Актуальность работы	13
0.3 Научная новизна работы	15
0.4 Научная и практическая значимость результатов работы.	17
0.5 Основные результаты, выносимые на защиту	18
0.6 Достоверность и обоснованность полученных результатов	19
0.7 Личный вклад автора	19
0.8 Апробация работы	20
0.9 Структура и объём диссертации	21
0.10 Краткое содержание диссертации	21
0.11 Список публикаций основных результатов диссертационной работы	44

Глава 1 Экспериментальные методы

1.1. Введение.	49
1.2. Гидростатическая камера высокого давления для проведения ДТА и импедансных измерений.	51
1.3. Аппаратура для пьезометрических исследований	55
1.4. Камеры высокого давления типа "тороид", используемые для закалок и термобарических обработок.	57
1.5. Камера для барических обработок при $T=77\text{ К}$	59
1.6. Рентгеноструктурные исследования в камере с алмазными наковальнями.	60
1.7. Методы исследования образцов при нормальном давлении	62
1.7.1. Импедансная спектроскопия.	62
1.7.2. Калориметрические (DSC) и дилатометрические методы	65

1.7.3.	Рентгеноструктурные методы.	67
1.7.4.	Электронно-микроскопический метод.	67
1.7.5.	Нейтроннография и метод неупругого рассеяния нейтронов . . .	68
1.7.6.	Методы оптической спектроскопии	70

Глава 2 Фазовые *P-T*-диаграммы кристаллов с трехмерной системой динамически разупорядоченных водородных связей

2.1.	Введение.	72
2.2.	Фазовая <i>P-T</i> диаграмма суперпротонного проводника CsHSO ₄ . Полиморфизм суперпротонных фаз.	75
2.3.	Фазовая <i>P-T</i> диаграмма кристалла NH ₄ HSO ₄	84
2.4.	Фазовая <i>P-T</i> диаграмма кристалла RbHSO ₄	89
2.5.	Общие закономерности фазовых <i>P-T</i> диаграмм суперпротонных проводников семейства MeHAO ₄ (Me=Cs, NH ₄ , Rb; A=S, Se).	93
2.6.	Выводы к Главе 2	98

Глава 3 Фазовые *P-T*-диаграммы кристаллов с квазидвумерной системой динамически разупорядоченных водородных связей

3.1	Введение.	99
3.2.	Фазовая <i>P-T</i> -диаграмма суперпротонного проводника Rb ₃ H(SeO ₄) ₂ . .101	
3.3.	Фазовая <i>P-T</i> -диаграмма суперпротонного проводника (NH ₄) ₃ H(SO ₄) ₂	106
3.4.	Фазовые <i>P-T</i> -диаграммы суперпротонных проводников смешанного типа [(NH ₄) _x Rb _{1-x}] ₃ H(SO ₄) ₂	110
3.5.	Общие закономерности фазовых <i>P-T</i> диаграмм суперпротонных проводников семейства Me ₃ H(AO ₄) ₂ (где Me= Cs, NH ₄ , Rb; A=S, Se)	115
3.6.	Выводы к Главе 3.	120

Глава 4 Протонная проводимость и влияние давления на нее в кристаллах семейства гидросульфатов и гидроселенатов

4.1.	Введение.	121
------	-------------------	-----

4.2. Анизотропия проводимости и диффузии в кристалле CsHSO ₄ . Соотношение Хавена.	126
4.3. Влияние давления на протонную проводимость низкопроводящих фаз кристаллов CsHSO ₄ и CsDSO ₄	133
4.4. Влияние давления на суперпротонную проводимость кристаллов MeHSO ₄ и Me ₃ H(AO ₄) ₂ групп.	139
4.5. Компенсационный закон для протонных проводников с тетраэдрическими анионами.	143
4.6. Обсуждение протонного транспорта в гидросульфатах и гидроселенатах.	149
4.7. Выводы к Главе 4.	157

Глава 5 Неупорядоченные фазы льда, получаемые при различных термобарических воздействиях. Вторая критическая точка воды

5.1. Введение.	158
5.2. Аморфизация фазы льда высокого давления <i>VIII</i> в процессе его отогрева при атмосферном давлении.	168
5.3. Сравнительное исследование колебательных спектров различных фаз льда, полученных методом неупругого рассеяния нейтронов. Подобие колебательных спектров кристаллического льда высокого давления <i>VI</i> и аморфного hda льда.	176
5.4. Термодинамическая двухуровневая модель. Основные положения и формулы.	181
5.5. Фазовая <i>T-P</i> -диаграмма метастабильной воды, рассчитанная на основе двухуровневой термодинамической модели.	187
5.6. Расчет аномалий термодинамических свойств переохлажденной воды. Сравнение с экспериментальными данными при <i>P</i> =1 атм.	190
5.7. Анализ влияния давления на аномальные свойства воды на основе двухуровневой термодинамической модели. Сравнение расчетных и экспериментальных данных по изотермической сжимаемости.	195

5.8. Анализ зависимости внутреннего параметра модели c от температуры и давления.	198
5.9. Сравнительные структурные исследования аморфных lda и hda образцов льда, и льда полученного скоростной закалкой воды при высоком давлении.	201
5.10. Обсуждение метастабильной фазовой $P-T$ -диаграммы воды и структурного состояния воды в нормальном и переохлажденном состояниях.	204
5.11. Выводы к Главе 5.	209

Глава 6 Нанокристаллизация и аморфизация Cu_2O при высоком давлении в результате химического распада

6.1. Введение.	211
6.2. Нанокристаллизация Cu_2O , протекающая при термобарических обработках вблизи кривой химического распада этого соединения.	217
6.3. Структурные фазовые переходы в Cu_2O при воздействии высокого давления при комнатной температуре.	224
6.4. Аморфизация Cu_2O вследствие химической деструкции при высоком давлении.	229
6.5. Обсуждение результатов.	234
6.6. Выводы к Главе 6.	238

Глава 7 Фазовые переходы и аморфизация редкоземельных молибдатов при высоком давлении. Эффект памяти стекла

7.1. Введение.	239
7.2. Аморфизация поликристаллических образцов семейства редкоземельных молибдатов при барической обработке и термическая область стабильности аморфного состояния.	243
7.3. Спектры возбуждения люминесценции и спектры люминесценции аморфной и кристаллических фаз молибдата европия.	246
7.4. Структурные превращения при отжиге аморфного молибдата	

европия.	252
7.5. Сравнительные исследования низкотемпературной теплоемкости аморфного и кристаллического молибдата европия.	255
7.6. “In situ” исследования фазовых превращений в редкоземельных молибдатах в камере с алмазными наковальнями.	261
7.7. Фазовый переход $\beta' \rightarrow \delta$ и структура δ -фазы высокого давления.	264
7.8. Аморфизация монокристаллических образцов редкоземельных молибдатов.	267
7.9. «Эффект памяти стекла».	277
7.10. «Белый люминофор» на основе редкоземельных молибдатов.	281
7.11. Обсуждение результатов.	287
7.12. Выводы к Главе 7.	296
Заключение	298
Благодарности	303
Литература	304

Введение

Изучение физико-химических свойств твердых тел и жидкостей при воздействии на них высокого давления является, по существу, единственным экспериментальным способом определить зависимость этих свойств от межатомного расстояния, что очень важно для понимания природы изучаемых свойств и для проверки адекватности теоретических моделей, предлагаемых для их описания. Другое важное направление исследований – это поиск и изучение индуцированных давлением фазовых превращений. Ни один другой способ воздействия не приводит к получению такого большого числа новых фаз, как использование высоких давлений. Очень часто фазовое превращение радикально изменяет свойства вещества, что представляет значительный интерес как для фундаментальной науки, так и для практических приложений, особенно в случаях, когда новая фаза остается метастабильно устойчивой после снятия давления (яркие примеры таких фаз – сверхтвердые алмаз и кубический нитрид бора).

Основоположником исследования фазовых превращений и фазовых равновесий, бесспорно, является Перси Уильямс Бриджмен, удостоенный Нобелевской премии за работы по высоким давлениям. Созданная им аппаратура позволила проводить исследования в широком барическом диапазоне (до ~ 100 кбар) и умеренных температурах (от комнатной до $\sim 500^\circ\text{C}$). Бриджменом и его последователями к началу 80х годов прошлого века были изучены несколько сотен кристаллических соединений. Установлено, что многие кристаллы под действием высокого давления претерпевают полиморфный переход в упорядоченную кристаллическую структуру с более плотной упаковкой атомов. Эта закономерность соответствовала принципу Ле-Шателье, согласно которому при изотермическом сжатии вещество стремится уменьшить внешнее воздействие, т.е. с ростом давления P объем любого вещества должен только падать, в том числе, и при фазовом переходе. Считалось, что именно

упорядоченная структура является наиболее плотной, и именно это наблюдалось для простых металлов и сплавов на их основе. Однако детальных экспериментальных исследований по воздействию давления на уже созданный беспорядок в кристаллической структуре или возникновение беспорядка под действием давления до начала 80-х годов практически не проводилось.

Интерес к одной из таких задач возник после синтеза ряда диэлектрических соединений, в которых при некоторой температуре при атмосферном давлении происходит необычный фазовый переход, связанный с разупорядочением в одной из ионных подрешеток и приводящий к большим значениям проводимости, обусловленной высокой подвижностью разупорядоченных ионов. Величина удельной ионной проводимости таких соединений, как правило, составляет $\sim 10^{-4} \div 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ [1-5], что типично для ионной проводимости расплавов или сильных жидких электролитов. Возникающее разупорядочение имеет динамический характер, когда время жизни одной структурной конфигурации (положение подвижных ионов в определенных структурных позициях) становится порядка нескольких десятков наносекунд, что обуславливает высокую диффузионную подвижность ионов в кристаллическом остове, составленном из других типов атомов рассматриваемого соединения. В научной литературе эти материалы получили название «суперионных» соединений. Наряду с фундаментальным интересом к исследованию таких необычных неупорядоченных систем, эти материалы нашли широкое практическое применение в качестве различных электрохимических устройств – таких, как топливные элементы, сенсоры, электрохимические реакторы, ионные насосы и т.д. [3-5].

В 80-90е годы прошлого столетия в ИК РАН (бывший ИК АН СССР) была открыта большая группа кристаллов семейств гидросульфатов и гидроселенатов, которые при умеренных температурах (30–170⁰С) переходят в состояние с высокой протонной (суперпротонной) проводимостью [6-9]. Несмотря на различия химического состава, наличие фаз с высокой

протонной проводимостью во всех этих кристаллах обусловлено одной причиной – возникновением динамически разупорядоченной сетки водородных связей, что приводит к позиционному беспорядку в протонной подсистеме и ориентационному беспорядку сульфатных SO_4^{2-} или селенатных SeO_4^{2-} тетраэдрических групп [10-15]. Беспорядок в сетке водородных связей можно рассматривать как квазижидкую систему, подобную наблюдаемой у воды. Возникал вопрос: *как давление будет воздействовать на эти фазы и на характер протонного транспорта?*

Надо заметить, что до начала наших исследований изучением физических свойств суперионных кристаллов вообще и суперпротонных кристаллов в частности при высоком давлении практически не занимались. Из общих соображений можно было ожидать, что уменьшение межатомных расстояний с ростом давления будет сужать термическую область устойчивости суперпротонного состояния и понижать величину протонной проводимости. Однако, как показали наши исследования, ситуация оказалась не такой однозначной: воздействие давления приводит к появлению разнообразных динамически разупорядоченных фаз, причем с ростом давления проводимость может как повышаться, так и понижаться.

Наряду с исследованиями динамического беспорядка, примерно в то же время возник настоящий бум по изучению статического беспорядка в твердых телах, индуцированного воздействием давления. В 80-90 годы уже был накоплен обширный экспериментальный материал по процессам стеклования, когда вещество при охлаждении из жидкой фазы приобретает механические свойства твердого тела, оставаясь по структурным характеристикам аналогом жидкости. Температура, отвечающая области резкого изменения свойств системы при таком переходе, определяется как температура стеклования T_g . Было показано, что при переходе через точку стеклования резко возрастают времена структурной релаксации, так что, на некотором удалении от T_g времена релаксации становятся существенно больше длительности эксперимента, и стекло может быть рассмотрено как

одна из замороженных (статических) атомных конфигураций жидкости. Оказалось, что такой статический беспорядок (аморфное состояние) в твердом теле может быть получен путем прямого воздействия давления на кристаллическое соединение при температуре ниже T_g .

«Триггером» повышенного интереса к процессам твердофазной аморфизации послужило открытие в 1984 году аморфного льда высокой плотности, который получался воздействием давления на обычный гексагональный лед при температуре жидкого азота (77 К) [16,17]. Детальные исследования показали, что в процессе нагрева при атмосферном давлении аморфный лед высокой плотности (*hda*) переходит в менее плотную неупорядоченную фазу (*lda*), которая по многим физическим характеристикам идентична аморфному состоянию льда, получаемого сверхбыстрой закалкой капелек воды, т.е., водяному стеклу [18-21]. Одной из первых моделей, объясняющей аморфизацию льда под давлением, была модель «холодного плавления» [16,17,21]. Модель предполагала потерю термодинамической устойчивости кристаллической фазы льда в результате пересечения кривой плавления гексагонального льда, экстраполированной в область высоких давлений. На основании этой модели было сделано предположение, что структура воды при высоких давлениях подобна структуре *hda* льда, что нашло подтверждение в структурных исследованиях при высоком давлении [22,23]. Идея структурного подобия между аморфными и жидкими состояниями получила дальнейшее развитие в молекулярно-динамических расчетах [24-30] и в наших работах [31-33]. Нам впервые удалось аналитически рассчитать линию равновесия *lda-hda*, показать, что она кончается в критической точке (вторая критическая точка воды) и объяснить наблюдаемые аномалии переохлажденной воды как закритические аномалии.

Громадный всплеск интереса к твердофазной аморфизации под давлением выявил широкий диапазон веществ, начиная от элементов и кончая многоатомными молекулярными соединениями, которые становятся

аморфными при воздействии давления. Предлагались различные модели для описания этого явления [34,35]. Одной из таких моделей была предложенная нами и впоследствии Аурора (Auroga) [36] модель «холодной деструкции» (химического распада). Эта модель предполагает, что при воздействии давления ниже точки стеклования на соединение, склонное к химическому распаду, могут возникнуть такие T – P условия, что веществу станет термодинамически выгоднее "развалиться" на отдельные химические компоненты без последующей их кристаллизации. Образно говоря, возникающее аморфное состояние можно представить как статически разупорядоченную смесь отдельных компонент исходного вещества. Существование такого химического сценария аморфизации было нами впервые экспериментально продемонстрировано на примере Cu_2O .

Среди многочисленных экспериментальных работ, в которых авторы демонстрировали лишь сам факт аморфизации того или иного материала, используя для этих целей спектроскопические либо дифракционные методы, следует выделить цикл исследований, посвященных изучению процесса аморфизации монокристаллического AlPO_4 [37-39]. В 1992 году Кругер и Джеанлоц (Kruger, Jeanloz) обнаружили необычное явление, заключающееся в возврате монокристаллического образца, переведенного высоким давлением в аморфную фазу, в монокристаллическое состояние с исходной кристаллографической ориентацией при последующем сбросе давления.

Такой своеобразный твердофазный рост монокристалла из неупорядоченной матрицы был назван "эффектом памяти стекла". Возникновение монокристаллического состояния предполагает наличие затравок или элементов памяти об исходном ориентационном состоянии образца. Существование этих остаточных недеформированных микрообластей (меток памяти) было предположено в работе [40], однако экспериментально таких меток памяти в аморфном AlPO_4 обнаружено не было. Эта задача впервые была решена нами на примере соединения $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_4$, где роль элементов памяти сыграли нанокристаллические

домены, расположенные в аморфной матрице и имеющие скоррелированную взаимную ориентацию [41].

0.1 Цели работы

1. Определение областей термической стабильности суперпротонного состояния и построение фазовых P - T -диаграмм кристаллов семейства гидросульфатов и гидроселенатов с трехмерной и квазидвумерной динамически разупорядоченными сетками водородных связей.
2. Выяснение характера анизотропии и особенностей ионного транспорта в суперпротонной фазе на примере кристалла CsHSO_4 . Исследование транспортных свойств суперпротонных и низкопроводящих фаз кристаллов семейств гидросульфатов и гидроселенатов при высоких давлениях.
3. Получение образцов льда высокого давления VIII, сохранение их в метастабильном состоянии и исследование фазовых превращений при отогреве этой фазы льда при атмосферном давлении. Проведение сравнительных исследований колебательных спектров различных кристаллических фаз льда и аморфного льда высокой плотности. Заковки образцов льда и воды при высоком давлении с последующим нейтронографическим исследованием их структуры при атмосферном давлении.
4. Построение термодинамической модели для описания метастабильной фазовой P - T -диаграммы неупорядоченного состояния H_2O . Расчет линии метастабильного фазового равновесия между аморфными фазами lda и hda и определение линий потери устойчивости (спинодалей) каждой из этих фаз.
5. Выяснение особенностей поведения вещества при высоком давлении, по мере приближения к его линии распада (предраспадная область) и в

области распада на примере Cu_2O . Изучение фазовых превращений Cu_2O в процессе нагрева при сверхвысоком давлении.

6. Исследования “in situ” при высоком давлении и методом термобарических обработок процессов аморфизации поликристаллических образцов соединений семейства редкоземельных молибдатов. Определение температурных областей метастабильной устойчивости аморфных состояний и особенностей кристаллизации при нагреве аморфной фазы при атмосферном давлении. Проведение сравнительных исследований низкотемпературных зависимостей теплоемкости кристаллического и аморфного молибдата европия.
7. Спектральные и рентгеноструктурные исследования исходно монокристаллических образцов молибдата европия, аморфизованных при высоких давлениях. Изучение процесса кристаллизации полученных аморфных образцов методами рентгеновской дифракции и электронной микроскопии. Поиск меток памяти, ответственных за «эффект памяти стекла» в молибдате европия.

0.2 Актуальность работы

Все, что нас окружает, в той или иной степени связано с процессами типа порядок–беспорядок или обратными им процессами рождения порядка из хаоса. Беспорядок в любой системе по отношению к характерным временам наблюдения за ней может носить либо динамический, либо статический характер. В первом случае, характерные времена изменения внутренней структуры беспорядка меньше или сравнимы со временем наблюдения, а во втором значительно превосходят их. Наиболее известными примерами динамического беспорядка являются жидкое и газообразное состояния вещества, а примером статического беспорядка – стекло. Однако оказалось, что в природе могут реализовываться также и «смешанные» состояния, когда, например, в твердом теле одна (или несколько) подрешеток имеет

квазижидкое состояние, однако остается упорядоченный каркас, создаваемый подрешетками других типов атомов и обеспечивающий механическую прочность и твердость, типичные для кристаллического состояния. *Насколько устойчиво такое состояние вещества при воздействии на него давления? Как меняются с давлением его основные физические характеристики? Существует ли общие черты фазовых P-T-диаграмм для соединений из одной той же химической группы?* Поиск ответов на эти и другие вопросы важны и актуальны для понимания физических закономерностей и явлений при возникновении динамического беспорядка. В данной диссертационной работе изучение воздействия давления на динамический беспорядок экспериментально проводилось для большой группы суперпротонных проводников, в которых реализуются фазы с динамически разупорядоченной сеткой водородных связей.

Сама система водородных связей может из динамического беспорядка переходить в статический, что было, в частности, продемонстрировано на примере воды при ее закалке со сверхвысокими скоростями охлаждения. Однако различные исследования однозначно указывали, что структура получаемого при такой закалке аморфного льда существенно отличается от структуры воды при нормальных условиях, т.е. статический беспорядок аморфного льда не является какой-либо замороженной конфигурацией динамического беспорядка в воде. Об этом же свидетельствовали и данные термодинамического анализа [42-44].

Важную информацию о причинах такого необычного поведения неупорядоченного состояния H_2O дали низкотемпературные исследования фазовых превращений во льде при высоком давлении. Найденная в этих исследованиях более плотная фаза аморфного льда не только расширила представления ученых о различных формах льда в природе, но и позволила понять причины аномальных свойств воды в ее переохлажденном состоянии при атмосферном давлении. Другая важная роль использования давления как инструмента в изучении процессов беспорядка относится к вопросам

химической устойчивости соединений. Обычно считается, что процессы химического распада управляются температурным фактором. Оказалось, что химический распад может идти под давлением даже при тех температурах, где он кинетически заторможен. Это явление нами было изучено на модельном объекте Cu_2O . Представляется, что химический распад под давлением может играть важную роль в геологических процессах и, в частности, в ряде случаев быть существенным фактором в реализации механизмов землетрясений.

Таким образом, проведенные нами исследования на выбранных объектах не только интересны с точки зрения процессов беспорядка в твердых телах и особенностей поведения различных физических свойств при высоких давлениях, но и важны для ряда смежных дисциплин, таких, как биофизика, геофизика и материаловедение. Это определяет актуальность и значимость проведенных нами исследований.

0.3 Научная новизна работы

В результате проведенных экспериментальных исследований был обнаружен ряд новых, не наблюдавшихся ранее явлений и процессов:

- Впервые установлено, что давление может индуцировать состояния с высокой ионной (в нашем случае протонной) проводимостью. Найдено, что на фазовой P - T -диаграмме может реализовываться несколько фаз с высокой протонной проводимостью (полиморфизм суперпротонного состояния).
- Впервые исследовано влияние давления на суперпротонные переходы в соединениях с квазидвумерной протонной проводимостью. Для смешанных кристаллов $[(\text{NH}_4)_x\text{Rb}_{1-x}]_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ установлен скейлинговый характер эволюции фазовых P - T -диаграмм в области суперпротонных переходов при варьировании концентрации рубидия.

- Впервые экспериментально измерены величины активационных объемов процесса протонного транспорта в кристаллах семейства гидросульфатов и гидроселенатов как в суперпротонных, так и низкопроводящих фазах.
- Найдено, что проводимость и коэффициент самодиффузии в суперпротонной фазе кристалла CsHSO_4 являются изотропными величинами и характеризуются близкими к единице значениями корреляционных параметров.
- Установлено, что аморфный лед высокой плотности (*hda*) имеет самоклатратную структуру из двух взаимопроникающих сеток водородных связей, не связанных между собой водородными связями. Впервые показана возможность получения фазы *hda* путем отогрева при атмосферном давлении образцов льда высокого давления *VIII*, закаленных до температуры жидкого азота.
- Впервые предложена аналитическая модель, адекватно описывающая метастабильную фазовую *P-T*-диаграмму воды и аномальные свойства воды в области ее переохлажденного состояния. Впервые показано, что вода при нормальных условиях может быть рассмотрена как смесь *lda* и *hda* кластеров в примерном отношении 2:3.
- На примере соединения Cu_2O впервые экспериментально доказана возможность твердофазной аморфизации кристаллического вещества вследствие заторможенного химического распада при высоких давлениях.
- Показано, что у соединений семейства редкоземельных молибдатов наблюдается "эффект памяти стекла" – возврат аморфизованных под давлением монокристаллических образцов в исходное монокристаллическое состояние с исходной пространственной ориентацией после снятия давления и последующего отжига. Впервые показано, что в эффекте памяти стекла "метками памяти" об исходном

монокристаллическом состоянии образца являются нанокристаллические домены, сохраняющиеся в аморфной матрице.

0.4 Научная и практическая значимость результатов работы

Полученные экспериментальные результаты вносят значительный вклад в установление основных закономерностей возникновения беспорядка (хаоса) в твердых телах. Показано, что динамический беспорядок в ионной подрешетке может возникать при воздействии давления на те соединения, в которых он отсутствует при $P=1$ атм. Эти данные расходятся с общепринятыми представлениями о том, что давление, приводящее к уплотнению вещества, должно подавлять состояния с высокой ионной проводимостью, для реализации которых необходимо наличие "открытой" структуры кристалла. Установленное в работе подобие фазовых P - T -диаграмм кристаллов, принадлежащих к одной химической группе, позволяет проводить целенаправленный синтез соединений с требуемыми характеристиками протонного транспорта при атмосферном давлении.

Проведенные исследования процесса твердофазной аморфизации льда и сделанные выводы о структуре аморфного льда высокой плотности использованы нами для создания термодинамической модели, описывающей поведение воды в метастабильной области температур и давлений. Данная модель связывает воедино явление полиаморфизма льда и аномалии физических свойств переохлажденной воды и позволяет понять особенности ее структурного состояния при нормальных условиях.

Обнаруженные и изученные на примере Cu_2O процессы нанокристаллизации и аморфизации важны для понимания поведения многокомпонентных соединений, склонных к химическому распаду, при воздействии на них высокого давления. Полученные результаты могут быть применены для количественного анализа областей химической стабильности

соединений на основе силикатов, карбонатов, манганитов и ряда других веществ, составляющих основу земной коры и верхних слоев мантии.

Исследования процесса аморфизации изоструктурных соединений семейства редкоземельных молибдатов позволили ответить на вопрос о физических причинах такого необычного явления, как "эффект памяти стекла".

0.5 Основные результаты, выносимые на защиту

1. Экспериментальные данные по исследованию влияния давления на фазовые переходы в суперпротонных проводниках с трехмерной и квазидвумерной динамически разупорядоченными сетками водородных связей. Фазовые P - T -диаграммы ряда суперпротонных проводников.
2. Определение характера анизотропии и корреляций протонного транспорта. Результаты по влиянию давления на протонную проводимость суперпротонных и низкопроводящих фаз кристаллов семейств гидросульфатов и гидроселенатов.
3. Нейтронографические и нейтронспектроскопические исследования различных метастабильных фаз льда.
4. Аналитическая модель для расчета метастабильной фазовой P - T -диаграммы неупорядоченных льдов и расчет температурных зависимостей термодинамических свойств переохлажденной воды при атмосферном давлении.
5. Исследования процессов аморфизации при высоком давлении в соединениях, склонных к химическому распаду. Определение особенностей структурных изменений вещества в области распада и предраспада при варьировании температуры и давления.
6. Изучение процесса аморфизации изоструктурных кристаллов семейства редкоземельных молибдатов. Определение физических

характеристик аморфных состояний этих соединений при атмосферном давлении.

7. Результаты структурных и спектроскопических исследований аморфных состояний, полученных воздействием высокого давления на исходно монокристаллические образцы кристаллов семейства редкоземельных молибдатов.
8. Выявление "меток памяти", ответственных за "эффект памяти стекла" в соединениях семейства редкоземельных молибдатов.

0.6 Достоверность и обоснованность полученных результатов

Достоверность полученных данных в большинстве случаев подтверждена в опубликованных работах других авторов и хорошим уровнем цитирования публикаций диссертанта (индекс Хирша 14). Все представленные в работе результаты опубликованы в российских и зарубежных реферируемых журналах. Обоснованность сделанных выводов подтверждается воспроизводимостью проведенных экспериментальных исследований и их согласием с современными теоретическими представлениями о фазовых переходах типа порядок-беспорядок и о воздействии высокого давления на эти переходы.

0.7 Личный вклад автора

Автором были выполнены все, описанные в диссертации, исследования при высоких давлениях. Он разработал метод импедансных измерений под давлением, разборную камеру для получения аморфного льда высокой плотности, провел калориметрические и дилатометрические измерения и модифицировал используемые в ИФТТ РАН установки высокого давления под поставленные задачи. В спектроскопических и структурных исследованиях автору принадлежит постановка задачи, выбор объектов,

подготовка образцов и участие в анализе экспериментальных результатов. Автору принадлежит решающий вклад в написание статей, вошедших в данную диссертационную работу, и представление докладов на международных и отечественных конференциях, перечисленных ниже.

0.8 Апробация работы

Основные результаты работы докладывались на конференциях:

IX Всесоюзной конференции по физической химии и электрохимии ионных расплавов и твердых электролитов, 20-22 октября 1987г., Свердловск, СССР; High Pressure Science and Technology, XI AIRAPT International Conference 12-17 July 1987, Kiev, USSR; 2nd International Symposium on System with Fast Ionic Transport, 11-15 April, 1988г., Smolenice, Czechoslovakia; XXIX EHPRG Conference "Physics of materials under high pressure", 21-25 October 1991, Thessaloniki, Greece; The international seminar on superprotonic conductors (ISSPC), 7-11 September 1992, Dubna, Russia; Solid State Protonic Conductors VII, 29.08-10.9 1994, Schwabisch Gmund, Germany; 3rd Euroconference on Solid State Ionics, 15-22 September 1996, Teulada (Sardinia), Italy; Solid State Protonic Conductors VIII, 18-23 August 1996, Gol, Norway; XXXVI EHPRG Meeting on Molecular and Low Dimensional Systems under Pressure, 7-11 September 1998, Catania, Italy; II Национальная конференция по применению Рентгеновского, Синхротонного излучений, Нейтронов и Электронов для исследования материалов (РСНЭ-99), 23-27 мая 1999г, Москва, Россия; 12th International Conference on Solid State Ionics, 06-12 July 1999, Thessaloniki, Greece; XII Российская конференция "Фазовые превращения при высоких давлениях", 13-15 июня 2000, Черноголовка, Россия; 10th conference on Solid State Protonic Conductors, 24-28 September 2000, Montpellier, France; VIII International Conference on Inorganic Scintillators and their Use in Scientific and Industrial Applications (SCINT 2005), 19-23 September 2005, Alushta, Ukraine; 11th EuroConference on the Science and Technology of Ionics, 09 -15 September 2007,

Batz-sur-Mer, France; 11-й Международный симпозиум «Упорядочение в Минералах и Сплавах», 10-15 сентября 2008г., Ростов-на Дону, Россия; XIX Конференция по Фундаментальной Атомной Спектроскопии 22-29 июня 2009г., Архангельск-Соловецкие острова, Россия; 12-й Международный симпозиум ОМА-2009 “Упорядочение в металлах и сплавах”, 10-16 сентября, 2009г., г.Ростов-на-Дону, Россия; 26th European crystallography meeting (ECM26), 29.08-02.10 2010, Darmstadt, Germany; VIII Национальная конференция «Рентгеновское Синхротонное излучение. Нейтроны и Электроны для исследования наносистем и материалов. Нано-Био-Инфо-Когнитивные технологии». (РСНЭ-НБИК 2011), 14-18 ноября 2011г., Москва, Россия; XXII Congress and General Assembly International Union of Crystallography, 22-30 August 2011, Madrid, Spain; 10th International Symposium on Ceramic Materials and Components for Energy and Environmental Applications, 20-23 May 2012, Dresden, Germany.

0.9 Структура и объём диссертации

Диссертация содержит введение, 7 глав, выводы и список библиографии (249 ссылок). Материал изложен на 327 страницах и сопровождается 107 рисунками и 4 таблицами. В каждой главе своя нумерация рисунков, формул и таблиц.

0.10 Краткое содержание диссертации

Во Введении даётся общая характеристика работы, сформулированы задачи работы, обоснована актуальность исследований, описана новизна полученных результатов и приводится информация об апробации основных результатов работы. По данной диссертационной работе опубликовано 39 статей в отечественных и зарубежных реферируемых научных журналах и

получено одно авторское свидетельство. Список публикаций представлен в конце автореферата.

Глава 1 посвящена рассмотрению использованных автором экспериментальных методов и установок. Дается описание гидростатических камер высокого давления конусного типа для ДТА измерений и измерений ионной проводимости, квазигидростатических камер типа "тороид" для проведения термобарических закалок образцов льда, закиси меди и редкоземельных молибдатов. Описана установка для проведения пьезометрических измерений суперпротонных проводников, разборная камера для получения аморфного льда высокой плотности и камеры с алмазными наковальнями для проведения под давлением "in situ" структурных исследований.

Приводится описание ряда методов и установок, используемых при изучении физических характеристик стабильных и метастабильных (полученных закалкой после термобарических воздействий) образцов при атмосферном давлении. Это:

- импедансные исследования диэлектрических материалов (данный метод также использовался при высоких давлениях);
- калориметрические (DSC) и дилатометрические методы;
- рентгеноструктурные методы;
- метод электронной микроскопии;
- методы дифракции и неупругого рассеяния нейтронов;
- оптическая спектроскопия.

Для каждой из методик кратко дается описание образцов, на которых проводились измерения.

В главе 2 излагаются результаты исследований по воздействию давления на фазовые переходы в суперпротонных кристаллах типа $MeHAO_4$, где $Me = Cs, NH_4, Rb$; $A = S, Se$. В начале главы дается литературный обзор по истории открытия и основным этапам изучения суперпротонных фаз этих соединений. Исходным объектом наших исследований был, ставший в

настоящее время уже классическим, кристалл CsHSO_4 . В этом кристалле был впервые для соединений данного семейства обнаружен фазовый переход в состояние с суперпротонной проводимостью. Переход сопровождается скачкообразным возрастанием проводимости на 3-4 порядка и большим изменением энтропии $\sim R \ln 4$, указывающим на значительное структурное разупорядочение. Структурные, спектроскопические и ПМР измерения свидетельствуют, что при этом переходе возникает динамически разупорядоченная трехмерная сетка водородных связей.

Проведенные нами исследования показали, что с ростом давления температура суперпротонного перехода в кристалле CsHSO_4 повышается незначительно – всего на ~ 5 градусов при давлении 1 ГПа. Это противоречило расчетам на основании уравнения Клапейрона-Клаузиуса, которые давали начальный наклон данной линии $\sim 20 \div 30$ К/ГПа. Для разрешения возникшего противоречия были проведены пьезометрические исследования, которые показали, что при малых $P \leq 0,2$ ГПа сжимаемость суперпротонной фазы I значительно превосходит сжимаемость низкопроводящей фазы II, предшествующей суперпротонному фазовому переходу. При больших давлениях $P > 0,4$ ГПа сжимаемости этих фаз уже слабо отличались друг от друга. В результате скачок объема $\Delta V_{\text{II-I}}(P)$ при переходе быстро уменьшался по величине с ростом давления. Так как скачок энтропии $\Delta S_{\text{II-I}}$ для суперпротонного перехода определяется, главным образом, конфигурационной частью, не зависящей от давления, то величина начального наклона $dT_{\text{II-I}}/dP$ быстро уменьшалась с давлением при малых P , не давая значительного роста температуры суперпротонного перехода во всей области стабильности фазы II.

При давлениях выше 1.1 ГПа на фазовой P - T -диаграмме кристалла CsHSO_4 реализуются четыре новые фазы *IV*, *V*, *VI* и *VII*, две из которых, фазы *VI* и *VII*, оказались суперпротонными. Проводимость в этих фазах имела величину $\sim 10^{-4} - 10^{-3}$ Ом $^{-1}$ см $^{-1}$ и характеризовалась несколько большими значениями энтальпии активации, чем в исходной суперпротонной фазе I.

Если температура суперпротонного перехода $II-I$ слабо менялась с давлением при $P \leq 1$ ГПа, то температура плавления $T_{пл}$ в этой области давлений возрастала весьма быстро, и при малых давлениях наклон линии $T_{пл}(P)$ составил $dT_{пл}/dP \sim 250$ К/ГПа. Этот факт был использован нами для поиска суперпротонных фаз в других соединениях данного семейства кристаллов.

Кристаллы NH_4HSO_4 и $RbHSO_4$ не обладают суперпротонными фазами при атмосферном давлении. Однако анализ литературных данных свидетельствовал, что в селенатных аналогах с уменьшением катионного радиуса $Cs \rightarrow NH_4 \rightarrow Rb$ температура суперпротонного фазового перехода T_{sp} увеличивается в последовательности $400\text{К} (123^{\circ}\text{C}) \rightarrow 417\text{К} (144^{\circ}\text{C}) \rightarrow 446\text{К} (173^{\circ}\text{C})$. Было выдвинуто предположение, что в NH_4HSO_4 и $RbHSO_4$ при атмосферном давлении виртуально $T_{sp} > T_{пл}$, и приложение давления может привести к стабилизации суперпротонной фазы, учитывая сильные различия в изменениях T_{sp} и $T_{пл}$ под давлением для кристалла $CsHSO_4$. Проведенные нами экспериментальные исследования полностью подтвердили данное предположение. Было установлено, что небольшие по величине давления $\sim 0,3 \div 0,4$ ГПа действительно индуцируют в NH_4HSO_4 и $RbHSO_4$ высокопроводящее состояние, которое по многим своим физическим параметрам идентично суперпротонным фазам кристаллов $MeHAO_4$, реализующимся при атмосферном давлении.

В конце этой главы проанализировано влияние давления на температуру суперпротонного перехода во всех соединениях типа $MeHAO_4$ (где $Me = Cs, NH_4, Rb$; $A = S, Se$). Завершают главу выводы.

В главе 3 приведены экспериментальные результаты по исследованию более сложных по химическому составу суперпротонных кристаллов семейства гидросульфатов и гидроселенатов с общей формулой $Me_3N(AO_4)_2$ (где $Me = Cs, NH_4, Rb$; $A = S, Se$). По сравнению с более простыми (в смысле химического состава) соединениями типа $MeHAO_4$, кристаллы этой группы имеют следующие особенности:

- большинство кристаллов структурно изоморфны как в низковольтных (пространственная группа $C2/c$), так и в суперпротонных фазах (пространственная группа $R\bar{3}m$);
- протонная проводимость в низковольтных и суперпротонных фазах проявляет квазидвумерный характер, что обусловлено послойным расположением сетки водородных связей;
- в большинстве кристаллов этой группы фазовый переход в суперпротонное состояние близок к фазовому переходу II-го рода, что проявляется в аномальном изменении проводимости в широком температурном интервале в окрестности перехода;
- скачок объема при суперпротонном переходе имеет отрицательный знак, свидетельствующий о том, что разупорядоченная фаза является более плотной;
- в соответствии с кристаллической симметрией, протоны разупорядочены по трем структурно-эквивалентным позициям, что приводит к энтропии перехода, близкой к $R\ln 3$.

Исходным объектом нашего изучения был кристалл $Rb_3H(SeO_4)_2$, который наиболее интенсивно исследовался и исследуется по сравнению с остальными кристаллами этого семейства. В кристалле $Rb_3H(SeO_4)_2$ в общую для всех соединений $Me_3H(AO_4)_2$ последовательность равновесных фаз $C2/c$ (фаза III) и $R\bar{3}m$ (фаза II) вклинивается промежуточная фаза $C2/m$ (фаза III'), область существования которой составляет всего $\sim 3^\circ$. Узкая область существования промежуточной фазы не позволила нам надежно определить положение линий III-III' и III'-II на фазовой P - T -диаграмме. В соответствии со знаком скачка объема, температура суперпротонного фазового перехода понижалась с давлением, причем экспериментально найденное значение наклона линии равновесия III-II, усредненной по этим двум переходам, в пределах ошибки согласовалась с величиной, рассчитанной из уравнения Клапейрона-Клаузиуса. Давление $P \geq 1.22$ ГПа индуцирует на фазовой P - T -

диаграмме новую, более плотную фазу *IV*, что приводит к росту температуры суперпротонного перехода в этой области давлений.

В главе 3 также представлены данные по фазовым *P-T*-диаграммам суперпротонных проводников смешанного типа $[(\text{NH}_4)_x\text{Rb}_{1-x}]_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ со значениями $x=1, 0.8, 0.5, 0.2$ и 0 .

Фазовые *P-T*-диаграммы всех этих соединений, за исключением кристалла $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ ($x=0$), оказались топологически полностью подобными между собой. При давлениях от 0.75 до 1 ГПа (в зависимости от концентрации x) на всех диаграммах имеется одна, близкая к прямой, линия фазового равновесия $C2/c \leftrightarrow R\bar{3}m$ с отрицательным наклоном dT/dP , который монотонно возрастает по абсолютной величине с уменьшением концентрации аммониевой группы x . Давления $P > 0.75$ -1 ГПа индуцируют новую низкотемпературную фазу *HP* фазу (фазу высокого давления), и на всех фазовых *P-T*-диаграммах реализуются точки, отвечающие тройному равновесию $C2/c - R\bar{3}m - HP$ фаза. Линии фазового равновесия HP фаза $\leftrightarrow R\bar{3}m$ имеют положительный наклон и являются существенно нелинейными функциями давления.

В кристалле $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ ($x=0$) тригональная суперпротонная фаза $R\bar{3}m$ реализуется при давлениях $P > 0.14$ ГПа. В этой области давлений фазовая *P-T*-диаграмма данного кристалла подобна фазовым диаграммам смешанных соединений. Сравнительный анализ этих диаграмм выявил скейлинговый характер изменения положения линии суперпротонных фазовых переходов $C2/c - R\bar{3}m$, что обусловлено близостью изменения энтропии при этом переходе и линейной зависимостью удельного объема от концентрации x (закон Вегарда). На основании проведенных исследований была построена обобщающая фазовая *P-T*-диаграмма кристаллов группы $\text{Me}_3\text{H}(\text{AO}_4)_2$ в области суперпротонных фазовых переходов.

В конце главы сформулированы основные выводы.

В главе 4 представлены экспериментальные данные по изучению протонного транспорта в кристалле CsHSO_4 и влиянию давления на

протонную проводимость в соединениях типа MeHAO_4 и $\text{Me}_3\text{H}(\text{AO}_4)_2$. В начале главы кратко обсуждаются результаты исследований и микромеханизм протонного транспорта в CsHSO_4 , а также современные теоретические представления об ионном транспорте и воздействии на него давления.

Найдено, что протонная проводимость кристалла CsHSO_4 существенно анизотропна при атмосферном давлении в низкопроводящей фазе III. Характер анизотропии согласуется с ориентацией цепочек водородных связей в этой фазе. В другой низкопроводящей фазе II, которая при повышении температуры предшествует суперпротонной фазе I, проводимость проявляет меньшую анизотропию, чем в фазе III, однако и здесь прослеживается зависимость характера анизотропии от направления цепочек водородных связей.

В суперпротонной фазе I проводимость оказалась изотропной в пределах экспериментальной ошибки, что согласуется с образованием трехмерной динамически разупорядоченной сетки водородных связей в этой фазе. Вопрос о возможных корреляциях протонного транспорта в суперпротонной фазе был изучен нами на основании сравнительного анализа коэффициента самодиффузии протонов D_{NMR} , непосредственно измеренного методом ядерного магнитного резонанса, и коэффициента диффузии D_σ , рассчитанного с помощью соотношения Нернста–Эйнштейна из экспериментальных данных по протонной проводимости. Из литературных данных для других ионных проводников хорошо известно, что как процесс ионной самодиффузии, так и процесс ионной проводимости могут сопровождаться корреляционными эффектами. Полученные нами данные позволили однозначно заключить, что процесс протонного транспорта в суперпротонной фазе не сопровождается какими-либо заметными корреляционными эффектами, т.е., протоны мигрируют независимым образом как при наличии электрического поля, так и в его отсутствии

Анализ влияния давления на протонную проводимость основывался на величинах активационного объема, которые определялись из экспериментально измеренной барической зависимости проводимости σ в соответствии с выражением:

$$V_a = -T \left(\frac{\partial \ln \sigma}{\partial P} \right)_T \quad (1)$$

В суперпротонных фазах кристаллов MeHAO_4 активационный объем V_a имел положительные значения и составлял $\sim 1 \div 2 \text{ см}^3/\text{моль}$ в зависимости от химического состава исследуемого кристалла. Для соединений с квазидвумерной сеткой водородных связей (кристаллы типа $\text{Me}_3\text{H}(\text{AO}_4)_2$) активационный объем в суперпротонных фазах оказался отрицательным и, в отличие от энергии активации, практически не зависел от направления. Напротив, в низкопроводящих фазах кристаллов MeHAO_4 и $\text{Me}_3\text{H}(\text{AO}_4)_2$ величина V_a обнаруживала сильную анизотропию, причем для различных направлений в кристалле значения V_a могли отличаться не только по величине, но и по знаку. На основании анализа полученных данных сделано предположение, что знак и величина активационного объема определяются конкуренцией двух вкладов: это энергия разрыва водородной связи и величина потенциального барьера между двумя минимумами на водородной связи.

В главе 4 представлены результаты найденной нами эмпирической зависимости между логарифмом предэкспоненциального множителя и энергией активации в законе Аррениуса для протонной проводимости низкопроводящих фаз кристаллов семейства MeHAO_4 , $\text{Me}_3\text{H}(\text{AO}_4)_2$ и MeH_2BO_4 (где $\text{Me} = \text{Cs}, \text{NH}_4, \text{Rb}$; $\text{A} = \text{S}, \text{Se}$; $\text{B} = \text{P}, \text{As}$). Зависимости такого типа носят название правила Мееэра-Нелдла или компенсационного закона. Показано, что обнаруженные корреляции обусловлены линейной взаимосвязью между энтропией и энергией активации процесса протонного транспорта, где роль коэффициента пропорциональности играет температура суперпротонного перехода. Близость температур суперпротонного перехода

для рассматриваемого класса протонных проводников и обуславливает наблюдаемую эмпирическую зависимость между параметрами, характеризующими протонную проводимость.

В конце главы сформулированы основные выводы.

В главе 5 представлены экспериментальные результаты и теоретические расчеты для фазовых переходов метастабильных модификаций льда при нормальном и высоких давлениях. В начале главы дан краткий обзор результатов исследования аморфных льдов и особенностей поведения воды в переохлажденном состоянии. Проведенные нами нейтронографические исследования в реальном масштабе времени показали, что при нагреве метастабильного льда *VIII* при $P=1$ атм. имеет место следующая последовательность фазовых превращений:

лед *VIII* ($\sim 130 \div 135$ K) \rightarrow смесь аморфных льдов низкой (*lda*) и высокой плотности (*hda*) ($\sim 150 \div 160$ K) \rightarrow кубический лед I_c (~ 235 K) \rightarrow гексагональный лед I_h

Сложный характер превращений метастабильного льда *VIII* подтверждается калориметрическими измерениями, которые явно демонстрируют зависимость характера аморфизации этой фазы льда от скорости нагрева.

Методом неупругого рассеяния нейтронов было найдено, что кристаллическим аналогом аморфного льда высокой плотности (*hda*) является лед высокого давления *VI*. Полученные нами данные о колебательном спектре *hda* льда показывают, что первый акустический пик *hda* льда находится при 9 мЭВ, что в пределах экспериментальной ошибки совпадает с положением первого пика акустической моды льда *VI*. Низкоэнергетическая отсечка либрационной зоны *hda* льда составляет ~ 52 мЭВ, что также в пределах экспериментальной ошибки совпадает с аналогичной отсечкой для льда *VI*. Эти данные позволяют заключить, что *hda* лед имеет самоклатратную структуру, представляющую собой две

взаимопроникающие сетки водородных связей, которые не связаны между собой водородными связями.

Для расчета метастабильной фазовой P - T -диаграммы неупорядоченной воды (имеюся в виду аморфные состояния), включая расчет линии равновесия $lda \Leftrightarrow hda$, а также линии потери устойчивости (спинодали) каждой из аморфных фаз и координат критической точки (вторая критическая точка воды), нами была предложена термодинамическая двухуровневая модель, основные положения которой следующие:

1. В конденсированном неупорядоченном состоянии (жидком и аморфном) существуют два типа кластеров, различающихся по атомной конфигурации, объему и энергии. Атомные конфигурации кластеров соответствуют структуре ближнего порядка lda и hda модификаций аморфного льда.
2. Разность энергий кластеров является линейной функцией степени возбуждения системы, т.е., концентрации кластеров с более высокой энергией.
3. Воду в неупорядоченном состоянии можно рассматривать как взаимный регулярный раствор этих кластеров, принимаемых за компоненты бинарной системы.
4. Выражение для термодинамического потенциала, следующее из модели, справедливо как для жидкого, так и для аморфного состояний.

Это выражение имеет вид:

$$G = G_1 \times (1 - c) + G_2 \times c + U \times c(1 - c) + RT \times [c \ln c + (1 - c) \ln(1 - c)] \quad (2)$$

где $G_1(T, P)$ и $G_2(T, P)$ – потенциалы Гиббса "чистых компонентов" lda и hda ; $(1-c)$ и c – объемные концентрации этих компонентов; U – энергия смешения. Конфигурационная энтропия смешения дается выражением $-R \times [c \ln c + (1-c) \ln(1-c)]$.

Концентрационно-зависимая часть термодинамического потенциала, на основе которой проводились все дальнейшие расчеты, имеет вид:

$$G(c) = G - G_1 = (\Delta E^0 - T\Delta S^0 + P\Delta V^0) \times c + U \times c(1 - c) +$$

$$+ RT \times [c \ln c + (1 - c) \ln(1 - c)] \quad (3)$$

Модель включает в себя только четыре численные константы, ΔE^0 , ΔS^0 , ΔV^0 и U , которые могут быть определены из экспериментальных данных.

Проведенные на основании данной модели расчеты метастабильной фазовой P - T -диаграммы неупорядоченной воды показали, что линия равновесия $lda \Leftrightarrow hda$ кончается в критической точке с координатами $T_{кр} = 230$ К и $P_{кр} = 0.0173$ ГПа (173 бар).

Наряду с расчетом метастабильной P - T -диаграммы воды, нами также были выполнены расчеты ряда термодинамических величин и проведено их сравнение с экспериментальными данными. Установлено, что имеется весьма хорошее количественное согласие между расчетом и экспериментом по температурным зависимостям аномальных вкладов удельного объема, теплоемкости, изотермической сжимаемости и коэффициента термического расширения воды в области ее переохлажденного состояния. Это позволило сделать вывод о том, что все аномальные свойства переохлажденной воды обусловлены существованием второй критической точки, закритической области и спинодалей. Установлено, что при температурах выше точки плавления ($T > 273$ К, $P = 1$ атм.) параметр $c(T)$ слабо зависит от температуры и по своей величине близок к 0.6. Таким образом, вода при нормальных условиях может быть рассмотрена как смесь lda и hda кластеров, находящихся в примерном отношении 2:3. Сравнение результатов нашего расчета температурной зависимости параметра $c(T)$ с экспериментальными данными, полученными на основе нейтронографических измерений, показало их хорошее количественное согласие. Хорошее качественное согласие имеется также и с данными ИК-спектроскопии.

Для изучения предсказываемых нашей моделью структурных изменений воды в области высоких давлений $P > 0,8-1,0$ ГПа была проведена закалка воды при $P = 1.28$ ГПа со скоростью ~ 10 К/сек до температуры ~ 90 К. Структура полученного образца (далее pq от “pressure quenched ice”) и

структуры образцов обеих аморфных модификаций льда (*lda* и *hda*) были исследованы нейтронографически при одних и тех же условиях.

Дифракционные картины у всех трех образцов оказались подобны друг другу при $Q > 5 \text{ \AA}^{-1}$. Это указывает на подобие молекулярно-структурных факторов, которые, в свою очередь, определяются внутримолекулярной структурой. При $Q < 5 \text{ \AA}^{-1}$ величины интенсивностей $I(Q)$ обусловлены, главным образом, межмолекулярной структурой. Сравнительный анализ показал, что форма пиков *pq* льда в этом диапазоне переданных импульсов, несмотря на их значительное уширение по сравнению с пиками типичной нейтронограммы микрокристаллического льда, больше соответствует нанокристаллическому (прототип лед *XII*), а не аморфному образцу. Причем, по своему характеру разупорядочения закаленный образец *pq* значительно более близок к аморфному *hda* льду, чем к менее плотной *lda* модификации. Этот факт согласуется со сделанным на основании нашей модели выводом о том, что структура воды при высоких давлениях соответствует структуре аморфного льда высокой плотности.

В конце главы сформулированы основные выводы.

В **6 главе** приведены экспериментальные данные по исследованию Cu_2O при высоких давлениях. В начале главы дается краткий обзор по структурным фазовым переходам в этом соединении при воздействии на него давления при комнатной температуре и по фазовой *P-T*-диаграмме, включающей в себя кинетические линии распада $\text{Cu}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CuO} + \text{Cu}$ и обратного синтеза $\text{CuO} + \text{Cu} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}$, а также рассчитанную линию равновесия реакции $\text{Cu}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CuO} + \text{Cu}$. Соединение Cu_2O было выбрано нами как модельный объект для выяснения особенностей поведения вещества по мере приближения к его линии распада (предраспадная область) и в области распада, где термодинамическая устойчивость соединения сильно понижена и можно ожидать особого поведения структуры.

Исследования структурных изменений закиси меди в предраспадной области проводили методом термобарической закалки. Образец

выдерживался при выбранных P - T -условиях в течение различных промежутков времени (от 20 минут до 3 суток). Затем температура понижалась до комнатной, и камера высокого давления разгружалась. Полученный компактный образец исследовался методами рентгеновской дифракции и электронной микроскопии.

Рентгеновские исследования показали, что после термобарических обработок вблизи линии распада все исследованные образцы оставались в исходной кубической фазе, однако происходило значительное уширение дифракционных рефлексов. Если полуширины наиболее интенсивных пиков на дифрактограмме исходного образца были порядка $2\theta = 0.1-0.2^\circ$, то после обработки они составили $1-1.5^\circ$. При одном и том же давлении с ростом температуры пики становились более широкими. Аналогичное влияние на характер изменения дифрактограмм оказывало повышение давления при фиксированной температуре.

Реальная структура образцов, прошедших термобарическую обработку, была исследована методом электронной микроскопии. На микрофотографиях были видны нанокристаллы размером 5-20 нм. Учитывая, что размер исходных кристаллитов составлял 5-10 мкм, можно было заключить, что в результате термобарической обработки размер кристаллитов существенно уменьшался, и образец становился в значительной степени нанокристаллическим.

Проведенные исследования однозначно свидетельствовали, что при пересечении рассчитанной линии равновесия химической реакции $\text{Cu}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CuO} + \text{Cu}$ соединение Cu_2O становится метастабильным. После пересечения линии равновесия химической реакции $\text{Cu}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CuO} + \text{Cu}$ и приближении к кинетической линии распада $\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{CuO} + \text{Cu}$ исходная фаза Cu_2O становится все менее и менее устойчивой, и появляется целая P - T -область, где это соединение переходит в нанокристаллическое состояние.

Исходя из полученных данных по термобарическим воздействиям, можно было ожидать образования аморфной фазы в непосредственной

близости от линии распада при определенных значениях T и P . Для проверки этого предположения нами были проведены структурные исследования на синхротроне ESRF (Франция, Гренобль) с использованием алмазных наковален, позволяющих осуществить внешний нагрев до $\sim 400^\circ\text{C}$. В качестве датчика давления использовалось золото, расположенное рядом с образцом.

При начальном повышении давления до 30 ГПа при комнатной температуре образец Cu_2O переходил в гексагональную фазу. Затем образец ступенчато нагревался на 20–30 градусов. Наиболее существенные изменения дифракционной картины наблюдались при 120°C – интенсивность кристаллических рефлексов начала резко падать, пики стали уширяться, и слева от наиболее интенсивного пика появилось широкое плечо, интенсивность которого быстро росла с температурой. При $T=140^\circ\text{C}$ кристаллические рефлексы гексагональной фазы полностью пропали, и дифрактограмма образца представляла собой два широких гало, отвечающих аморфному состоянию.

При температурах выше $240\text{--}260^\circ\text{C}$ второе гало расщепилось на два широких пика с близкими значениями интенсивностей. Кроме того, при этих условиях появился еще ряд слабых пиков, указывающих на начало процесса кристаллизации. Оценка из полуширины первого максимума давала при этих условиях характерный размер зерна ~ 7 нм, что типично для нанокристаллического состояния. При дальнейшем повышении температуры наблюдалось только количественное изменение дифрактограммы, а именно, уменьшение полуширины всех рефлексов и увеличение их интенсивности по отношению к рефлексам от золота (датчик давления). При $T=400^\circ\text{C}$ полуширина наблюдаемых рефлексов от образца стала сравнимой с полушириной рефлексов от золота, что свидетельствовало о завершении процесса кристаллизации. При охлаждении до комнатной температуры при этом давлении дифракционная картина принципиально не менялась за исключением сдвига всех рефлексов в сторону больших углов 2θ , связанных как с уменьшением температуры, так и с повышением давления из-за

уменьшения диаметра отверстия гaskety (давление при этом возросло до 33 ГПа).

Таким образом, при нагреве Cu_2O под давлением 30 ГПа нами была обнаружена следующая последовательность фазовых превращений:

гексагональная фаза $\rightarrow (140^\circ\text{C}) \rightarrow$ *аморфное состояние* $\rightarrow (260^\circ\text{C}) \rightarrow$ *нанокристаллическое состояние* $\text{CuO}+\text{Cu} \rightarrow (\sim 400^\circ\text{C}) \rightarrow$ *кристаллическая смесь* $\text{CuO}+\text{Cu}$.

Качественный анализ интенсивностей показал, что линии аморфной фазы близки по интенсивности к линиям образовавшихся конечных кристаллических фаз. Но две самые сильные линии гексагональной фазы, хотя и были близки к пикам аморфной фазы по положению, но отличались от них по интенсивности. Из этого был сделан вывод, что ближний порядок аморфной фазы отличается от структурного мотива гексагональной фазы. Распад Cu_2O происходил в аморфное состояние, близкое, с точки зрения ближнего порядка, к смеси конечных продуктов распада – кристаллических фаз CuO и Cu .

Результаты этого цикла исследований являются первым экспериментальным доказательством возможности твердофазной аморфизации при высоком давлении вследствие деструкции вещества.

В конце главы сформулированы основные выводы.

В **главе 7** представлены экспериментальные данные о влиянии давления на процессы аморфизации изоструктурных кристаллов семейства редкоземельных молибдатов с общей формулой $\text{R}_2(\text{MoO}_4)_3$ (где $\text{R} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$) и данные об исследовании физических свойств аморфных фаз, полученных в результате термобарических обработок поликристаллических и монокристаллических образцов таких молибдатов. Во введении к этой главе даны краткие сведения об имевшихся в литературе (до начала наших исследований) результатах по аморфизации $\text{R}_2(\text{MoO}_4)_3$ соединений под давлением.

Барическую обработку исходно поликристаллических образцов $Gd_2(MoO_4)_3$, $Tb_2(MoO_4)_3$, $Sm_2(MoO_4)_3$, $TbGd(MoO_4)_3$ и $Eu_2(MoO_4)_3$ выполняли при давлениях до 9 ГПа и комнатной температуре. Время выдержки в этих условиях варьировалось от 2 часов до 7 суток. Структурные исследования показали, что на дифрактограммах всех подвергнутых барическому воздействию образцов наблюдаются два широких гало, свидетельствующие об аморфизации.

При нагреве аморфных состояний в сканирующем калориметре наблюдалось значительное тепловыделение при $T \approx 510\text{--}560^\circ\text{C}$, обусловленное их кристаллизацией. Для выяснения особенностей фазовых превращений при нагреве аморфных образцов были проведены рентгеновские и спектроскопические исследования. В качестве объекта этих исследований был выбран молибдат европия $Eu_2(MoO_4)_3$, люминесценция которого обусловлена электронными переходами в ионе европия и находится в хорошо детектируемой красной области видимого света. Проведенные исследования показали, что последовательность образования кристаллических фаз молибдата европия при отжиге его аморфного состояния имеет вид:

аморфное состояние (550°C) \rightarrow β -фаза (метастабильная при $T < 881^\circ\text{C}$)
 (700°C) \rightarrow α -фаза (термодинамически стабильная при $T < 881^\circ\text{C}$) ($\sim 881^\circ\text{C}$) \rightarrow
 β -фаза.

Таким образом, в процессе отжига метастабильная аморфная модификация вначале переходит в метастабильную кристаллическую β -фазу (при комнатной температуре она становится β' -фазой), и только при более высокой температуре отжига наблюдается фазовый переход в стабильную α -фазу.

При температурах 4.5–30 К было проведено исследование теплоемкости $Eu_2(MoO_4)_3$ в кристаллическом и аморфном состоянии. Эксперименты показали, что при $T \leq 7.5$ К теплоемкость кристаллического образца $Eu_2(MoO_4)_3$ хорошо описывается зависимостью дебаевского типа $C = C_0 \times T^3$, где $C_0 \approx 1.06 \times 10^{-6}$ Дж/г·К⁴. Температурная зависимость C_{total}/T^3 для

аморфного материала существенно отличалась от температурной зависимости для кристаллического образца.

Избыточная, по сравнению с дебаевским вкладом, теплоемкость аморфного состояния $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ анализировалась в рамках модели мягких атомных потенциалов. Обработка экспериментальных данных показала, что избыточная величина теплоемкости при $T \leq 9.5$ К хорошо описывается пятой степенью температуры, что типично для многих диэлектрических стекол в этом температурном интервале. На основании выполненных исследований был сделан вывод о том, что особенности низкотемпературной теплоемкости аморфного $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ согласуются с теорией мягких атомных потенциалов, развитой для канонических стекол, и в этом отношении продукт твердофазной аморфизации подобен, получаемым закалкой из жидкости диэлектрическим стеклам.

Термобарические обработки, приводящие к аморфизации редкоземельных молибдатов, не позволяют установить, какие возможные структурные перестройки предшествуют потере дальнего порядка в исходно кристаллических образцах. Для выяснения этого вопроса мы провели "in situ" структурные исследования в камере с алмазными наковальнями на синхротроне ESRF (Франция, Гренобль). Исследования проводили при комнатной температуре на поликристаллических образцах $\text{Sm}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$. В области давлений 2.0-2.5 ГПа на дифрактограммах всех исследованных образцов появлялись дополнительные рефлексы, свидетельствующие о фазовом переходе исходной орторомбической β' -фазы в новую фазу высокого давления δ . Переход $\beta' \rightarrow \delta$ является фазовым переходом I-го рода и сопровождается значительным уменьшением объема $\Delta V/V_{\beta'} = (V_{\delta} - V_{\beta'})/V_{\beta'} = 15\%$. Структурный анализ свидетельствовал, что симметрия δ -фазы, так же как и β' -фазы, является орторомбической, но при переходе $\beta' \rightarrow \delta$ происходит удвоение периода ячейки в направлении **[001]**. Дальнейшее повышение давления приводило к аморфизации образца. Процесс аморфизации протекал в широком интервале

давлений и слабо зависел от степени гидростатичности. Вместе с тем, наличие негидростатических компонент оказывало влияние на реальную структуру образца.

Исследования монокристаллических образцов редкоземельных молибдатов, подвергнутых воздействию давления, позволило нам обнаружить в этих соединениях необычный эффект "памяти стекла" и понять его физическую причину. Оказалось, что монокристаллические образцы молибдата европия после воздействия на них давления ~ 9 ГПа при комнатной температуре становятся структурно неоднородными. Основная часть образца (более 95% объема) имеет аморфноподобную структуру, и в этой аморфноподобной матрице "вкраплены" островки δ -фазы высокого давления (не более 3–5%). Характерные размеры кристаллических доменов, определенные в электронно-микроскопических исследованиях, составляют ~ 5 –50 нм и, что самое примечательное, все эти нанокристаллические включения имеют одну и ту же пространственную ориентацию, о чем свидетельствует «монокристалльный» характер рентгеновской и электронной дифракции.

Ступенчатый нагрев такого образца $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ показал, что после выдержки при 500°C в течение 1 час на дебаевской двумерной картине дифракции наблюдается существенное изменение системы кристаллических рефлексов, тогда как диффузные кольца сохраняются. Из анализа совокупности кристаллических рефлексов следовало, что нанодомены перешли в исходную β' -фазу, причем их характерные размеры практически не изменились, и сохранилась взаимная кристаллографическая корреляция между доменами.

Дальнейший отжиг образца $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ при температуре 550°C в течение 1 часа приводил к кардинальному изменению всей дифракционной картины. Состояние образца в результате этого отжига становилось структурно однородным, и на дебаевской двумерной картине наблюдались только острые дифракционные пики, соответствующие β' -фазе, а диффузное

рассеяние полностью отсутствовало. Таким образом, в результате отжига при 550⁰С аморфная составляющая скоррелированным образом перешла в исходную β' -фазу так, что образец снова стал монокристаллическим. При этом ориентация отожженного образца полностью соответствовала ориентации исходного монокристалла.

Проведенные исследования доказывают, что в соединениях семейства редкоземельных молибдатов структурным носителем памяти являются остаточные островки фазы высокого давления в аморфизованной матрице. Именно они содержат информацию об исходной структуре и ориентации образца.

Кристаллы семейства редкоземельных молибдатов оказались весьма интересными также и с точки зрения их прикладного использования. Взятый в качестве несущей матрицы кристалл $Gd_2(MoO_4)_3$ был пролегирован люминесцентными метками Tm, Tb и Eu. Спектроскопические исследования показали, что это соединение при соответствующем подборе концентраций легирующих компонентов преобразует ультрафиолетовое излучение коммерческого светодиода в белый свет. Для выбранных концентраций центров свечения и длины волны ультрафиолетового светодиода ($\lambda_{max}=365$ нм) коррелированная цветовая температура составила ~ 4900 К, что очень близко к цветовой температуре летнего света. Представляется, что данный «белый люминофор», построенный на одном соединении, является технологически более удобным для создания источников белого света на основе WLED (white light emitting diode), чем используемые в настоящее время люминофоры, состоящие из двух или трех различных материалов.

Заключение. В диссертационной работе исследовано влияние давления на фазовые переходы и транспортные характеристики в соединениях с динамическим типом беспорядка, а также особенности возникновения под давлением состояний с динамическим и статическим типами беспорядка. В ходе выполнения работы были получены следующие основные результаты:

1. Экспериментально показано, что в кристаллах семейства щелочных гидросульфатов и гидроселенатов при повышении давления расширяются области термической стабильности фаз с трехмерной системой динамически разупорядоченной сетки водородных связей. На фазовой P - T -диаграмме одного вещества может реализовываться несколько различных динамически разупорядоченных состояний, так называемых суперпротонных фаз, отличающихся величиной проводимости и энергией активации. Впервые доказана возможность индуцирования давлением суперпротонных фаз в тех кристаллах, где эти фазы отсутствуют при атмосферном давлении.

2. Установлено, что все исследованные фазовые P - T -диаграммы кристаллов типа $Me_3H(AO_4)_2$ демонстрируют качественное подобие в положении линий в области суперпротонных фазовых переходов в состояние с квазидвумерными динамически разупорядоченными сетками водородных связей. Для смешанных кристаллов $[(NH_4)_xRb_{1-x}]_3H(SO_4)_2$ установлен скейлинговый характер изменения положения линии суперпротонных фазовых переходов, обусловленный близостью изменения энтропии и линейной зависимостью скачка удельного объема при этом переходе от концентрации x .

3. Найдено, что величина активационного объема в протонных проводниках семейств гидросульфатов и гидроселенатов может принимать как отрицательные, так и положительные значения. На основании анализа полученных данных сделано предположение, что знак и величина активационного объема определяются конкуренцией двух вкладов: зависимостью энергии разрыва водородной связи, с одной стороны, и зависимостью потенциального барьера водородной связи, с другой стороны, от длины этой связи. Впервые измерено отношение Хавена для суперпротонной фазы с динамически разупорядоченной трехмерной сеткой

водородных связей и установлено, что последовательность прыжков протона в этой фазе имеет некоррелированный характер, т.е. может быть описана в рамках модели "свободных блужданий".

4. Впервые установлено, что в процессе отогрева метастабильного льда высокого давления *VIII* при атмосферном давлении наблюдается образование статически разупорядоченного состояния, которое является смесью двух аморфных модификаций льда с низкой (*lda*) и высокой (*hda*) плотностями. Найдено, что кристаллическим аналогом аморфного льда высокой плотности является лед высокого давления *VI*. Сделан вывод о том, что аморфный лед высокой плотности кардинально отличается от аморфного льда низкой плотности и имеет самоклатратную структуру, представляющую собой две взаимопроникающие сетки водородных связей, которые не связаны между собой водородными связями.

5. Для расчета метастабильной фазовой *P-T*-диаграммы воды и ее аномальных свойств в области переохлаждения впервые предложена термодинамическая двухуровневая модель, где в качестве двух компонент регулярного раствора были рассмотрены не отдельные атомы, а кластеры, соответствующие ближнему порядку двух типов аморфных льдов: аморфного льда низкой (*lda*) и высокой (*hda*) плотностей. Найдено, что линия фазового равновесия $lda \rightleftharpoons hda$ заканчивается в критической точке с координатами $P_{кр} = 0.0173$ ГПа и $T_{кр} = 230$ К. Выполнен расчет температурных зависимостей всех экспериментально измеренных на сегодняшний день аномалий термодинамических свойств воды в области ее переохлажденного состояния при нормальном давлении. Основной вывод, следующий из наших расчетов метастабильной фазовой *P-T*-диаграммы воды, состоит в том, что все аномальные свойства переохлажденной воды обусловлены существованием второй критической точки, закритической области и спинодалей. Установлено, что при температурах выше точки плавления

($T > 273$ К, $P = 1$ атм.) параметр $c(T)$, характеризующий концентрацию более плотных hda кластеров, слабо зависит от температуры и по своей величине близок к 0.6. Таким образом, вода при нормальных условиях может быть рассмотрена как смесь lda и hda кластеров, находящихся в примерном отношении 2:3.

6. На примере соединения Cu_2O впервые доказана возможность образования статического беспорядка (аморфизации) в веществе в результате его химического распада при высоком давлении. Нагрев при давлениях около 30 ГПа показал, что при $T \approx 140^\circ C$ (предраспадная область) образец Cu_2O переходит в аморфное состояние, из которого при более высоких температурах $T \geq 260^\circ C$ образуется нанокристаллическая смесь фаз CuO и Cu . Окончательное формирование кристаллических продуктов распада происходит в широком температурном интервале и завершается при $T \approx 400^\circ C$.

7. Методами барической обработки и “in situ” структурными исследованиями в алмазных наковальнях показано, что воздействие высокого давления $P \geq 7-8$ ГПа при комнатной температуре на соединения семейства редкоземельных молибдатов $Gd_2(MoO_4)_3$, $Sm_2(MoO_4)_3$, $Eu_2(MoO_4)_3$, $Tb_2(MoO_4)_3$ и $TbGd(MoO_4)_3$ приводит к их аморфизации (статическому беспорядку). Установлено, что процесс аморфизации во всех изоструктурных соединениях этого семейства происходит подобным образом. Началу аморфизации предшествует полиморфный фазовый переход при $P \approx 2.0-2.5$ ГПа в более плотную кристаллическую δ -фазу. При давлениях выше точки этого перехода образцы редкоземельных молибдатов постепенно становятся аморфными, что характеризуется увеличением интенсивности диффузного рассеяния и уменьшением интенсивности кристаллических рефлексов.

8. Найдено, что аморфное состояние в редкоземельных молибдатах, получаемое воздействием высокого давления, является термически устойчивым при атмосферном давлении в широком температурном интервале, а при нагреве до 510–560⁰С (в зависимости от редкоземельного катиона) переходит не в термодинамически равновесную при этих условиях α -фазу, а в метастабильную β -фазу. Переход в стабильную α -модификацию имеет место при более высоких температурах $\sim 700^0$ С. На основании проведенных исследований и анализа особенностей поведения низкотемпературной теплоемкости аморфного $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ сделан вывод о том, что продукт твердофазной аморфизации подобен получаемым закалкой из жидкости диэлектрическим стеклам.

9. Установлено, что воздействие давления на монокристаллический образец $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ приводит к образованию структурно-неоднородного состояния: основная часть образца ($\sim 95\%$) статически разупорядочена (рентгеноаморфная фаза), и одновременно в образце присутствуют островки δ -фазы высокого давления в виде включений в аморфную матрицу. Размеры доменов кристаллической δ -фазы составляют 5-50 нм, и они расположены ориентационно скоррелированно между собой в объеме образца. Впервые показано, что эти домены играют роль "меток памяти", благодаря которым при кристаллизации аморфной фазы происходит возврат образца в монокристаллическое состояние с исходной ориентацией (так называемый "эффект памяти стекла").

Диссертационная работа завершается списком цитированной литературы.

0.11 Список основных публикаций по теме диссертационной работы

1. Понятовский Е.Г., Ращупкин В.И., Сеницын В.В., Баранов А.И., Шувалов Л.А., Шагина Н.М. *P-T*-фазовая диаграмма протонного суперионного проводника CsHSO₄ // Письма в ЖЭТФ. –1985. –Т.41. –N3. –С.114-117.
2. Баранов А.И., Понятовский Е.Г., Сеницын В.В., Федосюк Р.М., Шувалов Л.А. Суперионная проводимость в кристалле NH₄HSO₄, индуцированная высоким давлением // Кристаллография. –1985. –Т.30. –N 6. –С.1121-1123.
3. Сеницын В.В., Понятовский Е.Г., Баранов А.И., Шувалов Л.А., Боброва Н.И. Суперионная проводимость и фазовая *P-T*-диаграмма RbHSO₄ // Физика твердого тела. –1988. –Т.30. –N 9. –С.2838-2841.
4. Балагуров А.М., Баркалов О.И., Колесников А.И., Миронова Г.М., Понятовский Е.Г., Сеницын В.В., Федотов В.К. Нейтронографическое исследование фазовых превращений метастабильного льда высокого давления VIII // Письма в ЖЭТФ. –1991. –Т. 53. –N1. –С.30-33.
5. Sinitsyn V.V., Kolesnikov A.I. "Neutron scattering study of metastable high pressure ice VIII" // High Press. Res. –1991. –V.9. –N1-2. –P.225-228.
6. Сеницын В.В., Понятовский Е.Г., Баранов А.И., Трегубченко А.В., Шувалов Л.А. Анизотропия протонной проводимости в CsHSO₄ и CsDSO₄ кристаллов и влияние на нее гидростатического давления // ЖЭТФ. –1991. –Т.100. –N.2(8). –С.693-706.
7. Kolesnikov A.I., Li J.-C., Ross D.K., Sinitsyn V.V., Barkalov O.I., Bokhenkov E.L., Ponyatovskii E.G. Inelastic incoherent neutron scattering study of D₂O and H₂O ice VIII in the range 2-140 meV // Phys. Lett. A. –1992. –V.168. –P.308-312.
8. Kolesnikov A.I., Sinitsyn V.V., Ponyatovsky E.G., Natkaniec I., Smirnov L.S. Neutron scattering studies of the vibrational spectrum of high-density

amorphous ice in comparison with Ih and VI // *J. Phys.: Condens. Matter.* –1994. – V.6. –P.375-382.

9. Лиланян Р.А., Сеницын В.В., Шехтман В.Ш., Баранов А.И., Шувалов Л.А. Обнаружение в кристалле $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ фазы, промежуточной между низкопроводящей и суперпротонной // *Кристаллография.* –1994. –Т.39. –N 3. –С.484-487.

10. Понятовский Е.Г., Сеницын В.В., Позднякова Т.А. Вторая критическая точка и низкотемпературные аномалии физических свойств воды // *Письма в ЖЭТФ.* –1994. –Т.60. –N5. С. 352-356.

11. Понятовский Е.Г., Сеницын В.В., Диланян Р.А., Редькин Б.С. Аморфизация редкоземельных молибдатов при воздействии высокого давления // *Письма в ЖЭТФ.* –1995. –Т.61. –N3. –С.217-221.

12. Sinitsyn V.V., Baranov A.I., Ponyatovsky E.G., Shuvalov L.A. "P-T-phase diagram of superprotonic conductor $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ // *Ferroelectrics.* –1995. –V.167. –P.67-72.

13. Сеницын В.В., Баранов А.И., Понятовский Е.Г. Фазовые P-T-диаграммы и протонная проводимость в кристаллах $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ и $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ // *Физика твердого тела.* –1995. –Т.37. –N7. –С. 157-167.

14. Kolesnikov A.I., Sinitsyn V.V., Ponyatovsky E.G., Natkaniec I., Smirnov L.S. "Similarity of vibrational spectra of high-density amorphous ice and high-pressure phase ice VI // *Physica B.* –1995. –V.213&214. –P.474-476.

15. Kolesnikov A.I., Sinitsyn V.V., Barkalov O.I., Ponyatovsky E.G., Fedotov V.K., Balagurov A.M., Mironova G.M., Natkaniec I. and Smirnov L.S. "Neutron scattering studies of structural transformations and vibrational spectra of ice after high pressure treatment // *High Pressure Research.* –1995. –V.14. –P.101-109.

16. Сеницын В.В., Баранов А.И. Компенсационный закон для протонных проводников группы $\text{Me}_n\text{H}_m(\text{AO}_4)_p$ // *Электрохимия.* –1996. –Т.32. –N4. –С.464-468.

17. Sinitsyn V.V., Baranov A.I. Compensation low and thermodynamics parameters of protonic conductivity in $\text{Me}_n\text{H}_m(\text{AO}_4)_p$ crystals // *Ionics*. –1996. – V.2. –N.5&6. –P.478-484.
18. Sinitsyn V.V., Baranov A.I., Gurov A.F., Merinov B.V., Jones D.J., Roziere J. Effect of thermal treatment on irreversibility of superprotonic phase transition in $\text{Cs}_5\text{H}_3(\text{SeO}_4)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ // *Solid State Ionics*. –1997. –V.97. –P.171-175.
19. Kolesnikov A.I., Sinitsyn V.V., Ponyatovsky E.G., Natkaniec I., Smirnov L.S., Li J.-C. Neutron scattering studies of ice prepared by different thermobaric treatments // *J. Phys. Chem. B*. –1997. –V.101. –N.32. –P.6082-6086.
20. Ponyatovsky E.G., Sinitsyn V.V., Pozdnyakova T.A. The metastable T-P phase diagram and anomalous thermodynamic properties of supercooled water // *J. Chem. Phys.* –1998. –V.109. –N.6. –P.2413-2422.
21. Пальниченко А.В., Понятовский Е.Г., Редькин Б.С., Сеницын В.В. Низкотемпературная теплоемкость кристаллического и аморфного $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ // *Письма в ЖЭТФ*. –1998. –Т.68. –С.623-627.
22. Ponyatovsky E.G., Sinitsyn V.V. Thermodynamics of stable and metastable equilibria in water in the T-P region // *Physica B: Condens. Matt.* –1999. –V.265. – P.121-127.
23. Sinitsyn V.V., Baranov A.I., Ponyatovsky E.G. Pressure effect on superprotonic phase transition in mixed $[(\text{NH}_4)_x\text{Rb}_{1-x}]_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ crystals // *Solid State Ionics*. –2000. –V.136-137. –P. 167-171.
24. Sinitsyn V.V., Ponyatovsky E.G., Kolesnikov A.I., Dahlborg U., Calvo-Dalborg M. Thermodynamic properties and structural features of water at normal and high pressures // *Solid State Ionics*. –2001. –V.145. –P. 415-420.
25. Понятовский Е.Г., Абросимова Г.Е., Аронин А.С., Кулаков В.И., Кулешов И.В., Сеницын В.В. Нанокристаллическое состояние Cu_2O , получаемое под воздействием высокого давления // *Физика твердого тела*. – 2002. –Т.44. –С.820-823.
26. Dmitriev V., Sinitsyn V., Dilanian R., Machon D., Kuznetsov A., Ponyatovsky E., Lucazeau G., Weber H-P. In situ pressure-induced solid-state

amorphization in $\text{Sm}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ and $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ crystals: chemical decomposition scenario // J. Physics and Chemistry of Solids. –2002. –V.64. – P.307-312.

27. Machon D., Sinitsyn V.V., Dmitriev V.P., Bdikin I.K., Dubrovinsky L.S., Kuleshov I.V., Ponyatovsky E.G. and Weber H.P. Structural transitions in Cu_2O at pressures up to 11 GPa // J. Phys.: Condens. Matter. –2003. –V.15. –P.7227-7235.

28. Machon D., Dmitriev V.P., Sinitsyn V.V. and Lucazeau G. $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ single crystal at high pressure: Structural phase transitions and amorphization probed by fluorescence spectroscopy // Physical Review B. –2004. –V.70. – P.094117- 094117.

29. Sinitsyn V.V., Dmitriev V.P., Bdikin I. K., Machon D., Dubrovinsky L., Ponyatovsky E.G. and Weber H.-P. Amorphization of cuprite, Cu_2O , due to chemical decomposition under high pressure // Письма в ЖЭТФ. –2004. Т.80. – N11. –С.831-834.

30. Шмытько И.М., Кудренко Е.А., Сеницын В.В., Редькин Б.С., Понятовский Е.Г. Особенности фазовых переходов в монокристаллах $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ при термобарических воздействиях // Письма в ЖЭТФ. –2005. – Т.82. –В.7. –С.460-463.

31. Киселев А.П., Шмурак С.З., Редькин Б.С., Сеницын В.В., Шмытько И.М., Кудренко Е.А., Понятовский Е.Г. Эволюция структурных и спектральных характеристик молибдата европия при отжиге аморфного состояния // Физика твердого тела. –2006. –Т.48. –N8. С.1458-1466..

32. Шмурак С.З., Киселев А.П., Сеницын В.В., Шмытько И.М., Аронин А.С., Редькин Б.С., Понятовский Е.Г. Оптическая спектроскопия кристаллического и аморфного состояний молибдата европия // Физика твердого тела. –2006. –Т.48. –N48. –С.48-54.

33. Шмытько И.М., Кудренко Е.А., Сеницын В.В., Редькин Б.С., Понятовский Е.Г. Структурные аспекты твердофазной аморфизации в монокристалле $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ // Физика твердого тела. –2007. –Т.49. –N5. С.891-898.

34. Sinitsyn V. V., Privalov A. I., Lips O., Baranov A. I., Kruk D., Fujara F. Transport properties of CsHSO_4 investigated by impedance spectroscopy and nuclear magnetic resonance // *Ionics*. –2008. –V.14. –P.223-226.
35. Киселев А.П., Шмурак С.З., Сеницын В.В., Хасанов С.С., Редькин Б.С., Алексеев А.А., Понятовский Е.Г. Спектроскопия и рентгенография монокристаллов молибдата европия после термобарических воздействий // *Изв. РАН, сер. физ.* –2008. –Т.72. –N9. –С.1367-1372.
36. Kudrenko E.A., Shmytko I.M., Sinitsyn V.V., Ponyatovsky E.G., Redkin B.N. Structural state of $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ single crystal after different thermobaric treatments // *Z.Kristallogr. Suppl.* –2008. –V. 27. –P. 205-210.
37. Шмурак С.З., Киселев А.П., Курмашева Д.М., Редькин Б.С., Сеницын В.В. Влияние твердофазной аморфизации на спектральные характеристики молибдата гадолиния, легированного Eu // *ЖЭТФ*. –2010. –Т.137. –В.5. –С.867-878.
38. Фурсова Т.Н., Баженов А.В., Хасанов С.С., Киселев А.П., Сеницын В.В., Шмурак С.З. Эффект “памяти” в монокристаллах $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$, подвергнутых всестороннему высокому давлению // *Известия РАН, сер.физ.* –2010. –Т. 74. –N5. –С. 657–659.
39. Sinitsyn V.V. Pressure effect on phase transitions in MeHAO_4 superprotonic conductors (A = S, Se and Me = NH_4 , Rb, Cs) // *J. Mater. Chem.* –2010. –V.20. –P.6226-6234.
40. Kudrenko E., Khasanov S., Sinitsyn V., Roddatis V., Shmurak S., Redkin B. and Ponyatovsky E. The origin of memory glass effect in pressure amorphized rare-earth molybdates // *Acta Cryst. A*. –2011. V.–A67. –P. 98-98.
41. Редькин Б.С., Сеницын В.В., Кведер В.В., Колесников Н.Н., Понятовский Е.Г., Шмурак С.З., Киселев А.П. Источник белого света // Патент РФ на изобретение №245671, от 20 июля 2012 года.

Глава 1.

Экспериментальные методы.

1.1. Введение.

Давление является важнейшим инструментом как в исследовании фундаментальных свойств веществ, так и в решении многих прикладных задач по получению материалов с уникальными свойствами. Основоположником физики высоких статических давлений по праву считается Бриджмен П.У. (Bridgman P.W., 1882-1961), который не только опубликовал огромное для того времени число научных статей (~260) о поведении различных соединений при высоком давлении, но и создал ряд оригинальных аппаратов для получения высоких (>0,1 ГПа) и сверхвысоких (>10 ГПа) давлений. В 1946 г. Бриджмен был награжден Нобелевской премией по физике с формулировкой «за изобретение прибора, позволяющего создавать сверхвысокие давления, и за открытия, сделанные в связи с этим в физике высоких давлений». Заложенные им принципы получения высоких статических давлений находят свое применение и в современных устройствах.

Среди множества ранее разработанных аппаратов высокого давления, наибольшее распространение в настоящее время получили камеры высокого давления на алмазных наковальнях. Их отличает простота в использовании, возможность получения сверхвысоких давлений ~40÷300 ГПа при температурах от ~4.2 К до ~4000 К [45-48], развитая методическая база для проведения рентгеноструктурных и спектроскопических исследований, наличие и доступность коммерческих разработок. Камеры с алмазными наковальнями были нами использованы для проведения “in situ” рентгеноструктурных исследований на синхротроне в Гренобле, что позволило получить ряд новых, весьма интересных результатов.

Несмотря на безусловный ряд перечисленных и других достоинств, аппаратура на алмазных наковальнях не позволяет работать с большими образцами ($\geq 0,001 \text{ см}^3$) и осуществлять детальные измерения теплофизических свойств и ряда транспортных характеристик. Поэтому для решения поставленных в диссертационной работе задач нами были использованы несколько других аппаратов высокого давления, позволяющих проводить исследования с массивными образцами. Это оборудование было создано в Лаборатории физики высоких давлений ИФТТ РАН (бывшем ИФТТ АН СССР), организованной и возглавляемой в течение почти 50-и лет профессором Е.Г.Понятовским. Для создания этих аппаратов высокого давления был взят опыт и методические разработки ряда ведущих институтов России (в то время СССР) ИФВД РАН, ИК РАН и ЦНИИчермет им. И.П.Бардина. Однако напрямую эти камеры высокого давления не позволяли проводить планируемые исследования, и необходимо было их модифицировать под возможность проведения термобарических закалок, ДТА и импедансных измерений при высоких давлениях и различных температурах и разработать камеру для барических воздействий при температуре $\sim 77 \text{ К}$.

Метод термобарической закалки, использованный нами для получения различных состояний льда, позволяет синтезировать метастабильные фазы высокого давления с последующим их исследованием при 1 атм. Он заключается в следующем. Создаются T - P условия, необходимые для получения равновесного или некоторого требуемого устойчивого состояния данного соединения. Затем камера охлаждается (в ряде случаев требуется охлаждение с весьма высокими скоростями) до температуры, близкой к температуре жидкого азота. При этой температуре давление понижается до атмосферного, камера разбирается и образец перекладывается в азотный дьюар, где хранится до проведения требуемых исследований. Все последующие процедуры с полученным таким образом образцом проводились без его промежуточного отогрева. В случае редкоземельных

молибдатов и закиси меди метастабильные фазы высокого давления сохранялись долгое время (по крайней мере более года) при комнатной температуре и в этом случае закалок до азотных температур не проводилось.

Ниже описаны используемые нами камеры высокого давления и методы исследования метастабильных фаз, полученных в результате термобарических воздействий. Все эти методы, если специально не оговаривается, были разработаны и развиты в ИФТТ РАН.

1.2. Гидростатическая камера высокого давления для проведения ДТА и импедансных измерений.

Аппаратура для создания высокого гидростатического давления получила весьма широкое распространение в нашей стране. Этому, в частности, способствовал прогресс в получении различных высокопрочных марок сталей, которые являлись основным материалом для создания этих камер высокого давления. Подробно все подобные типы аппаратов высокого давления описаны в замечательной книге [49], а в диссертации я остановлюсь на рассмотрении камеры, модифицированной нами для проведения дифференциально-термического анализа (ДТА) и импедансных измерений. Основы подобного аппарата высокого давления были разработаны в 60-е годы в ИК РАН. Он включает в себя двухплунжарный пресс, где верхним поршнем создается давление в самой камере, а нижним осуществляется компенсация возникающих в конусе камеры напряжений (переменная внешняя механическая поддержка). Схематический чертеж самой камеры представлен на Рис. 1.1. Методика создания давления в рабочем объеме 1, заполненном соответствующей жидкостью, следующая. Поршнем P_B прикладывается усилие на шток 2, который в свою очередь давит на, так называемое, грибовое уплотнение 3. "Грибок", перемещаясь, сжимает среду, передающую давление на образец. Таким образом, в рабочем объеме конуса 1 достигается требуемое давление. Для компенсации возникающих в конусе камеры 4 напряжений, использовалась внешняя механическая поддержка,

состоящая из системы оправ 5,6,. Нижний поршень P_H вдавливает конус в оправу, которая через кольца поддержки 9 упирается в верхнюю опорную плиту. Возникающее усилие на внешнюю часть конуса и препятствует его

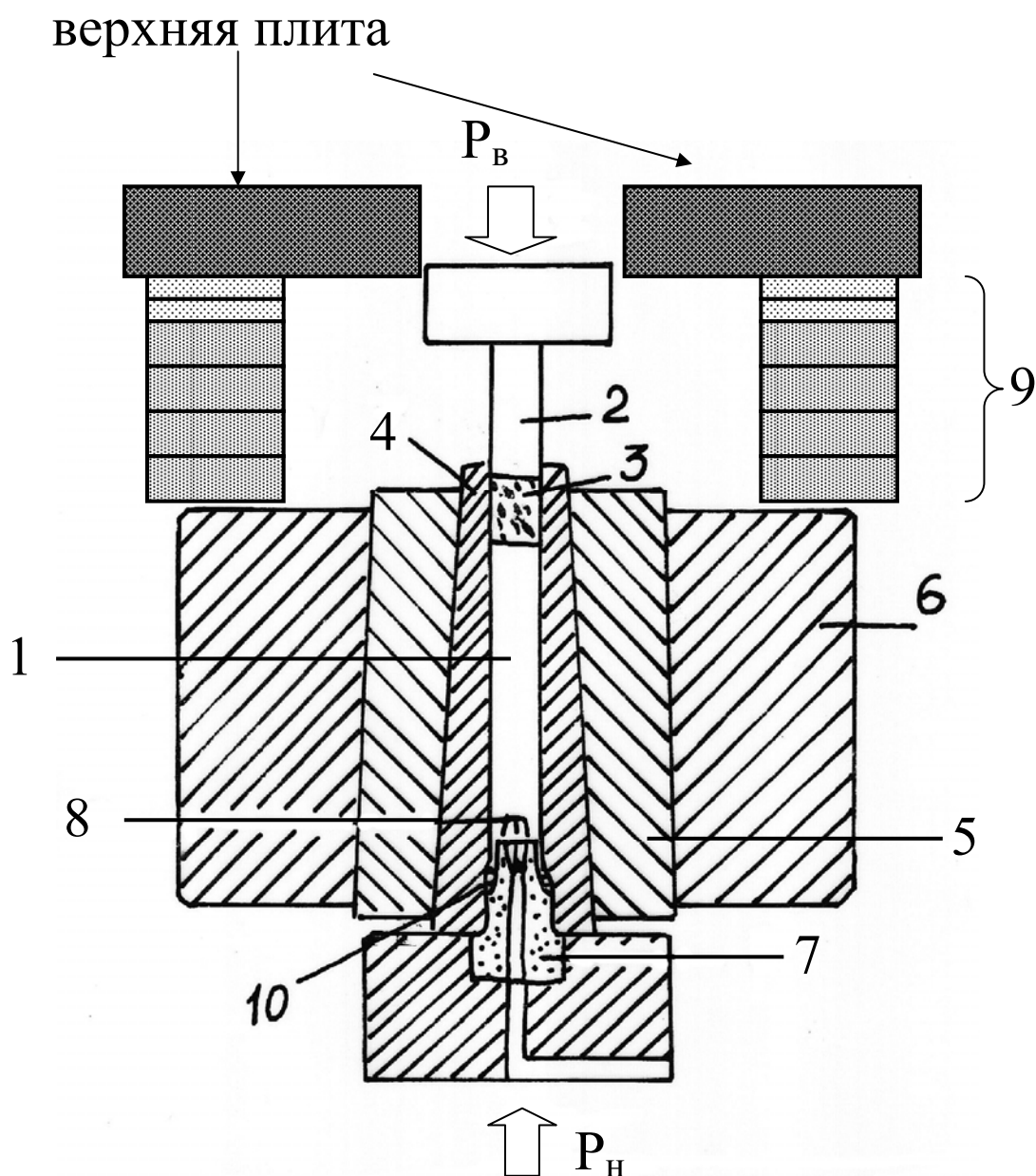


Рисунок 1.1. Схематический чертеж установки с камерой конусного типа, где P_B и P_H – усилия со стороны верхнего и нижнего поршней, 1 – рабочий объем камеры, 2 – шток, 3 – грибовидное уплотнение, 4 – конус камеры, 5 и 6 – система оправ для компенсации внутреннего давления в конусе, 7 – электроввод, 8 – конуски токовводов, 9 – система оправ, 10 – уплотнительные кольца.

разрушению, позволяя проводить исследования при более высоких давлениях. Электрические вводы к датчику давления, электронагревателю, спаяю термопар и к электроконтактам образца осуществлялись через соответствующие конические пробки (конуски) 8, изолированные от детали 7, именуемого "электровводом". Для термопары конуски изготавливались из хромеля и алюмеля, для остальных контактов - из стали. Конуски изолировались шелковой нитью, смазанной бакелитовым клеем. Сопротивление изоляции при давлении ~ 2 ГПа было не менее 100 ГОм. В качестве системы уплотнения со стороны электроввода использовались стальные, медные и свинцовые кольца 10.

В качестве среды, передающей давление, использовался силикон марки ПЭС-3, который удовлетворяет требованиям при проведении ДТА и импедансных измерений, за исключением дейтронсодержащих образцов. В этом случае, при длительных временах исследований при повышенных температурах наблюдался изотопический обмен между дейтерием и протием окружающей жидкости, что не позволило провести корректные измерения проводимости в суперпротонной фазе кристаллов CsDSO_4 . Отметим также, что силиконовое масло ПЭС-3 при комнатной температуре замерзает при давлениях $\sim 2,5 \div 2,7$ ГПа, поэтому, для избегания поломки камеры, наши измерения были ограничены давлениями ~ 2 ГПа.

Датчиком давления служил микроанометр сопротивления, представляющий собой тефлоновую тороидальную катушку с намотанной на нее манганиновой проволокой. Относительное изменение сопротивления манганина при изменении давления на 1 бар, так называемый барический коэффициент, был равен $2,47 \times 10^{-6}$ бар. Абсолютная точность измерения давления в камере конусного типа с учетом температурной поправки составила $\pm 0,02$ ГПа, а температуры $\pm 1,5$ градусов.

На рисунке 1.2 показана фотография макета конуса с держателем для проведения ДТА измерений. В нагреватель (1) помещались две ампулы: одна с исследуемым веществом (2), другая с эталоном (3). При нагреве

фиксирувалось изменение во времени, как абсолютной температуры образца $T_{об}(t)$, так и дифференциальной $\Delta T(t)$, показывающей разницу температур между образцом и эталоном. Эталон подбирался так, чтобы в исследуемом интервале температур он не имел фазовых превращений (в работе использовался NaCl). Переход Iго рода в образце сопровождается тепловым эффектом, приводящим к возникновению разности температур между образцом и эталоном $\Delta T(t)$. Фиксация переходов Iго рода с помощью ДТА



Рисунок 1.2. Фотография модельной камеры конусного типа, используемой при ДТА измерениях.

также возможно и связано с тем обстоятельством, что скачок в теплоемкости образца приводит к перераспределению температуры внутри ячейки и появлению небольшой аномалии на зависимости $\Delta T(t)$. ДТА исследования проводили как при нагреве, так и при охлаждении, что позволяло определять гистерезис фазовых превращений. Из-за конструктивных особенностей максимальная температура исследований не превышала ~ 573 К. Скорости нагрева составляли $\sim 2-10$ К/мин.

Метод импедансных исследований проводимости ионных проводников будет детально рассмотрен в п.1.6.1. Здесь отметим, что в качестве измерительной ячейки использовался кристаллодержатель с пружинистыми контактами, который вместо ДТА ячеек помещался в полость нагревательного элемента (Рис. 1.2). Термопара в таких исследованиях располагалась в непосредственной близости от образца.

1.3. Аппаратура для пьезометрических исследований.

Для определения объемных изменений и сжимаемости поликристаллического образца при воздействии высокого давления использовался пьезометрический метод. На Рисунке 1.3 представлена принципиальная схема пьезометрической установки. Образец 1 в тонкостенной свинцовой ампуле, необходимой для уменьшения трения, помещался в канал камеры 2, которая изготавливалась из твердого сплава ВК-3. Камера для упрочнения запрессовывалась в стальное кольцо 3, на которое электронагреватель из нихромной проволоки. Поршнем 4 создавали усилие, передаваемое через нижний пуансон 5 и шток 6 на свинцовую ампулу с образцом. Микрометр 7 фиксировал смещение индентора Δl относительно неподвижной рамки. Величина полного смещения Δl связана с изменением размеров образца $\Delta l_{обр}$, а также включает в себя изменение размеров свинцовой ампулы $\Delta l_{св}$ и аппаратурные изменения $\Delta l_{ап}$:

$$\Delta l = \Delta l_{обр} + \Delta l_{св} + \Delta l_{ап} \quad (1.1)$$

Для выделения вкладов $\Delta l_{св}$ и $\Delta l_{ап}$ проводились калибровочные пьезометрические измерения одной свинцовой ампулы в том же диапазоне температур и давлений.

Усилие нагрузки на образец измерялось тензометрическими датчиками, расположенными непосредственно за нижним пуансоном (5). Пересчет

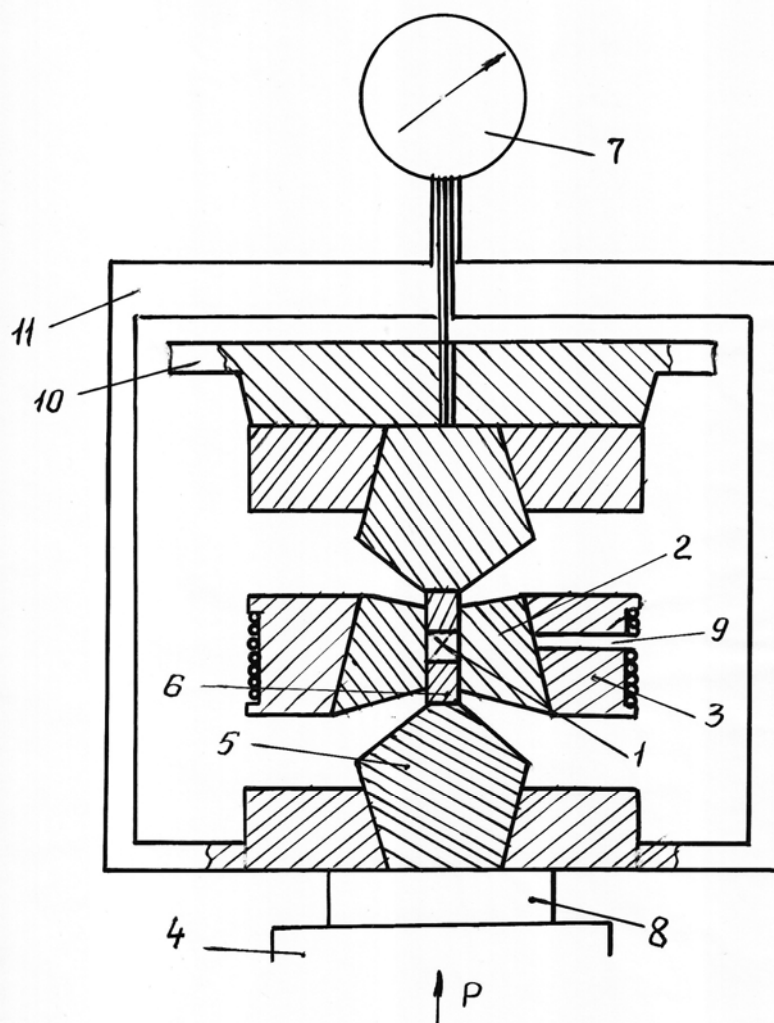


Рисунок 1.3. Схема пьезометрической установки: 1— образец в свинцовой ампуле, 2— твердый сплав, 3— обжимное кольцо, 4— поршень, 5— пуансон, 6— шток из твердого сплава, 7— микрометр, 8— стальная прокладочная плита, 9— отверстие для термопары, 10— верхняя опора, 11— фиксирующая рамка.

усилия в давление осуществлялся стандартной калибровкой по фазовым переходам в V_i и T_I [50]. Точность измерения давления составила $\pm 0,05$ ГПа.

Для измерения температуры использовалась термопара хромель-алюмель. Рабочий спай термопары размещался в отверстии 9 охранного кольца. Для учета температурного градиента между стенкой и каналом камеры с образцом, была проведена градуировка показаний этой термопары по показаниям термопары, расположенной непосредственно в канале камеры. Точность измерения температуры была не менее ± 3 градусов.

1.4. Камеры высокого давления типа "тороид", используемые для закалок и термобарических обработок.

Камеры типа «тороид» были разработаны и созданы в ИФВД РАН (в то время ИФВД АН СССР). Данный тип камер специально создавался академиком Верещагиным Л.Ф. под задачу синтеза алмаза. Отметим, что эта задача была с успехом выполнена в 1960 г. (всего на 5 лет позже публикации сотрудников «Дженерал электрик» по получению синтетического алмаза).

На рисунке 1.4а приведена фотографии камеры высокого давления типа "тороид" с установленной катлинитовой ячейкой (вид сверху), которая продемонстрирована в разрезе на нижнем фото. На рисунке 1.4б показана сборка при проведении закалок под давлением с помощью этой камеры. Для создания нагрузки на камеру высокого давления применялся стандартный гидравлический пресс ДО137А, развивающий усилия в 600 тонн. Усилие, создаваемое поршнем пресса (1) (Рис.1.4в) и верхней опорной плитой (1'), передавалось через систему подкладочных дисков (2), (4), (6) и тороидальных камер (7) на катлинитовую ячейку с тефлоновой ампулой (9). Для проведения закалок фаз льда высокого давления до температуры жидкого азота использовалась специальная стальная прокладочная плита с металлической ванной (5). Нагрев ячейки в опытах с закалкой воды при высоком давлении (см. Главу 5) осуществляли пропусканием тока через нихромовые проволочки, расположенные вокруг тефлоновой ампулы. В этом случае на текстолитовый теплоизолятор надевались два медных диска (3) с перемычкой. Температуру контролировали термопарой хромель-алюмель, изолируемую от камеры и плит полихлорвиниловыми кембриками (8).

При термобарических обработках поликристаллических образцов

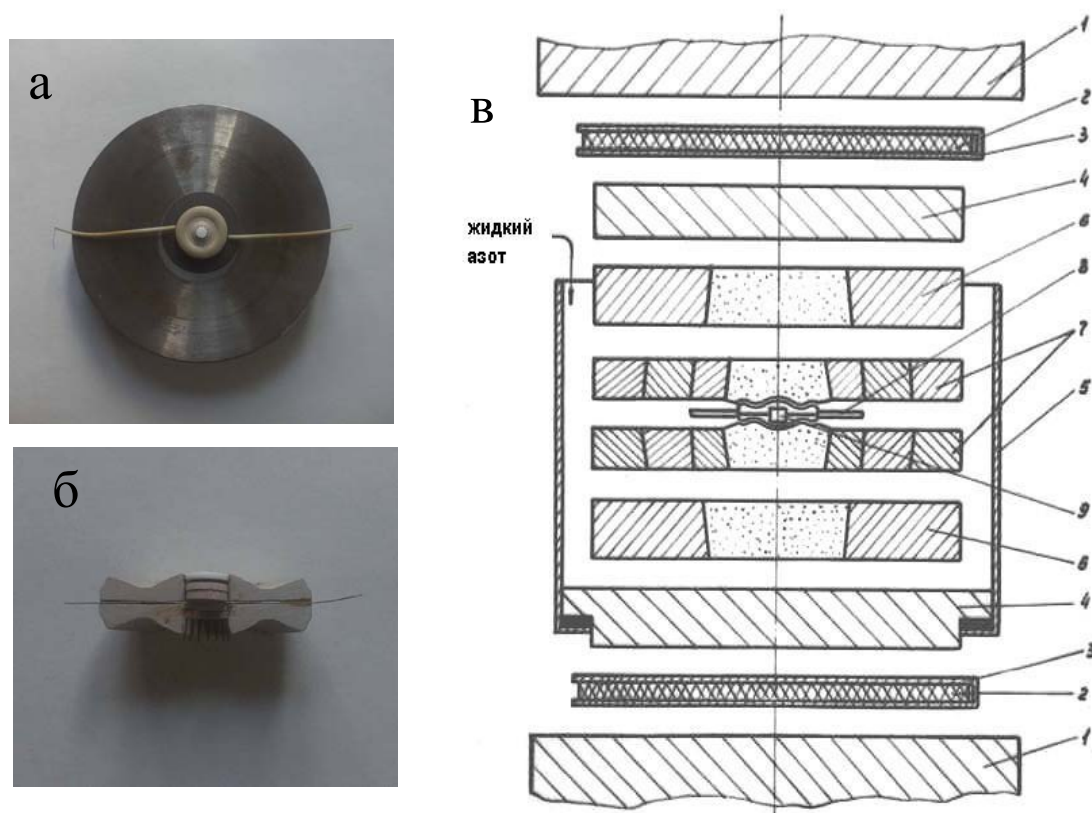


Рисунок 1.4. Фотографии модельной камеры высокого давления типа "тороид" с катлинитовой ячейкой (а), калинитовая ячейка в разрезе (б) и полная схема сборки при проведении закалок (в) где: 1 - опорные плиты прессы, 2 - текстолитовый теплоизолятор, 3 - электроввод (два медных диска с перемычкой), 4 - стальной подкладочный диск, 5 - корпус ванны для заливки жидкого азота, 6 - твердосплавный подкладочный диск, 7 - камера высокого давления, 8 - полихлорвиниловая изоляция термопарных проводов, 9- катлинитовый контейнер с тефлоновой ампулой, содержащей образец.

порошок из исследуемого вещества плотно набивался в тефлоновую ампулу.

Воздействие давления на монокристаллы проводили с использованием силиконового масла в качестве среды передающей давление, которым наполняли тефлоновую ампулу с «т»-образной крышкой. При проведении электрических измерений проволочные контакты к образцу пропускались под этой крышкой и фиксировались на обратной стороне ампулы.

1.5. Камера для барических обработок при $T=77\text{ K}$.

Для получения аморфного льда высокой плотности нами была сконструирована и изготовлена камера, позволяющая проводить барические воздействия на образец при температуре кипения жидкого азота (77 K) и давлениях до $\sim 2.5\text{ ГПа}$. На рисунке 1.5 показан схематический вид этой

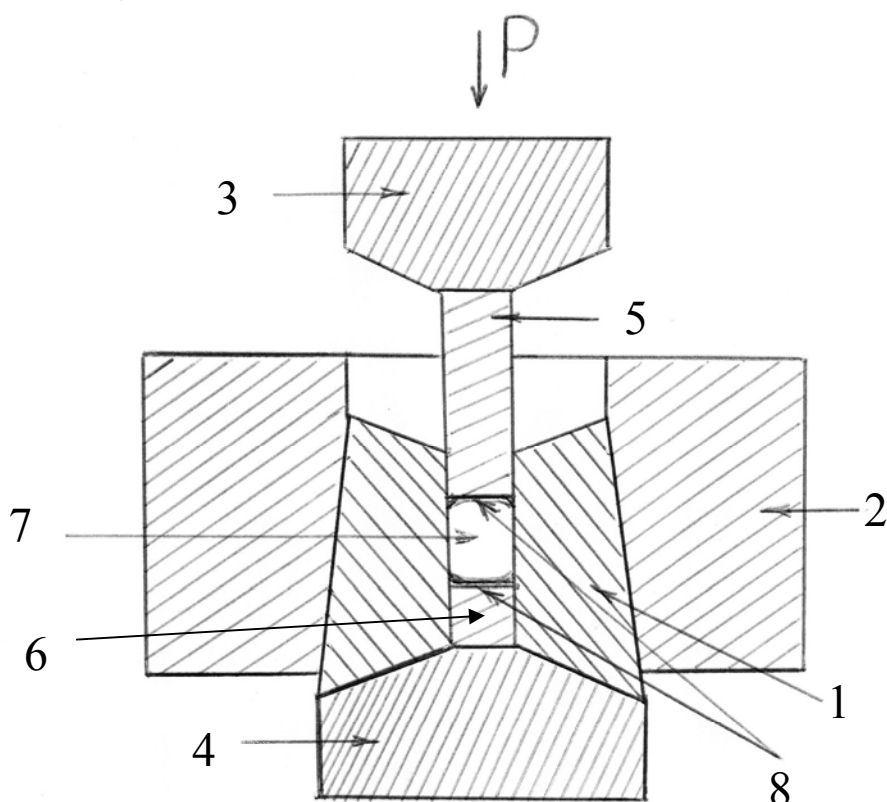


Рисунок 1.5. Разборная камера высокого давления для барических воздействий при $T=77\text{ K}$. 1—разборные части конуса, 2— стальное кольцо статической поддержки, 3,4— пуансоны, 5,6— поршни, 7— тefлоновая ампула с образцом, 8— медные кольца.

камеры, которая состоит из четырех, тщательно шлифованных сегментов конуса (1), стального бандаж (2) для создания статической поддержки, нижнего (3) и верхнего (4) пуансонов и двух поршней (5) и (6). Между поршнями располагается тefлоновая ампула с образцом (7), проложенная с обеих сторон медными уплотняющими прокладками (8). Разборные части

конуса (2) предварительно запрессовываются в стальной бандаж (1). Камера полностью собирается и устанавливается в стальной ванне (на рисунке 1.5 не показана), которая заливается жидким азотом. Давление на тефлоновую ячейку создается смещением верхнего поршня. При достижении необходимого давления нижний пуансон (4) и верхний поршень (5) извлекаются, камера ставится на стальное кольцо и за счет усилия верхнего пуансона на части конуса (2) происходит их выдавливание из бандажа (1). Все процедуры делаются в ванне с жидким азотом, что позволяет сохранить метастабильную фазу высокого давления. Главное отличие данной камеры от простой камеры типа поршень-цилиндр – отсутствие дополнительной деформации образца в процессе его извлечения, т.к. в этом случае выдавливается разборная часть 1 камеры, а не сам образец.

1.6. Рентгеноструктурные исследования в камере с алмазными наковальнями.

Для проведения "*in situ*" рентгеноструктурных исследований под давлением образцов закиси меди и редкоземельных молибдатов была использована камера с алмазными наковальнями. Исследования проводились на источнике синхротронного излучения в Гренобле (SNBL group, ESRF, Grenoble, France). Пучок рентгеновских лучей по вакуумированному волноводу, через коллиматор (размер щели и коллиматора пучка не превышал 100 мкм), подводится к алмазной камере высокого давления производства компании EasyLab (Великобритания). С помощью коллиматора можно менять размер падающего пучка и избавляться таким образом от рассеяния на материале металлической прокладки, запирающей пространство между алмазными наковальнями. Регистрацию рентгеновского рассеяния осуществляли на двумерном детекторе MAR345.

Камера высокого давления, используемая нами при проведении структурных исследований при комнатной температуре, схематически

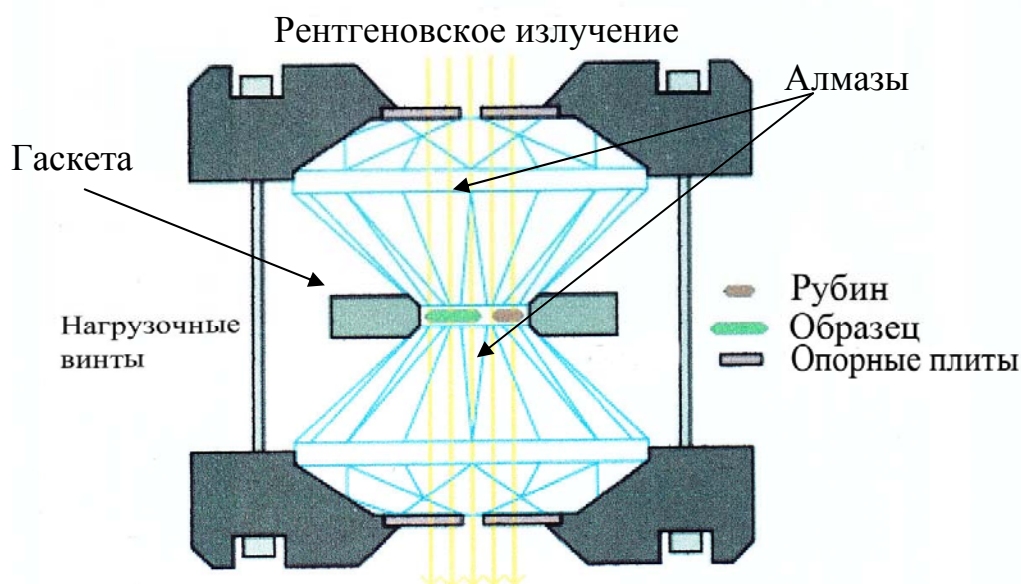


Рисунок 1.6. Схематическое представление камеры высокого давления с алмазными наковальнями.

показана на рисунке 1.6. Подробное описание работы таких камер дано в обзорах [45-47]. Рентгеновский пучок, проходя через образец, испытывает дифракцию (в общем случае рассеивается) и попадает на двумерный детектор. Давление определяли по сдвигу R-люминесцентной линии рубина в соответствии с выражением [51]:

$$P = 380.8 \left[\left(\frac{\Delta\lambda}{694.2} + 1 \right)^5 - 1 \right] \quad (1.2)$$

Для этого на одну из рабочих граней алмаза помещали несколько микрокристалликов рубина. Для изменения давления и его измерения на оптическом спектрометре алмазные наковальни снимали с синхротронного пучка и после этих процедур снова на нем юстировали.

Исследуемый образец располагался в отверстии (диаметр ~150 мкм) гаскеты (металлической прокладки). При исследованиях в негидростатических условиях (без передающей давления среды)

порошкообразный образец полностью заполнял отверстие гaskety, в квазигидростатических условиях (передающая среда силикон) и в гидростатике (передающая среда смесь спиртов метанол – этанол в пропорции 4:1) мелкодисперсный образец частично заполнял это отверстие. Получаемая картина двумерной дифракции (image-plate) интегрированием по азимутальному углу переводилась в одномерный спектр "Интенсивность-2 θ ", который анализировался в дальнейшем.

При исследовании процессов химраспада Cu_2O нами использовалась камера с внешним нагревом, детально описанная в работе [52]. В этом случае в качестве эталона давления служило золото, уравнение состояния которого определяли из анализа соответствующих дифрактограмм.

1.7. Методы исследования образцов при нормальном давлении.

1.7.1. Импедансная спектроскопия.

Среди всех перечисленных в этом параграфе методов, импедансная спектроскопия нами применялась для изучения протонного транспорта как при атмосферном давлении, так и при высоких давлениях в камере конусного типа (см. п.1.2) и камере типа "тороид" (см. п.1.4).

В отличие от соединений с электронным типом проводимости экспериментальное определение величины объемной ионной проводимости имеет ряд особенностей. Для соединения ионного проводника с измерительной аппаратурой необходимо нанести на его поверхность металлические электроды, что приводит к процессам зарядообмена на границе ионный проводник–метал (приэлектродные процессы) при протекании тока. Можно выделить два предельных случая: полностью обратимые электроды по отношению к данному типу подвижных ионов и полностью блокирующие. Используемые на практике электроды лишь в той или иной степени могут быть разделены на обратимые или блокирующие.

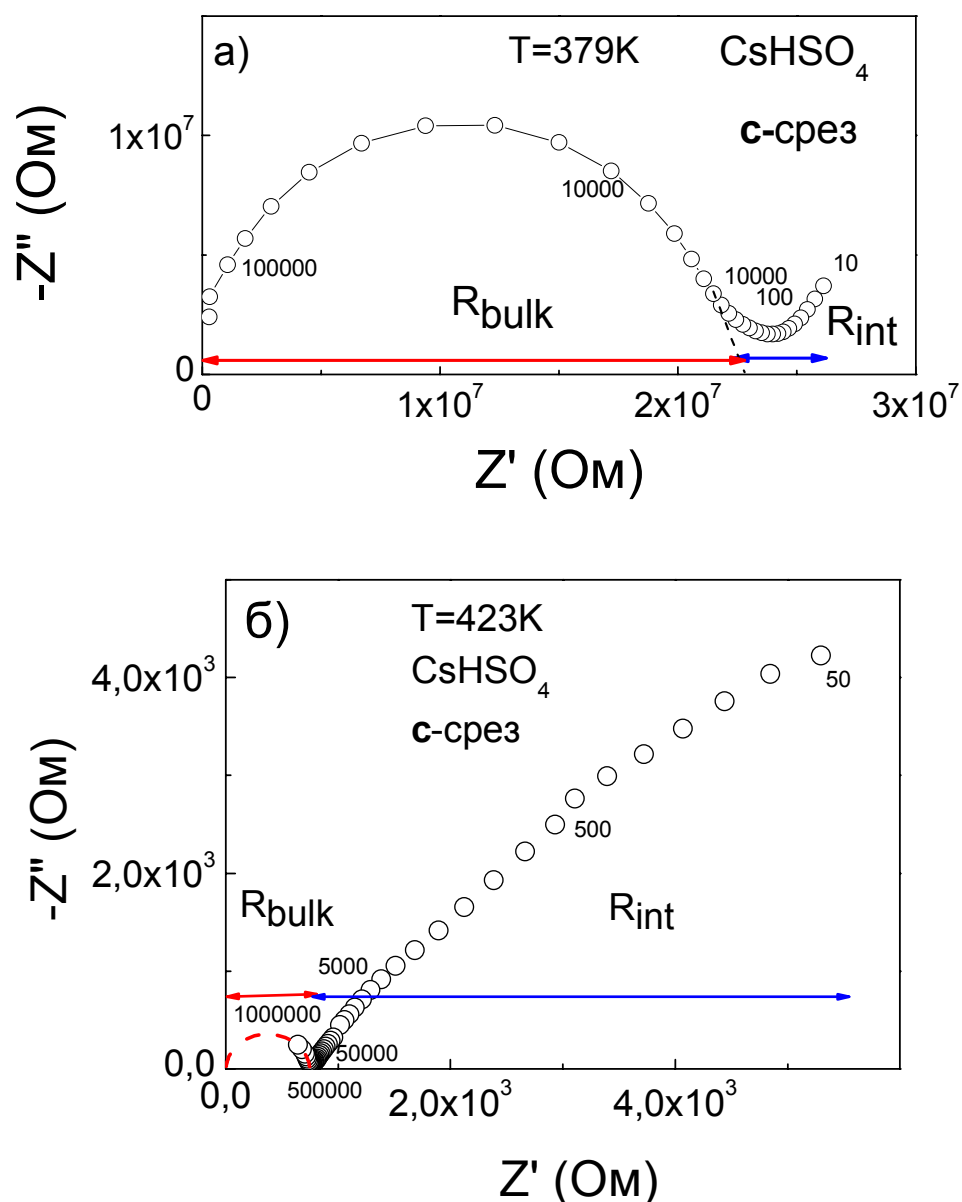


Рисунок 1.7. Импедансные спектры монокристалла CsHSO_4 , измеренные вдоль оси c в низкопроводящей фазе II (а) и суперпротонной фазе I (б).

Практически всегда наблюдается влияние границы электрод–ионный проводник на электрические характеристики такой системы при приложении постоянного поля. Поэтому для определения проводимости ионного проводника используют метод импедансной спектроскопии, когда при фиксированной температуре измеряется зависимость его полного импеданса $Z^*(\omega) = Z'(\omega) + jZ''(\omega)$ от частоты ω приложенного поля, где Z' – реальная часть

импеданса и Z'' – мнимая. В работах [53,54] было показано, что высокочастотная часть годографа импеданса $Z'(\omega)-Z''(\omega)$ (где ω – внутренний параметр), имеющего вид полуокружности или части полуокружности, характеризует объемную (bulk) часть импеданса ионного проводника. Остальная часть импеданса характеризует приэлектродные процессы (interface). На Рис. 1.7а приведен годограф $Z'(\omega)-Z''(\omega)$ импеданса монокристаллического образца CsHSO_4 в низкопроводящей фазе II. Цифры рядом с точками означают частоту сигнала в герцах. Объемной части импеданса отвечает полуокружность при $\omega/2\pi \geq 1$ кГц. При меньших частотах импеданс $Z^*(\omega)$ связан с приэлектродными процессами. Экстраполяция объемной части импеданса на реальную ось соответствует $\omega=0$ и дает значение объемной ионной проводимости кристалла $\sigma=1/R_{\text{bulk}}$. При переходе в суперпротонную фазу I импедансный спектр существенно меняется: возрастает приэлектродный вклад, а полуокружность объемного импеданса измеряется только частично (Рис. 1.7б). Такое поведение импеданса является типичным при фазовых переходах из состояния с низкой ионной проводимостью в состояние с высокой (суперионной) проводимостью, когда значительно уменьшаются времена приэлектродной и объемной релаксации заряда [53-56]. Однако и в этом случае объемная проводимость может быть определена из экстраполяции объемной части импеданса к $\omega=0$, что на рисунке 1.7б соответствует пересечению правой части красной полуокружности с реальной осью импеданса. Для точных расчетов была использована программа Zview, которая позволяет в рамках подхода эквивалентных контуров рассчитать параметры объемного и приэлектродного частей импеданса. Обоснование метода эквивалентных контуров детально изложено в работах [55,56]. В низкопроводящих фазах, исследованных нами суперпротонных кристаллов, вклад приэлектродной части слабо менялся с температурой. Поэтому в ряде случаев под давлением исследования проводили на фиксированной частоте 1 кГц измерения

сопротивления на которой, весьма близки к точке экстраполяции объемного импеданса (Рис. 1.7а).

Образцы для импедансных исследований представляли собой монокристаллические пластинки с характерными размерами $\sim 3 \times 3 \times 0.5$ мм³. В качестве электродов в основном использовали серебряную пасту. В ряде случаев электроды наносили методом напыления в вакууме золота или платины. Перед нанесением электродов поверхности образца полировались. При проведении измерений по схеме с «охранным кольцом» третий (охранный) электрод наносился серебряной пастой по всему периметру образца. Подробности этого метода изложены в [57].

1.7.2. Калориметрические (DSC) и дилатометрические методы.

Калориметрические исследования проводили на дифференциально-сканирующем калориметре DSC 7 производства фирмы Perkin-Elmer. В отличие от ДТА здесь используется метод компенсации тепловых эффектов как способ определения их величины. Калориметрическая ячейка (Рисунок 1.8, вид сверху) включает в себя два цилиндрических канала с тиглями, в каждом из которых устанавливаются контейнеры с изучаемым образцом и эталоном. Контейнеры окружены двумя независимыми электронагревателями, которые могут нагревать каждый из тиглей с задаваемой постоянной скоростью изменения температуры. Платиновые термометры сопротивления размещаются непосредственно под ячейками с изучаемым веществом и эталоном. Компенсационная электрическая схема устроена так, чтобы автоматически поддерживать нулевую разницу температур между тиглями с образцом и эталоном. При эндо/экзотермической реакциях в образце нулевая температурная разница между тиглями обеспечивается путем подвода электроэнергии к образцу/эталону. Величина подводимой энергии может быть точно измерена, что позволяет определить величину теплового эффекта в образце.

Калибровка калориметра производилась по температурам плавления двух

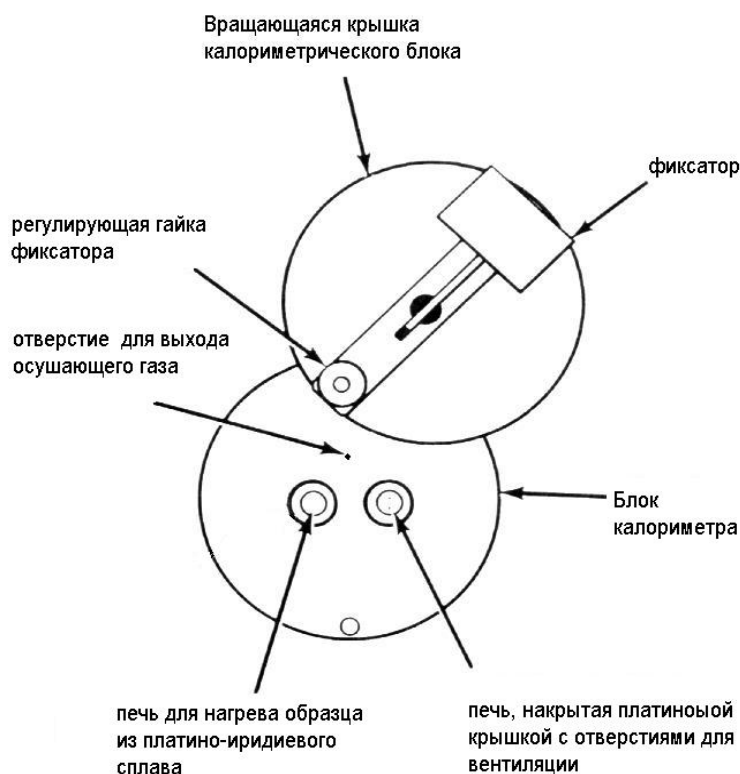


Рисунок 1.8. Схема калориметрической ячейки DSC 7 (вид сверху).

стандартов: при низкотемпературных измерениях ($\sim 123 \text{ K} \div 823 \text{ K}$) по *n*-гептану и индию, при высокотемпературных ($300 \text{ K} \div 1003 \text{ K}$) по индию и цинку.

Конструкция калориметрического блока давала возможность загружать в калориметр образцы при температуре жидкого азота закаленных фаз льда высокого давления без их промежуточного отогрева. Исследования проводили при скоростях нагрева $0,5 \div 20 \text{ K/мин}$, масса навески образца составляла $5 \div 40 \text{ мг}$. Измерения тепловых эффектов на стабильных при нормальных условиях образцах проводили при тех же параметрах скоростей нагрева.

Дилатометрические измерения проводили на термомеханическом анализаторе TMA7 производства фирмы Perkin-Elmer. Принцип измерения этого прибора основан на индукционном датчике смещения. Результирующее

изменение штока преобразуется усилителем несущей частоты в постоянное напряжение, которое пропорционально изменению длины. Сигнал регистрируется компьютером. Держатель образца и шток, опирающийся на образец, были изготовлены из кварцевого стекла. Калибровку термомпары дилатометра осуществляли по точкам плавления индия и цинка. Исследуемые монокристаллические образцы имели форму пластинок размерами $\sim 4 \times 4 \times 3 \text{ мм}^3$, скорости нагрева составляли $5 \div 10 \text{ К/мин}$.

1.7.3. Рентгеноструктурные методы.

Рентгеновские исследования структуры поликристаллических образцов (порошков) проводились на дифрактометрах SIEMENS D-500 и ДРОН-4.0. с использованием $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучения ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$). Дифракционные спектры обычно регистрировались в интервале углов $15^{\circ} - 60^{\circ}$ для кристаллических образцов и от $2-5^{\circ}$ до 100° для галообразных спектров (для аморфных). Рентгенофазовый анализ образцов проводился с использованием программного комплекса PowderCell [58]

Монокристаллические образцы исследовались на дифрактометре Oxford diffraction Gemini R, оснащенном двухкоординатным CCD детектором и рентгеновской трубкой с $\text{Mo} - K_{\alpha}$ излучением (длина волны 0.71 \AA). Структурное состояние определяли на фрагменте образца размерами $\sim 0.1 \times 0.1 \times 0.15 \text{ мм}^3$.

1.7.4. Электронно-микроскопический метод.

Электронно-микроскопические исследования проводились на электронном микроскопе JEM-100CX II с ускоряющим напряжением 100 кВ (длина волны $\lambda = 0.037 \text{ \AA}$). Использовался метод просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), позволяющий получать изображение микроструктуры образца и микродифракции с исследуемого участка образца.

Использование микродифракции позволило получить дифракционную картину от малых участков образца и связать особенности структуры образца, выявленных на микрофотографии, с его кристаллографией, а также идентифицировать фазовый состав образца. Фазовый контраст формировался стандартным методом рассеяния пучка электронов на образце. Были получены светлопольные изображения, сформированные прямым пучком, и темнопольные, сформированные дифрагированным пучком.

Поликристаллические образцы для просвечивающей электронной микроскопии, предварительно растирались, смешивались со спиртом и наносились капельным методом на проводящую подложку. Для этих целей образец тщательно перетирается и смешивается со спиртом. Монокристаллические образцы представляли собой диски площадью $\sim 3 \text{ мм}^2$ и утоненные ионным пучком до толщины $\sim 40 \text{ мкм}$.

1.7.5. Метод рассеяния нейтронов.

Метод рассеяния нейтронов является одним из наиболее эффективных при исследовании водородсодержащих соединений. Поэтому естественным было применение нами этого метода для исследований различных фаз льда. Эти исследования включали нейтронную дифракцию для структурной идентификации образцов и процессов, в них происходящих, и измерения колебательных спектров кристаллических и аморфных фаз льда посредством неупругого рассеяния нейтронов (НРН).

Все эксперименты по НРН были выполнены в Дубне в Лаборатории нейтронной физики. Измерения проводили на пучке тепловых нейтронов реактора ИБР-2, используя времяпролетные спектрометры КДСОГ-М и НЕРА-ПП. Оба спектрометра построены на методе обратной геометрии, которая дает уникальную возможность одновременной регистрации времяпролетных спектров НРН и спектров дифракции нейтронов (ДН) от исследуемого образца. Принцип метода обратной геометрии состоит в том,

что на образец падает белый спектр нейтронов от импульсного источника, а после рассеяния регистрируются монохроматические нейтроны. Энергия налетающих на образец нейтронов анализируется по времени пролета от источника до образца. Зная начальную – E_i и конечную – E_f энергии нейтрона, а также угол рассеяния, можно определить передачу энергии – ϵ и импульса – q и затем рассчитать плотность колебательных состояний исследуемого вещества [59]. Параметры спектрометров приведены на сайте Лаборатории нейтронной физики (<http://flnp.jinr.ru/>). Температура измерений составляла 80К.

Нейтронодифракционные исследования в реальном масштабе времени («нейтронное кино») проводили на дифрактометре ДН-2 (ректор ИБР-2М). Под нейтронографией в реальном времени (НРВ) понимается изучение неравновесного состояния в конденсированных средах при регистрации рассеянного и прошедшего излучений. Уникальные особенности импульсного источника нейтронов ИБР-2 – рекордная светосила, низкая частота следования импульсов, малый фон между импульсами – позволяют иметь рекордные параметры НРВ: экспозицию до одного импульса (что дает возможность микросекундного разрешения), любые углы рассеяния, включая пропускание прямого пучка, диапазон длин волн падающего спектра 1 – 25 Å [60,61].

Структурные исследования неупорядоченных (аморфных) фаз льда были выполнены на дифрактометре 7С2 Лаборатории Лион-Бриллюэн, Сакле, Франция (Laboratoire Leon Brillouin, Saclay, France). Длина волны падающих нейтронов составила 0.7 Å, а дифракция от образцов регистрировалась в области переданных импульсов $Q=0.5\div 16 \text{ \AA}^{-1}$. Все исследования проводились при $T=80 \text{ К}$.

На нейтронные источники метастабильные образцы льда доставлялись в дьюаре с жидким азотом. Все процедуры по установке образцов в криостаты для нейтронных исследований проводили без промежуточного отогрева образцов льда.

1.7.6. Методы оптической спектроскопии.

Спектральные исследования люминесценции и спектров возбуждения люминесценции образцов семейства редкоземельных молибдатов являются весьма эффективными методами в изучении особенностей структуры ближнего порядка и электронных свойств этих соединений. Измерения спектров люминесценции и спектров возбуждения люминесценции проводили на установке, принципиальная схема которой приведена на Рис.1.9. Источником света служила ксеноновая лампа ДКСШ-120. В качестве

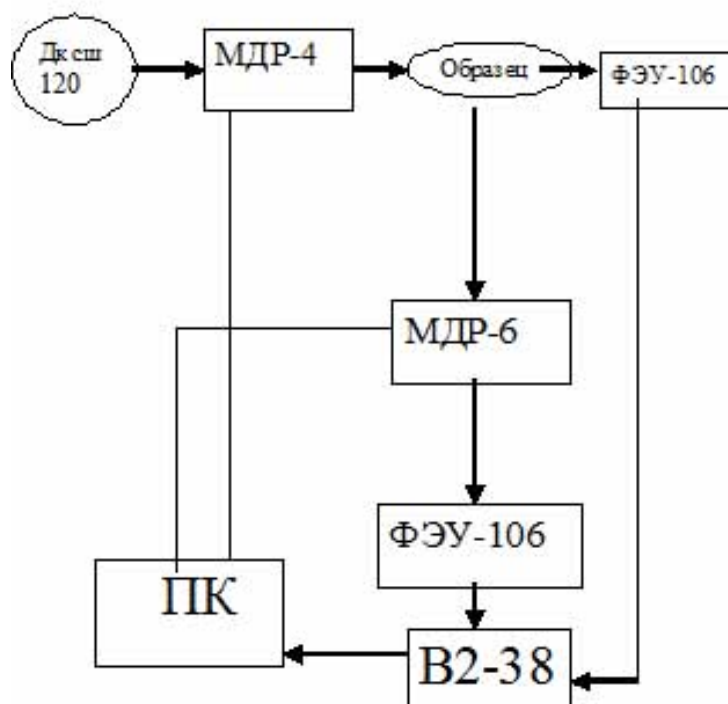


Рисунок 1.9. принципиальная схема установки для исследования спектров люминесценции и спектров возбуждения люминесценции.

монохроматоров использовались одинарный МДР-4, с решеткой 2400 шт/мм, и двойной - МДР-6, с решеткой 1200 шт/мм. Дисперсия обоих монохроматоров не превышала $13 \text{ \AA}/\text{мм}$. Свечение от образца регистрировалось фотоумножителем ФЭУ-106 (область спектральной чувствительности от 170 до 830 нм) и нановольтметром В2-38. Передача

данных на компьютер осуществлялась посредством АЦП ЛА-1.5РСІ. Сканирование по длинам волн производили с помощью шаговых двигателей, программно управляемых через ЦАП ГСПФ-052. Спектры люминесценции изучались в интервале длин волн 430-630 нм. В этой спектральной области наблюдаются наиболее интенсивные полосы люминесценции исследуемых в данной работе редкоземельных катионов. Спектры возбуждения люминесценции изучались в интервале длин волн 275-500 нм. Фотоумножитель ФЭУ-106, расположенный после образца (сверху справа на Рис.1.9), использовался при изучении спектров пропускания образцов.

Глава 2.

Фазовые *P-T*-диаграммы кристаллов с трехмерной системой динамически разупорядоченных водородных связей.

2.1. Введение.

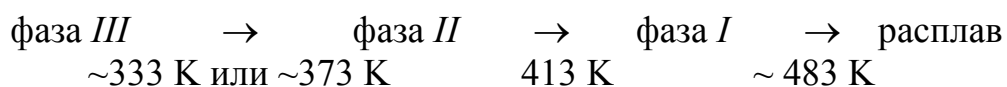
Среди протонных проводников соединения с общей формулой $MeHAO_4$ (где $Me = Cs, NH_4, Rb$; $A = S, Se$) занимают особое место. С одной стороны, эти кристаллы нельзя отнести к таким классическим протонным проводникам, как лед или KH_2PO_4 из-за наличия в них фаз с высокой протонной проводимостью, с другой, - сами эти фазы обнаруживают качественные особенности по сравнению с суперионными фазами других кристаллов.

Высокая протонная проводимость в $MeHAO_4$ кристаллах возникает в результате фазовых переходов I-го рода, имеющих место при умеренных температурах ($\sim 140^\circ C$). Из-за особенностей структурного механизма протонного транспорта и динамики решетки соединения этого семейства получили в литературе специальное название – суперпротонные проводники. Согласно данным рентгеноструктурных [12,62] исследований, а также на основании симметричного анализа было установлено, что в фазах с высокой протонной проводимостью (суперпротонных фазах) число структурно эквивалентных положений, в которых протоны могут образовывать водородную связь, в несколько раз превосходит число протонов. Причем по данным ПМР [10,63] время «оседлой» жизни протона в этих позициях составляет $\sim 10^{-9} \div 10^{-8}$ с. Таким образом, геометрическая сетка водородных связей в высокопроводящих фазах, являясь разупорядоченной в пространстве, меняется также и со временем. Для подавляющего большинства физических характеристик и методов их определения это

разупорядочение является динамическим, когда время экспериментального наблюдения за суперпротонным состоянием существенно превышает характерное время изменения ее пространственного беспорядка. До начала наших исследований в литературе отсутствовали данные по влиянию давления на фазовые переходы с таким типом беспорядка. Существующие в то время представления о стабильности кристаллических фаз позволяли предположить, что данное состояние быстро «схлопнется» при воздействии на него высокого давления в силу открытой структуры суперпротонного состояния. Более того, расчет величины изменения температуры суперпротонного перехода (T_{sp}) с давлением на основании уравнения Клапейрона-Клаузиуса $dT_{sp}/dP = \Delta V_{sp} / \Delta S_{sp}$ (где ΔV_{sp} -изменение объема, а ΔS_{sp} -изменение энтропии при суперпротоном фазовом переходе) давали весьма высокие значения $dT_{sp}/dP \sim 20-30$ К/ГПа. Таким образом, ожидалось, что термическая область стабильности суперпротонной фазы должна резко сужаться с ростом давления. Однако, как будет видно из данной главы, фазовые P - T -диаграммы $MeHAsO_4$ кристаллов обнаруживают более разнообразный и интересный характер.

Исторически суперпротонная фаза в этом классе веществ была впервые открыта в кристалле $CsHSO_4$ [7], что и стимулировало наиболее полное исследование физических свойств именно этого соединения. Еще до обнаружения суперпротонной фазы авторами работы [64] были изучены температурные зависимости теплоемкости и диэлектрической проницаемости в $CsHSO_4$. Они нашли, что кристалл претерпевает два фазовых перехода: при ~ 373 К и 413 К. Теплоемкость проявляла слабую аномалию при 373 К (при охлаждении этот переход не воспроизводился) и сильную аномалию, типичную для переходов типа порядок–беспорядок, при 413 К. Диэлектрическая проницаемость ϵ , измеренная на монокристаллических образцах различных ориентаций, имела две аномалии при тех же температурах. Авторы этой работы отмечали большую величину диэлектрической проницаемости ϵ при 413 К переходе, которую они

связывали с увеличением проводимости, однако самих измерений проводимости σ проведено не было. Только в работе [7] это было установлено прямыми экспериментами и было высказано предположение о том, что переход при 413 К является фазовым переходом в состояние с высокой протонной проводимостью. Данное предположение впоследствии было подтверждено результатами ЯМР [10,63,65] и нейтронографических [14,62,66] исследований. В отличие от суперионного перехода низкотемпературный переход в [7] наблюдался при другой температуре (~333 К). Таким образом, было установлено, что в CsHSO₄ при атмосферном давлении реализуется следующая последовательность фазовых переходов:



Структурные исследования показали, что низкопроводящие фазы III и II являются изоструктурными (пр. гр. $P2_1/c$), а суперпротонная фаза I имеет тетрагональную симметрию (пр.гр. $I4_1/amd$).

Представленные в параграфах 2.3-2.4 наши экспериментальные исследования по влиянию давления на фазовые переходы в кристаллах семейства гидросульфатов позволили не только открыть новые суперпротонные фазы, возникающие только под действием давления, но и предложить обобщающую фазовую P - T -диаграмму кристаллов данного типа в области переходов в фазы с динамическим типом протонного беспорядка (параграф 2.5).

2.2. Фазовая P - T диаграмма суперпротонного проводника CsHSO_4 . Полиморфизм суперпротонных фаз.

Для исследования фазовой P - T -диаграммы кристалла CsHSO_4 нами были привлечены три метода: дифференциально-термический анализ, пьезометрия и проводимость (подробности данных методик представлены в Главе I). На Рис.2.1 показана фазовая P - T -диаграмма суперпротонного кристалла CsHSO_4 построенная нами в результате проведенных

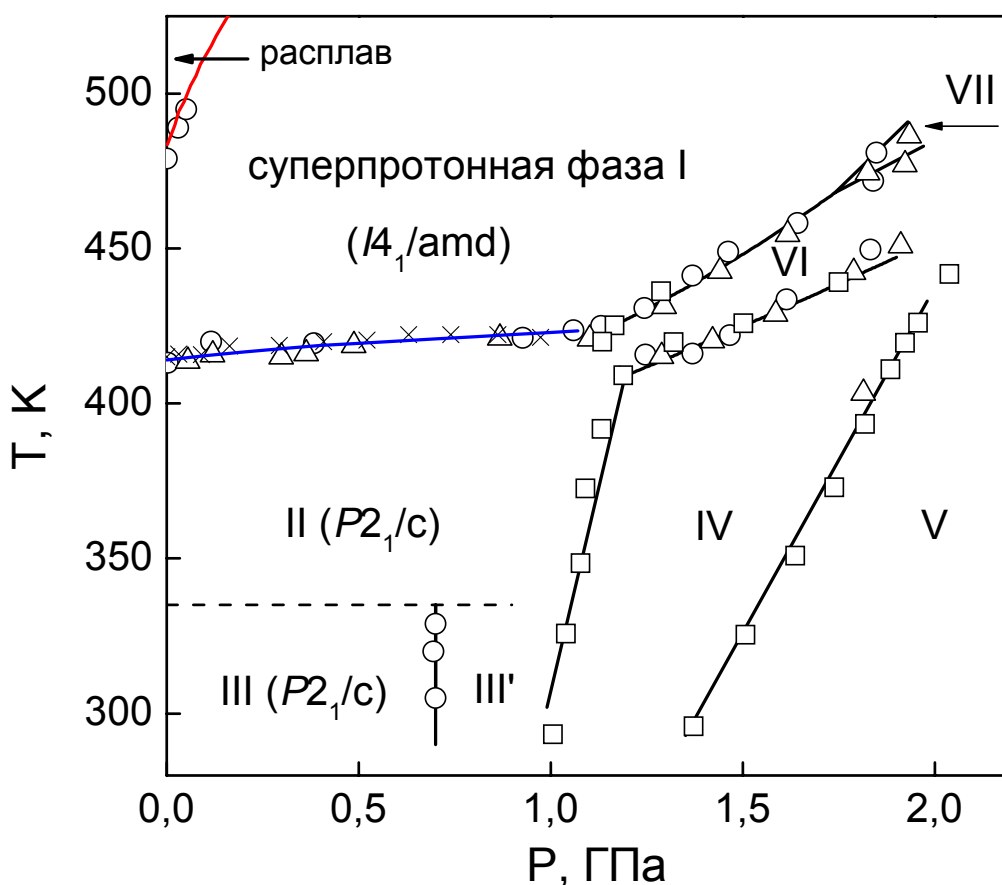


Рисунок 2.1. Фазовая P - T -диаграмма суперпротонного кристалла CsHSO_4 . Кружочки-данные по проводимости, треугольники- данные ДТА, квадраты- данные пьезометрии. Крестики- данные работы [67,68]. Черные сплошные линии отвечают линиям равновесия, пунктиры-предполагаемые линии равновесия, синяя кривая-линия равновесия суперпротонного фазового перехода II-I, рассчитанная в соответствии с выражением (2.8) (см. текст), и красная кривая-подгонка линии плавления по уравнению Саймона согласно [67].

исследований. Как видно из рисунка, помимо трех известных при атмосферном давлении фаз было обнаружено пять новых фаз высокого давления, две из которых являются суперпротонными (фазы *VI* и *VII*), и зафиксированы следующие тройные равновесия: *II-I-VI* ($T=423\pm 5$ К, $P=1.11\pm 0.04$ ГПа), *II-VI-IV* ($T=408\pm 8$ К, $P=1.15\pm 0.06$ ГПа), *VI-I-VII* ($T=468\pm 8$ К, $P=1.75\pm 0.10$ ГПа).

Проведенные исследования по влиянию давления на температуру суперпротонного перехода *II-I* (T_{II-I}) дали неожиданный результат. Было найдено, что в области давлений $P < 1.1$ ГПа температура суперпротонного перехода слабо меняется с давлением (Рис.1) и средний наклон кривой $T_{II-I} = f(P)$ в этой области давлений составляет ~ 5 К/ГПа (Рис.2.1). Этот результат расходился с первоначальным предположением о малой области барической стабильности суперпротонного состояния и, что самое главное, противоречил значению величины наклона, рассчитанной на основании соотношения Клапейрона-Клаузиуса. Используя рентгеноструктурные данные по скачку объема $\Delta V_{II-I} \approx 4$ см³/моль [69] и калориметрические данные по скачку энтропии $\Delta S_{II-I} = 11,0$ Дж/моль \times К [64] при суперпротонном фазовом переходе *II-I*, легко найти, что

$$\frac{dT_{II-I}}{dP} = \frac{\Delta V_{II-I}}{\Delta S_{II-I}} \approx 36 \text{ К/ГПа} \quad (2.1)$$

Эта величина более чем в семь раз выше среднего значения dT_{II-I}/dP , определенной по зависимости $T_{II-I} = f(P)$. Одной из причин такого расхождения может быть неточность определения разности объема фаз *II* и *I* (ΔV_{II-I}). Действительно, в литературе имеется довольно большой разброс этих величин [12,62,69,70]. Так согласно нейтронографическим исследованиям величина ΔV_{II-I} составляет $\sim 1,734$ см³/моль, что дает $dT_{II-I}/dP \approx 16$ К/ГПа. Это значение существенно меньше расчетного из (2.1), но все равно более чем в три раза превышает экспериментально найденное. С другой стороны, из Рисунка 2.1 видно, что в области малых давлений $P \leq 0,1-0,2$ ГПа величина

T_{II-I} достаточно быстро растет с P . Поэтому можно было предположить, что наблюдаемый быстрый рост температуры суперпротонного перехода при малых P и соответственно различия в среднем значении наклона линии $dT_{II-I}=f(P)$ и производной dT_{II-I}/dP , вычисленной по структурным и калориметрическим данным, может быть связано с различием сжимаемостей между низкопроводящей фазой II и суперпротонной фазой I . Для выяснения этого предположения нами были проведены пьезометрические исследования.

На рисунке 2.2 представлены характерные кривые $\Delta V/V_0 = f(P)$ для фазы II и высокопроводящей фазы I . Как видно из сравнения этих кривых, зависимость $\Delta V/V_0 = f(P)$ является существенно более нелинейной для

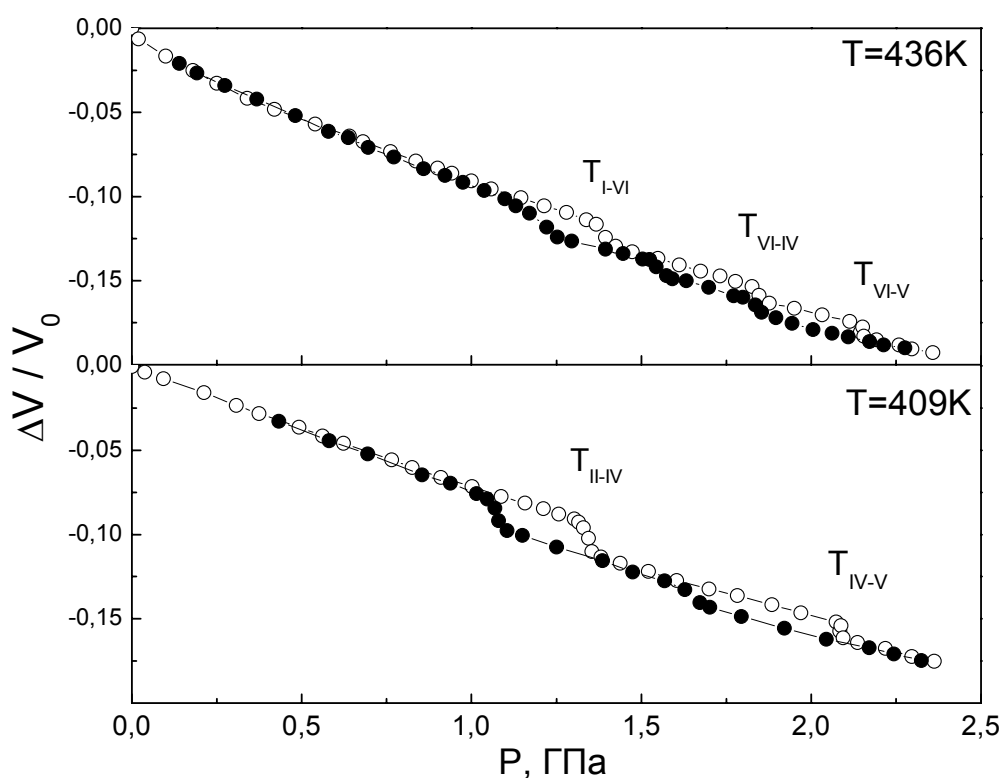


Рисунок 2.2. Пьезометрические зависимости $\Delta V/V_0$, измеренные в суперпротонной фазе I при $T=436\text{K}$ и в фазе II при $T=409\text{K}$. Светлые кружочки соответствуют повышению давления, темные - понижению.

суперпротонной фазы, чем для фазы II . Аппроксимация экспериментальных точек полиномом второй степени дали следующие результаты:

1. для низкопроводящей фазы II:

$$\frac{\Delta V^{II}(P)}{V_0^{II}} = a^{II} \times P + b^{II} \times P^2 = -0.076 \times P + 5 \times 10^{-5} \times P^2 \quad (2.1)$$

2. для суперпротонной фазы I:

$$\frac{\Delta V^I(P)}{V_0^I} = a^I \times P + b^I \times P^2 = -0.112 \times P + 2.55 \times 10^{-2} \times P^2 \quad (2.2)$$

где V_0^{II} и V_0^I – удельные объемы фаз II и I при атмосферном давлении, соответственно; $\Delta V^{II}(P)$ и $\Delta V^I(P)$ – их изменение с давлением; величины давлений в формулах выражаются в ГПа.

Учитывая, что $\Delta V^{II,I}(P) = V^{II,I}(P) - V_0^{II,I}$ (где $V^{II,I}(P)$ – текущее значение объема соответствующей фазы при давлении P) уравнения (2.1) и (2.2) можно переписать в виде:

$$V^{II}(P) = V_0^{II} + V_0^{II} \times (-0.076 \times P + 5 \times 10^{-5} \times P^2) \quad (2.3)$$

$$V^I(P) = V_0^I + V_0^I \times (-0.112 \times P + 2.55 \times 10^{-2} \times P^2) \quad (2.4)$$

Поэтому скачок объема между фазами I и II, как функция давления P будет иметь вид:

$$\Delta V_{I-II}(P) = V^I(P) - V^{II}(P) = \Delta V_0^{II,I} + V_0^I \times (-0.112 \times P + 2.55 \times 10^{-2} \times P^2) - V_0^{II} \times (-0.076 \times P + 5 \times 10^{-5} \times P^2) \quad (2.5)$$

Согласно структурным исследованиям [62,70], удельные объемы фаз II и I равны 67.42 см³/моль и 69.13 см³/моль, соответственно. Тогда несложно получить, что:

$$\Delta V_{I-II}(P) = 1.71 - 2.59 \times P + 1.71 \times P^2 \quad (2.6)$$

где изменение объема выражается в см³/моль, а давление в ГПа.

Исходя из уравнения Клапейрона-Клаузиуса $dT/dP = \Delta V / \Delta S$, выражение для изменения температуры суперпротонного перехода T_{II-I} , с учетом значения для скачка энтропии $\Delta S_{II-I} = 11.0$ Дж/моль×К, можно написать как:

$$\begin{aligned} T_{II-I}(P) - T_{II-I}(0) &= \int_0^P \frac{\Delta V_{I-II}(P)}{\Delta S_{II-I}} dP = \frac{1.71 \times P - 1.3 \times P^2 + 0.57 \times P^3}{0.01 \times \Delta S_{II-I}} = \\ &= 15.6 \times P - 11.8 \times P^2 + 5.2 \times P^3 \end{aligned} \quad (2.7)$$

где $T_{II-I}(0)=414$ К – температура суперпротонного перехода при атмосферном давлении.

Из (2.7) уже несложно получить аналитический вид зависимости $T_{II-I}(P)$:

$$T_{II-I}(P) = 414 \text{ К} + 15.4 \times P - 11.7 \times P^2 + 5.1 \times P^3 \quad (2.8)$$

На Рис. 2.1 кривая, отвечающая этой формуле, показана синим цветом. Из рисунка видно, что эта кривая хорошо описывает имеющиеся экспериментальные данные, причем ее наклон при $P=1$ атм, очевидно, составляет ~ 15 К/ГПа, что согласуется с величиной наклона, рассчитанной из уравнения Клапейрона-Клаузиуса. Таким образом, на основании проведенного анализа можно утверждать, что большой наклон линии суперпротонного перехода в области малых давлений действительно имеет место. Однако с ростом давления происходит довольно быстрое уменьшение скачка объема $\Delta V_{I-II}(P)$ (формула (2,6)) при суперпротонном фазовом переходе за счет большой разности сжимаемостей, что приводит к значительному уменьшению наклона линии этого перехода. Экспериментальные данные других авторов [68,71,72] по селенатному аналогу CsHSeO_4 (см. п.2.5) показывают аналогичное расхождение между величиной наклона, рассчитанной из уравнения Клапейрона-Клаузиуса, и наклоном линии суперпротонного перехода при ее линейной экстраполяции. Однако из рисунка видно, что эта линия имеет параболическую форму, соответствующую уравнению (2.8). В этой связи можно предположить, что и в CsHSeO_4 сжимаемость суперпротонной фазы является функцией давления и при малых P существенно превосходит сжимаемость низкопроводящей фазы.

При давлении $P \geq 1.1$ ГПа на фазовой P - T -диаграмме кристалла CsHSO_4 реализуются четыре новые фазы IV, V, VI и VII (Рис.2.1). Исследование температурных зависимостей проводимости σ при различных давлениях (Рис.2.3) показало, что переход IV - VI сопровождается скачкообразным ростом проводимости, и ее величина для фазы VI составила $\sim 10^{-4} - 10^{-3}$ Ом $^{-1}$ см $^{-1}$. Энтальпия активации проводимости в этой фазе $H_a=0.41$ эВ, что

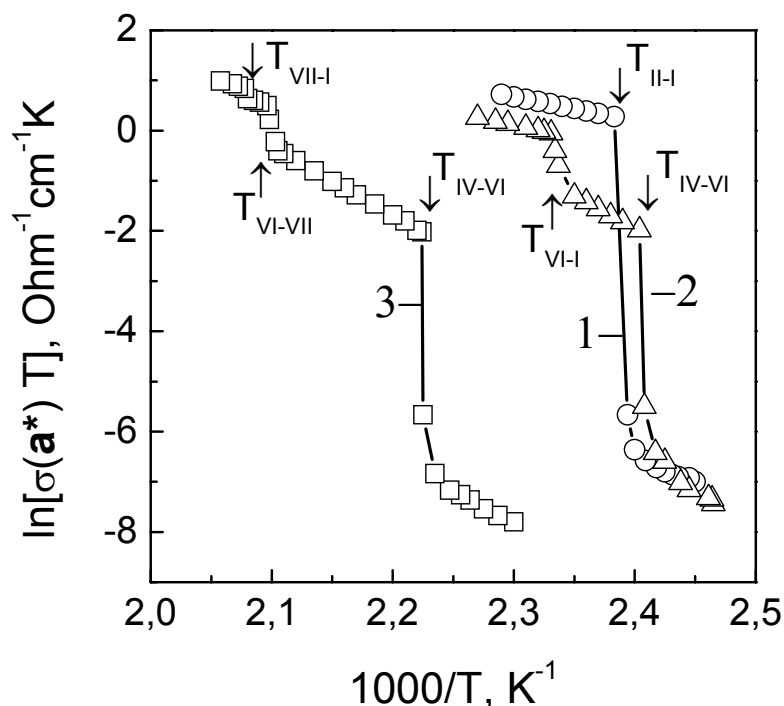


Рисунок 2.3. Температурные зависимости проводимости кристалла $CsHSO_4$, измеренные вдоль оси $[100]$ при различных давлениях: 1-0,39 ГПа, 2-1,21 ГПа, 3-1,79 ГПа.

заметно превышает значение $H_a=0.26$ эВ для фазы I . При фазовом переходе $VI-VII$ происходит дальнейшее увеличение проводимости до значений $\sigma \geq 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$. Начальные значения величин наклонов на линиях фазовых равновесий $IV-VI$ и $VI-I$ составили $dT_{IV-VI}/dP \approx 50 \text{ К/ГПа}$ и $dT_{VI-I}/dP \approx 70 \text{ К/ГПа}$, соответственно. Согласно пьезометрическим измерениям (Рис. 2.2), скачки объемов при этих переходах (кривая для $T=436 \text{ К}$) имели следующие значения: $\Delta V_{IV-VI}/V_0 \approx 0.006$ и $\Delta V_{VI-I}/V_0 \approx 0.08$ и с учетом значений V_0 при соответствующих переходах получаем $\Delta V_{IV-VI} \approx 0.35 \text{ см}^3/\text{моль}$ и $\Delta V_{VI-I} \approx 0.54 \text{ см}^3/\text{моль}$. В соответствии с уравнением Клапейрона-Клаузиуса находим изменения энтропии: $\Delta S_{IV-VI} \approx 7 \text{ Дж/моль} \times \text{К}$ и $\Delta S_{VI-I} \approx 8 \text{ Дж/моль} \times \text{К}$. Фаза высокого давления IV является низкопроводящей (см. ниже), и протоны в ней упорядочены. Поэтому высокая величина изменения энтропии при переходе $IV-VI$ свидетельствует о значительной степени разупорядочения в протонной

подсистеме в фазе *VI*, что и приводит к скачку проводимости при этом фазовом переходе. Величина изменение энтропии при переходе в фазу *VI* оказывается меньшим, чем изменение энтропии $\Delta S_{II-I} = 11$ Дж/моль \times К при исходном суперпротонном фазовом переходе *II-I* при атмосферном давлении. Следовательно, степень разупорядочения протонов (число структурно эквивалентных позиций, по которым происходит разупорядочение протонов), в этой фазе также меньше, чем в фазе *I*. Данный факт, по-видимому, и обуславливает более высокую энергию активации и меньшие значения протонной проводимости в фазе *VI* по сравнению с фазой *I*. Для фазы *VII* подобные оценки провести сложно как из-за отсутствия пьезометрических данных в этой области температур, так и из-за большой экспериментальной погрешности в определении положений линий равновесий, ограничивающих эту фазу, однако так как фаза *VII* является промежуточной между двумя суперпротонными фазами *VI* и *I*, то очевидно, что она также является суперпротонной. Причем, исходя из сравнения величин проводимостей (Рис.2.3), можно утверждать, что степень разупорядочения протонов в фазе *VII* выше, чем в фазе *VI*.

Таким образом, при давлениях $P \geq 1.1$ ГПа на фазовой диаграмме реализуются две новые суперпротонные фазы с различной степенью разупорядочения в протонной подсистеме. Это доказывает существование полиморфизма суперпротонного состояния, когда в одном соединении при определенных *T-P* условиях может реализовываться две и более фаз с динамически разупорядоченными сетками водородных связей. Этот факт был нами показан впервые и впоследствии подтвержден исследованиями методами оптической [73] и импедансной [74] спектроскопии.

Наличие полиморфизма суперпротонного состояния позволило Бескровному и Шахматову сделать вывод о том, что в кристаллах типа MeH_2AsO_4 суперпротонная фаза *I* (пр.гр. $I4_1/amd$ (D_{4h}^{19})) не является наиболее симметричной фазой. На основании симметричного анализа было найдено, что более высокосимметричная фаза (прафаза) должна иметь симметрию

$Fd3m$ (O_h^7). [75]. Исходя из подгрупповых соотношений, Бескровный и Шахматов заключили, что суперпротонная фаза высокого давления VI является орторомбической с пространственной группой $Pnma$ (D_{2h}^{16}). Учитывая несколько большую степень разупорядочения фазы VII , они предположили, что эта фаза является тетрагональной с пространственной группой $P\bar{4}n2$ (D_{2d}^8) либо $P4_12_12$ (D_4^4). Выполненные впоследствии спектроскопические исследования при высоких давлениях [73] хорошо согласуются с этими выводами о симметрии фаз высокого давления в кристалле $CsHSO_4$.

В фазах высокого давления IV и V проводимость не превышала значений $\sigma \leq 10^{-7} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ (Рис.2.3), характерных для низкопроводящих фаз кристаллов $MeHAO_4$ группы. Фазовые переходы $II-IV$ и $IV-V$ сопровождались значительными изменениями объема $\Delta V_{II-IV}/V_{II} = 0.020 \pm 0.02$ и $\Delta V_{IV-V}/V_{IV} = 0.014 \pm 0.02$, соответственно, и гистерезисом по давлению $0.2 \div 0.5$ ГПа (Рис.2.2). В этой связи отметим, что указанные на Рис.2.1 линии фазовых превращений $II-IV$ и $IV-V$ соответствуют среднеарифметическим значениям T и P перехода при повышении и понижении давления. Сжимаемость фаз IV , V составила $\sim 3.8 \times 10^{-11} \text{ м}^2/\text{н}$ и $\sim 3.2 \times 10^{-11} \text{ м}^2/\text{н}$, соответственно. Структура этих фаз исследовалась при высоких давлениях методом дифракции нейтронов [66,76]. Нейтронограммы фазы IV хорошо описывались в рамках двух моноклинных пространственных групп $P2_1$ и $P2_1/m$. Учитывая теоретико-групповые взаимосвязи для данного кристалла, а именно, что имеется цепочка переходов фаза $IV \rightarrow$ фаза VI (пр.гр. $Pnma$) \rightarrow фаза I (пр.гр. $I4_1/amd$), авторы смогли однозначно определить структуру фазы IV :

пространственная группа: $P2_1/m$;

параметры ячейки: $Z=4$, $a=10.752 \text{ \AA}$, $b=4.593 \text{ \AA}$, $c=9.861 \text{ \AA}$, $\beta=113.42^\circ$.

Для фазы V каких-то дополнительных условий на выбор пространственной группы нет, поэтому авторами были указаны следующие структурные параметры этой фазы:

пространственная группа: $P2_1$ либо $P2_1/m$;

параметры ячейки: $Z=4$, $a=10.574 \text{ \AA}$, $b=4.225 \text{ \AA}$, $c=9.920 \text{ \AA}$, $\beta=94.7^\circ$.

Величины молярных объемов в IV и V фазах составили $67.71 \text{ см}^3/\text{моль}$ и $66,92 \text{ см}^3/\text{моль}$, соответственно, а значения относительных удельных скачков объемов согласно структурным данным [76] составляют:

для перехода $II-IV$: $\Delta V_{II-IV}/V_{II} = 0.019$

для перехода $IV-V$: $\Delta V_{IV-V}/V_{IV} = 0.016$

Видно, что эти значения практически совпадают с нашими пьезометрическими данными по фазовым переходам $II-IV$ и $IV-V$ (Рис.2.2).

Если температура суперпротонного перехода $II-I$ слабо менялась с давлением при $P \leq 1,1 \text{ ГПа}$, то температура плавления в этой области давлений возрастала весьма быстро (Рис.2.1). При малых давлениях наклон линии $T_{пл}(P)$ составил $dT_{пл}/dP \sim 250 \text{ К/ГПа}$. Согласно [67] линия плавления может быть описана уравнением Саймона (Simon's equation):

$$P = A + B \times T^c \quad (2.9)$$

Если давление выражается в ГПа, а температура в К, то подгоночные параметры в выражении (2.9) равны: $A = -7.4846$, $B = 0.8142$ и $c = 0.358$. На Рис. 2.1 эта кривая показана красным цветом.

В заключение этого параграфа отметим, что фазовая P - T -диаграмма дейтерированного аналога CsDSO_4 оказалась практически идентичной фазовой P - T -диаграмме CsHSO_4 за исключением линий фазовых переходов $III-II$ и $III-III'$, которые в CsDSO_4 отсутствуют. Положение остальных линий сдвигается в P - T -плоскости незначительно. Этот факт наглядно демонстрируют координаты тройных равновесий, которые составили: $II-I-VI$ ($425 \pm 2 \text{ К}$, $1.14 \pm 0.08 \text{ ГПа}$), $II-VI-IV$ ($413 \pm 6 \text{ К}$, $1.2 \pm 0.08 \text{ ГПа}$), $VI-I-VII$ ($460 \pm 12 \text{ К}$, $1.6 \pm 0.1 \text{ ГПа}$). Слабый эффект на температуры фазовых переходов при изотопическом замещении $\text{H} \rightarrow \text{D}$ свидетельствует о том, что в кристаллах типа CsH(D)SO_4 движущей силой переходов в суперпротонное состояние являются изменения происходящие в атомных расположениях тяжелого фрагмента структуры. Линия плавления дейтерированного аналога также

совпадала, в пределах экспериментальной точности, с линией плавления CsHSO_4 (Рис.2.1).

2.3. . Фазовая P - T диаграмма кристалла NH_4HSO_4 .

В отличие от кристалла CsHSO_4 , соединение NH_4HSO_4 имеет более богатую историю исследований. Первые исследования этого кристалла под давлением были выполнены еще Бриджменом в 1916 году. Фазовая P - T диаграмма NH_4HSO_4 до давлений $P \approx 2$ ГПа по данным работ [77-80] показана на Рис.2.4. На этом рисунке сплошными темными линиями показаны линии

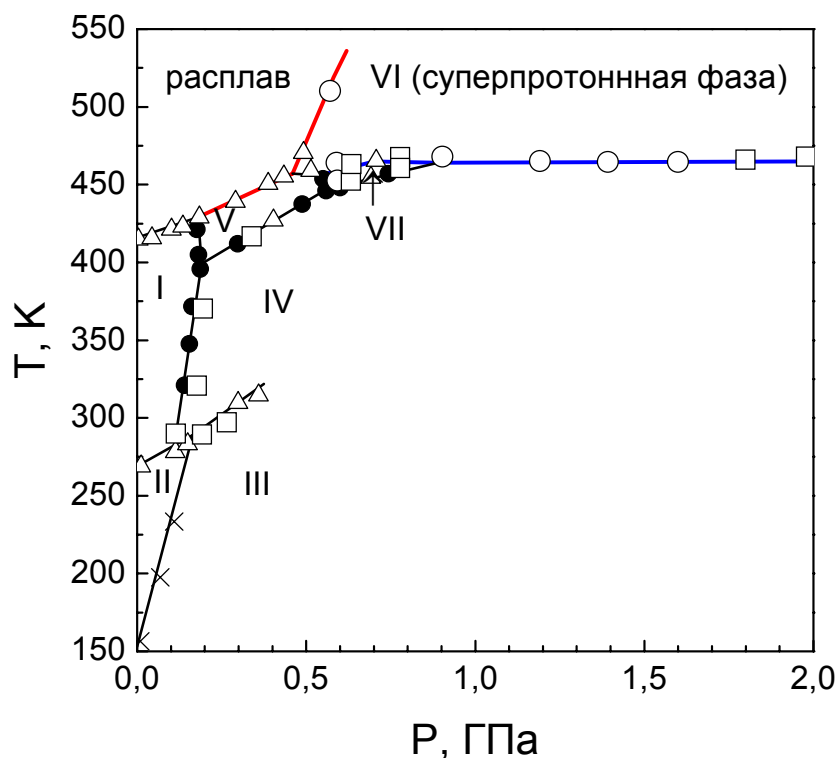
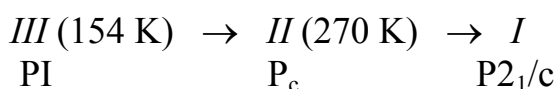


Рисунок 2.4. Фазовая P - T - диаграмма кристалла NH_4HSO_4 по данным работ [77-80]. Кружочки данные ДТА; квадраты –проводимости; черные точки-данные [77]; треугольники-[78,79]; кресты-[78]. Синие линии отвечают суперпротонному фазовому переходу, красные - плавлению.

равновесия, определенные в работах [77-79], а кружочками, квадратами и цветными линиями – данные наших работ. В результате всех исследований

было обнаружено 5 новых фаз высокого давления и зафиксировано 7 тройных равновесий с координатами: 0.186 ± 0.001 ГПа, 399.3 ± 0.5 К *I-IV-V* [77]; 0.566 ± 0.002 ГПа, 450 ± 2 К *IV-V-VII* [77]; ~ 0.1 ГПа, ~ 280 К *II-I-IV* [79]; ~ 0.15 ГПа, ~ 286 К *II-IV-III* [79]; ~ 0.18 ГПа, 430 К *I-V-Liq.* [79]; ~ 0.4 ГПа, ~ 455 К *V-Liq.-VI* [79]; ~ 0.52 ГПа, ~ 455 К *V-VI-VII* [79]; 0.88 ± 0.03 ГПа, 464 ± 1 К *VII-VI-IV* [80].

При атмосферном давлении наблюдаются в кристалле NH_4HSO_4 два сегнетоэлектрических фазовых перехода:



Впервые линии равновесия, отвечающие переходам *I-II* и *II-III*, были исследованы в [78]. Было найдено, что температуры обеих точек Кюри практически линейно повышаются с давлением: $dT_{I-II}/dP = 140 \pm 10$ К/ГПа и $dT_{II-III}/dP = 760 \pm 40$ К/ГПа. Одним из интересных результатов этой работы было найденное уменьшение диэлектрической проницаемости ϵ в верхней точке Кюри с ростом давления. Причем при $P \approx 0.12$ ГПа диэлектрическая проницаемость уже не проявляла аномалию λ – типа. Основываясь на этом факте и результатах исследования сегнетоэлектрического перехода в кристалле TGSe, авторы [79] предположили, что в NH_4HSO_4 для верхней точки Кюри под давлением должна происходить смена рода перехода. Проведенные ими исследования позволили зафиксировать на линии переходов *I-II* появление температурного гистерезиса при $P \approx 0.06$ ГПа свидетельствующем о переходе Igo рода и существовании трикритической точки.

Фазы высокого давления *IV*, *V* и *VII* впервые были обнаружены в [77]. При комнатной температуре переход *I-IV* происходит при $P \approx 0.1$ ГПа и характеризуется значительным изменением объема 2.3% [77] и гистерезисом по давлению ~ 0.15 ГПа [79]. Диэлектрическая проницаемость при этом переходе изменяется скачком, величина которого несколько уменьшается с температурой [79]. Линия превращений *III-IV* определялась по аномалиям в

температурных зависимостях ϵ при различных давлениях [79]. Интерес к изучению этого перехода был обусловлен тем обстоятельством, что линия переходов *II-III*, определенная в [78], практически совпадала с линией переходов *I-IV*, построенной Бриджменом и экстраполированной на низкие температуры. Однако детальные исследования, предпринятые в [79], позволили установить, что эти линии соответствуют разным фазовым переходам.

Зависимость температуры плавления от давления детально изучалось в [79] методом ДТА. Такое внимание к исследованию кривой плавления было инициировано работой [81]. В этой работе на основании теоретико-группового анализа было предсказано, что параэлектрическая фаза *I* должна быть сегнетоэластиком и иметь высоко симметричную прафазу $R\bar{m}mm$. Эта прототипная структура не реализуется при атмосферном давлении, в связи с чем и были предприняты ее поиски при высоком давлении. Авторы [79] выявили резкое изменение наклона кривой плавления при $P \approx 0.1$ ГПа, что могло указывать на существование тройной точки и нового фазового равновесия вблизи кривой плавления. Однако надежно зафиксировать сам фазовый переход они не смогли. При давлении $P \geq 0.4$ ГПа на кривой плавления была обнаружена тройная точка, обусловленная образованием новой фазы высокого давления *VI* [79]. Именно эта фаза и стала особым предметом наших исследований в плане поиска суперпротонных фаз под давлением в кристаллах типа MeHSO_4 .

При атмосферном давлении проводимость NH_4HSO_4 исследовалась в ряде работ. Прямыми измерениями газовой выделенности было показано, что она является протонной [82] и что величина объемной проводимости не превышает $10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, хотя поверхностная достигает вблизи температуры плавления гораздо больших значений [83].

Таким образом, в этом соединении, в отличие, например, от кристалла CsHSO_4 , суперпротонный фазовый переход при $P=1$ атм. отсутствует. Однако проведенные исследования фазовой P - T -диаграммы кристалла CsHSO_4

показали, что с давлением температура суперпротонного перехода T_{sp} меняется значительно слабее, чем плавления $T_{пл}$. Поэтому мы предположили, что в NH_4HSO_4 при атмосферном давлении виртуально $T_{sp} > T_{пл}$ и приложение давления может привести к стабилизации суперпротонной фазы. Иными словами, если в NH_4HSO_4 действительно имеет место высокопроводящая фаза высокого давления, то экстраполяция линии, отвечающая этому переходу, на атмосферное давление даст значения T_{sp} , выше соответствующей температуры плавления $T_{пл}$. В пользу этой нашей гипотезы говорили данные о влиянии катионного замещения на температуру суперпротонного перехода в кристаллах семейства гидроселенатов MeHSeO_4 . Для них было найдено, что при изменении катионного радиуса ($\text{Cs} \rightarrow \text{NH}_4 \rightarrow \text{Rb}$) температура T_{sp} увеличивается ($400\text{K} \rightarrow 417\text{K} \rightarrow 446\text{K}$) [7,65,68]. Перенося этот результат на кристаллы семейства гидросульфатов и учитывая известное эмпирическое правило, согласно которому замена катиона с большим (меньшим) ионным радиусом эквивалентна повышению (понижению) гидростатического давления, можно было также надеяться на появление суперпротонной фазы в NH_4HSO_4 при высоком давлении.

Здесь следует отметить, что поверхностная составляющая проводимости в аммониевом гидросульфате имела особенности вблизи точки плавления, которые, по всей видимости, связаны с фазовыми переходами в поверхностных слоях [83]. В связи с этим обстоятельством определение ионной проводимости в NH_4HSO_4 при высоком давлении проводились по схеме измерений с "охранным кольцом" [57], позволяющим разделять вклады от объемной σ_b ("bulk") и поверхностной σ_s ("surface") составляющих.

Высокотемпературная область фазовой P - T -диаграммы кристалла NH_4HSO_4 была нами детально исследована методами ДТА и проводимости (светлые кружочки, треугольники и цветные линии на рис 2.4). Исходя из сравнения фазовой P - T -диаграммы NH_4HSO_4 и P - T -диаграммы CsHSO_4 , можно было ожидать, что возможными суперпротонными фазами в NH_4HSO_4 являются фазы V , VI , VII . Действительно, измерения объемной проводимости

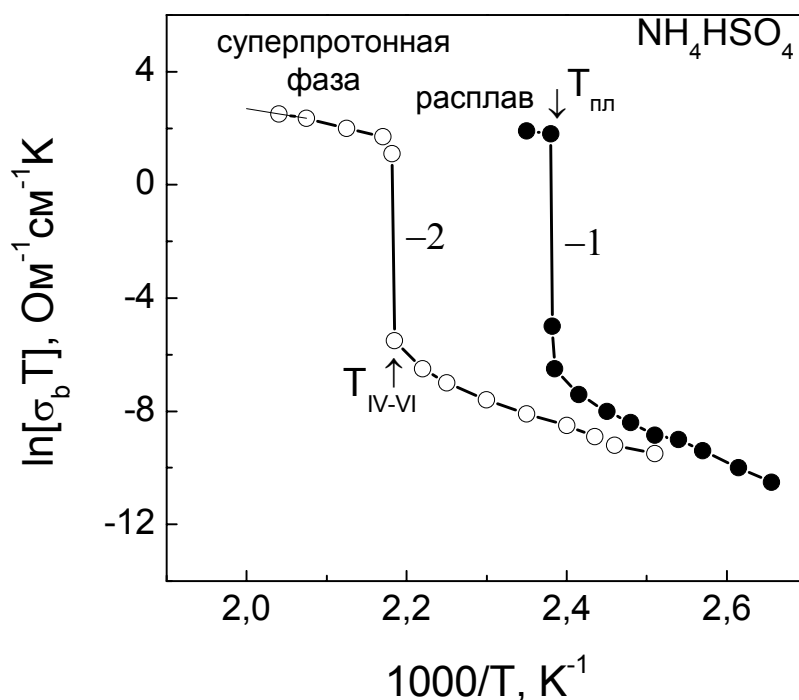


Рисунок 2.5. Температурные зависимости объемной проводимости $\sigma_b(T)$ кристалла NH_4HSO_4 , измеренные при плавлении (кривая 1, $P=1$ атм) и при суперпротонном фазовом переходе $IV-VI$ (кривая 2, $P=0.41$ ГПа).

$\sigma_b(T)$ при различных давлениях позволили нам установить, что в фазе VI реализуется высокая проводимость (Рис.2.5). Следует заметить, что температура перехода T_{IV-VI} в диапазоне давлений 1.0–2.0 ГПа остается практически неизменной (Рис. 2.4), тогда как температура плавления возрастает с давлением очень резко ($dT_{пл}/dP \sim 140 \text{ K/ГПа}$). Подобное соотношение, как отмечалось выше, имеет место и в CsHSO_4 . Величина проводимости в NH_4HSO_4 при суперпротонном фазовом переходе $IV-VI$ изменялась скачком примерно на три порядка, достигая в фазе VI значений $\sim 10^{-3} - 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ (Рис.2.5), типичных для других суперпротонных кристаллов семейства MeHAO_4 . Величина температурного гистерезиса для этого превращения составляла $\sim 3-5^\circ$ и не зависела от давления. На идентичность свойств фазы VI с суперпротонными фазами других кристаллов

этого семейства указывают также следующие экспериментальные факты. В фазе *VI* температурные зависимости проводимости хорошо описываются выражением Аррениуса с энтальпией активации $H_a = 0.32$ эВ и $A = 4 \times 10^4$ Ом⁻¹см⁻¹К, что согласуется с типичными значениями для суперпротонных фаз этой группы (см. Главу 4). В поляризованном свете на образцах всех срезов исходно монокристаллических образцов NH₄HSO₄ после охлаждения из фазы *VI* до комнатной температуры и снятия давления наблюдается блочная структура аналогичная структуре, обнаруженной в других кристаллах этой группы после их охлаждения из суперпротонной фазы.

Таким образом, в кристалле NH₄HSO₄ действительно небольшое давление индуцирует высокопроводящее состояние, которое по многим своим физическим параметрам идентично суперпротонным фазам кристаллов MeHAO₄, реализующихся при атмосферном давлении.

2.4. Фазовая *P-T* диаграмма кристалла RbHSO₄.

При атмосферном давлении в кристалле RbHSO₄ известен один структурный фазовый переход при $T = 263$ К из параэлектрической фазы *I* (пр.гр. P2₁/с) в сегнетоэлектрическую фазу *II* (пр.гр. P_c) [84]. Фазовая *P-T*-диаграмма RbHSO₄ исследовалась в [85-88] и на основании этих данных приведена на Рис.2.6. На этом рисунке сплошными темными линиями показаны линии равновесия согласно работам [85,86,88], а кружочками, треугольниками и цветными линиями – данные наших измерений. В результате проведенных исследований были обнаружены две новые фазы высокого давления (*III* и *IV*) и зафиксировано три тройных равновесия: *I-II-III* ($P = 0.69$ ГПа, $T = 346$ К), *Liq.-I-IV* ($P = 0.29$ ГПа, $T = 495$ К), *I-III-IV* ($P = 0.60$ ГПа, $T = 466$ К).

Влияние давления на температуру сегнетоэлектрического перехода *I-II* впервые исследовали в работе [85], где было найдено, что T_{I-II} линейно повышается со скоростью $dT_{I-II}/dP = 123 \pm 1$ К/ГПа. Линию переходов *II-III*

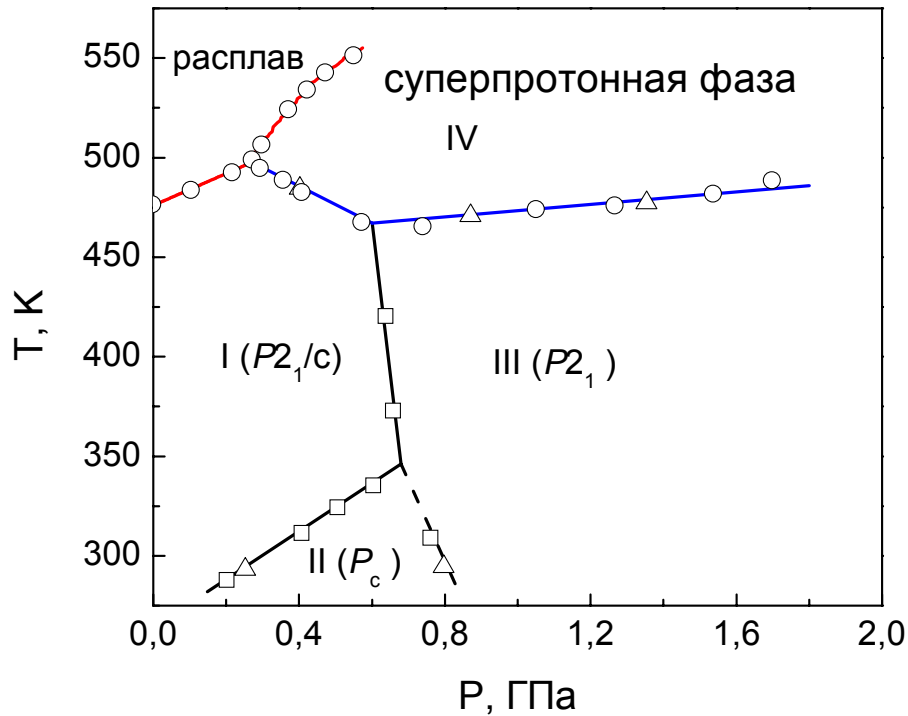


Рисунок 2.6. Фазовая P - T - диаграмма кристалла RbHSO_4 по данным работ [85-88]. Кружочки данные ДТА; треугольники –проводимости; квадраты- литературные данные [85,86,88]. Синие линии отвечают суперпротонному переходу, красные–плавлению.

детально исследовать не удалось из-за очень медленной кинетики этого перехода, и ее положение, оцененное по двум точкам, показано на Рис.2.6 пунктиром.

Новая фаза высокого давления возникает в кристалле RbHSO_4 при давлениях выше 0,29 ГПа (Рис.2.6). Линия перехода I - IV является практически линейной и имеет отрицательный наклон $dT_{I-IV}/dP = -80 \pm 15$ К/ГПа. После тройной точки I - III - IV температура перехода в фазу IV уже повышается с давлением и наклон соответствующей линии III - IV составил $dT_{III-IV}/dP = 18 \pm 7$ К/ГПа.

При атмосферном давлении температура плавления RbHSO_4 составляет $T_{\text{пл}} = 476$ К. Зависимость $T_{\text{пл}} = f(P)$ была изучена методом ДТА и в области стабильности фазы I она является линейной функцией давления:

$$T_{\text{пл}} = 476 + 80.1 \times P \quad (2.10)$$

где температура выражается в К, а давление в ГПа.

В области стабильности фазы IV при $P \geq 0.55$ ГПа кривая плавления $T_{\text{пл}}=f(P)$ имеет явно нелинейный характер и экстраполяция ее на основании уравнения Саймона приводит к выражению [88]:

$$P = 0.27 + 1.57 \times 10^{-3} \times (T_{\text{пл}} - 498)^{1.28} \quad (2.11)$$

По аналогичным причинам, обсуждавшимся ранее, в случае кристалла NH_4HSO_4 суперионный фазовый переход при высоком давлении можно было ожидать и в RbHSO_4 . При атмосферном давлении в фазе I объемная проводимость этого соединения не превышала $10^{-8} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$. Температурная зависимость σ_b имела аррениусовский характер со значениями предэкспоненциального множителя $A = 1.99 \times 10^8 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}\text{К}$ и энтальпии активации $H_a = 1.25 \text{ эВ}$, характерными для собственной протонной проводимости в низкопроводящих фазах. Из-за наличия поверхностных эффектов в RbHSO_4 аналогичных тем, которые наблюдаются в аммониевом гидросульфате, определение ионной проводимости в RbHSO_4 также проводились по схеме измерений с "охранным кольцом".

При фазовых переходах I-IV и III-IV проводимость σ_b изменялась скачком более чем на четыре порядка, достигая в фазе IV значений $\sim 10^{-3} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ (Рис.2.7). Величины предэкспоненциального множителя $A = 0.8 \times 10^3 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}\text{К}$ и энтальпии активации $H_a = 0.25 \text{ эВ}$ в этой фазе имели типичные значения для суперпротонных фаз MeHAO_4 соединений. Характерно, что проводимость расплава оказалась лишь незначительно выше проводимости фазы IV (Рис.2.7). Измерения энтальпии плавления (теплоты плавления при постоянном давлении), выполненные в [88], свидетельствуют, что при переходе I-IV $\Delta Q = 4.8 \text{ кДж/моль}$. Откуда скачек энтропии при этом переходе $\Delta S_{\text{I-IV}} = \Delta Q_{\text{I-IV}} / T_{\text{I-IV}} \approx 10 \text{ Дж/моль} \times \text{К}$, что весьма близко к величине изменения энтропии при суперпротонном фазовом переходе в CsHSO_4 ($11 \text{ Дж/моль} \times \text{К}$).

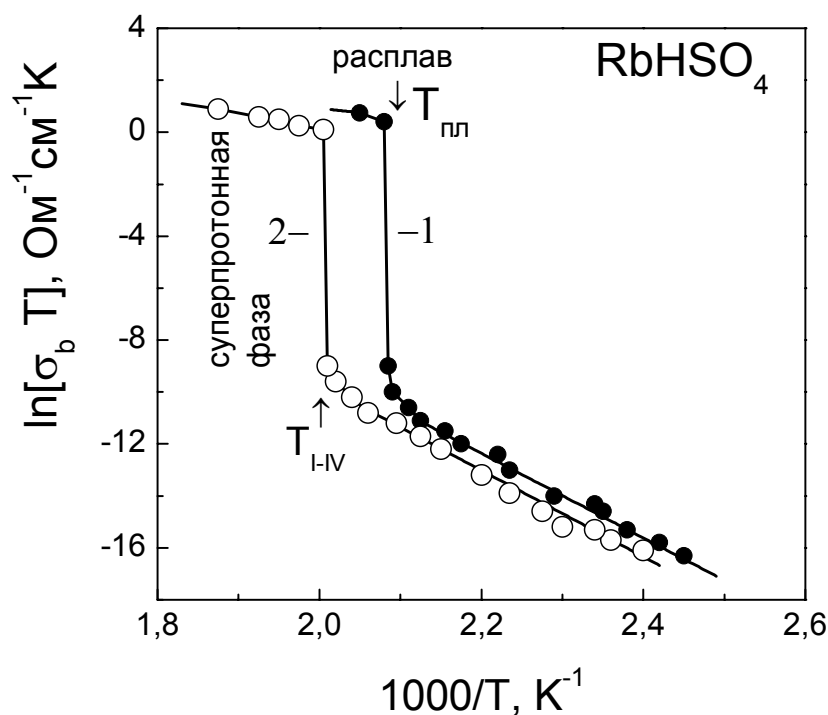


Рисунок 2.7. Температурные зависимости объемной проводимости $\sigma_b(T)$ кристалла RbHSO_4 , измеренные при плавлении (кривая 1, $P=1$ атм) и при суперпротонном фазовом переходе I-IV (кривая 2, $P=0.39$ ГПа).

Следовательно, и в кристалле RbHSO_4 гидростатическое давление $P \geq 0,29$ ГПа индуцирует суперпротонную фазу, температурная область стабильности которой расширяется при повышении давления. Однако, в отличие от кристаллов CsHSO_4 , CsDSO_4 и NH_4HSO_4 , в данном соединении вначале имеет место резкое понижение температуры суперионного перехода с давлением. В этой связи отметим следующее. Структурный мотив в расположении тяжелых атомов в фазе I кристалла RbHSO_4 напоминает структурный мотив фазы III кристалла CsHSO_4 [70,89]. Но в CsHSO_4 и в его дейтерированном аналоге суперпротонной фазе предшествует иная кристаллическая структура - фаза II. Хотя обе фазы и III, и II в CsHSO_4 образуют подгруппу с высокопроводящей фазой I (но не между собой) суперпротонный переход типа III – I не наблюдался и в других соединениях

MeHAO₄ группы. Данный результат для RbHSO₄ иллюстрирует возможность перехода такого типа.

Отметим, что наши результаты, полученные на кристаллах NH₄HSO₄ и RbHSO₄, является первым экспериментальным доказательством возможности индуцирования суперпротонных (или в более широком смысле – суперионных) фаз высоким давлением в тех соединениях, где эти фазы отсутствуют при $P=1$ атм.

2.5. Общие закономерности фазовых P - T диаграмм суперпротонных проводников семейства MeHAO₄ (Me=Cs, NH₄, Rb; A=S, Se).

Выше отмечалось, что во всех селенатных аналогах (CsHSeO₄, NH₄HSeO₄ и RbHSeO₄) суперпротонные фазы реализуются при атмосферном давлении. Для двух из них, CsHSeO₄, и RbHSeO₄, авторами [68,90,91] были изучены фазовые P - T -диаграммы в области суперпротонных переходов, которые приведены на Рис. 2.8-2.9.

Фазовый переход в суперпротонное состояние в кристалле CsHSeO₄ происходит при $T=400$ К, что является самой низкой температурой для данного класса соединений. Согласно структурным исследованиям низкопроводящая фаза *II* и суперпротонная фаза *I* этого кристалла полностью структурно изоморфны соответствующим фазам *II* и *I* кристалла CsHSO₄ [70].

Как видно из Рис.2.8, высокотемпературная часть фазовой P - T -диаграммы этого кристалла обнаруживает топологическое подобие высокотемпературной области суперпротонных переходов кристалла CsHSO₄ (Рис.2.1). В диапазоне давлений $P<0.56$ ГПа температура суперпротонного перехода *II*-*I* практически не зависит от давления (Рис.2.8). При $P>0.56$ ГПа линия переходов *II*-*I* расщепляется с образованием новой фазы высокого давления *IV*. Последнее позволяет предположить наличие также низкотемпературной фазы *III*, подобно той, что реализуется в CsHSO₄ при

$P > 1.1$ ГПа (Рис.2.1, фаза *IV*). Однако экспериментально зафиксировать фазовый переход *II-III* с использованием DSC методики авторы данной работы не смогли, и на фазовой диаграмме предполагаемая линия превращений *II-III* нанесена пунктиром. Методом DSC не удалось также зафиксировать переход *III-IV* в интервале давлений $0.6 < P < 0.8$ ГПа, что является довольно неожиданным. Дело в том, что по аналогии с CsHSO_4 данный переход должен быть переходом в высокопроводящую фазу и, следовательно, характеризоваться значительными изменениями энтропии. Величины наклонов для переходов *III-IV* и *IV-I* составили: $dT_{\text{III-IV}}/dP = 77$ К/ГПа и $dT_{\text{IV-I}}/dP = 55$ К/ГПа, соответственно.

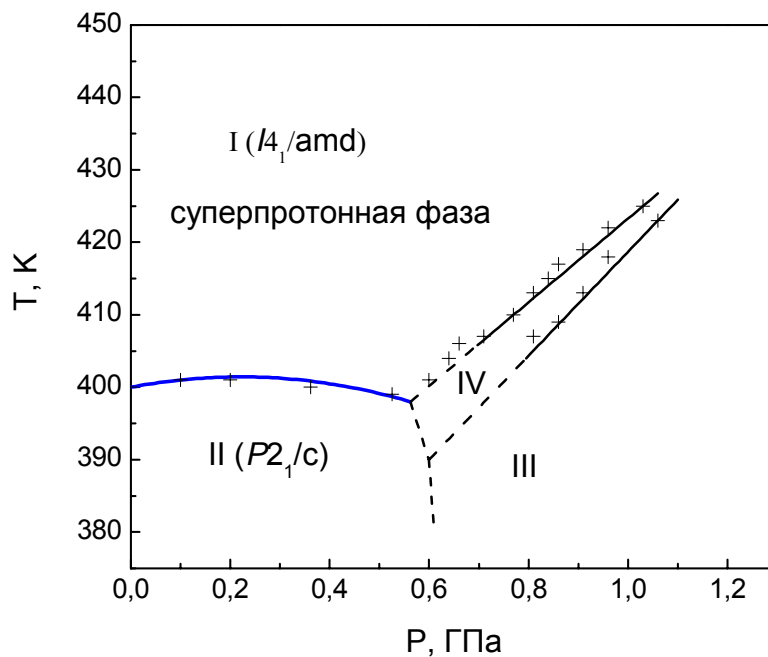


Рисунок 2.8. Фазовая P-T-диаграмма кристалла CsHSeO_4 в области суперпротонных фазовых переходов согласно данным работы [68,90]. Синяя линия отвечает суперпротонному фазовому переходу.

Исходя из полученных данных, изменение объема при суперпротонном фазовом переходе *II-I* должно быть пренебрежимо малым [68]. Однако согласно дилатометрическим данным [71] относительное изменение объема

при этом переходе составило $\Delta V_{II-I}/V_0=2\%$ и вычисленный наклон по уравнению Клапейрона-Клаузиуса оказался равным $dT_{II-I}/dP=91$ К/ГПа, что полностью расходится с экспериментальными результатами. Как было показано выше на примере кристалла CsHSO_4 , такое расхождение, скорее всего, обусловлено различием в поведении сжимаемостей низкопроводящей фазы *II* и суперпротонной фазы *I*. Однако для более надежных выводов необходимы исследования зависимостей $V(P)$ при различных температурах, подобно тем, что нами были сделаны в CsHSO_4 .

Положение в P - T -плоскости линии суперпротонного перехода *II-I* кристалла RbHSeO_4 (Рис.2.9) исследовалось до давлений $P<0.85$ ГПа [68,90]. Найдено, что в диапазоне давлений $P<0.4$ ГПа температура суперпротонного перехода уменьшалась с давлением по линейному закону:

$$T_{II-I}=447 \text{ К} - 36.1 \times P \quad (2.12)$$

где P выражено в ГПа, а температура в К.

При более высоких давлениях наблюдалось повышение температуры суперпротонного перехода с наклоном $dT_{sp}/dP= 74$ К/ГПа. Такое изменение наклона подразумевает наличие тройной точки в области излома, однако экспериментально тройное равновесие обнаружено не было.

Сравнивая фазовую P - T -диаграмму RbHSeO_4 с областью суперпротонных фазовых переходов кристалла RbHSO_4 нетрудно увидеть их подобие. И в том и в другом случаях вначале температура суперпротонного фазового перехода падает с давлением, и в том и в другом случаях после тройной точки температура суперпротонного фазового перехода начинает расти.

Рассматривая все приведенные в данной Главе фазовые P - T -диаграммы суперпротонных проводников семейства MeHAO_4 (Рис. 2.2, 2.4, 2.6, 2,8,2.9) можно сделать следующие обобщающие выводы.

Замена серы на селен действует подобно гидростатическому давлению. Действительно, для CsHSO_4 с CsHSeO_4 и RbHSO_4 с RbHSeO_4 такая замена эффективно приводит к сдвигу влево и вниз всей фазовой P - T -диаграммы

(Рис. 2.2, 2,8, 2,6, 2.9). В рамках континуальной модели [92] это

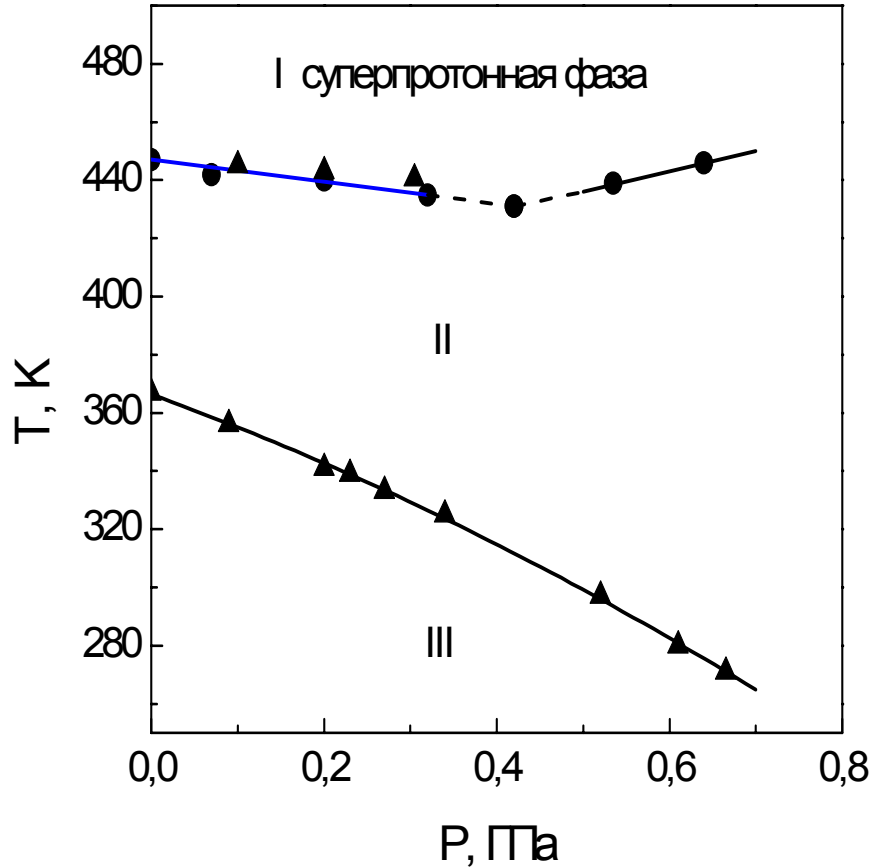


Рисунок 2.9. Фазовая P - T -диаграмма кристалла RbHSeO_4 . Треугольники-данные работы [91], кружочки - [68,90]. Синяя линия отвечает суперпротонному фазовому переходу, имеющим место при 1 атм..

соответствует внедрению катиона с большим радиусом в изотропную среду. В результате возникает «внутренне» давление на исходную кристаллическую решетку, приводящее к изменению объема среды. За изменение объема можно взять разность соответствующих объемов ионов SO_4 и SeO_4 тетраэдров, за объем которых можно принять сферу соответствующего радиуса. Тогда эффективное давление $\Delta P_{\text{эфф}}$ на решетку составит [93,94]:

$$\Delta P_{\text{эфф}} = \frac{\Delta V}{V_V \gamma} = \frac{4\pi}{3} \frac{[R_{\text{Se}}^3 - R_S^3]}{V_M \gamma} \quad (2.13)$$

где R_{Se} и R_S – Se-O and S-O расстояния в SeO_4 и SO_4 тетраэдрах, соответственно; γ - изотермическая сжимаемость, и V_M молярный объем сульфатного кристалла.

Для рассматриваемых кристаллов молярный объем составляет $\sim 70 \text{ см}^3/\text{моль}$, сжимаемость $\sim (2-6) \times 10^{10} \text{ м}^2/\text{н}$. Структурные исследования в этом семействе соединений в основном проводились на сульфатных кристаллах, где было найдено, что расстояния S-O для четырех атомов кислорода имеют различную длину, меняясь от 1.44 \AA до 1.56 \AA [12,62,66,95,96]. Что касается расстояний в SeO_4 группах, то для фазы II кристалла $CsHSeO_4$ эти расстояния меняются в диапазоне $1.48 \div 1.60 \text{ \AA}$ [97]. Беря средние значения этих расстояний, несложно найти, что эффективное давление составит $\sim 0.3-1 \text{ ГПа}$, что выглядит весьма правдоподобно.

Влияние замещения катиона в $MeHAsO_4$ соединениях на положение линий суперпротонных переходов на фазовой P - T -диаграмме имеет более сложный характер. Например, для сульфатных соединений замена $Cs \rightarrow NH_4 \rightarrow Rb$ приводит не только к изменению величины наклона линий суперпротонного перехода, но также и к изменению знака наклона. Тем не менее, все проанализированные здесь фазовые P - T -диаграммы выглядят топологически подобными.

2.6. Выводы к Главе 2.

Найдено, что в суперпротонных кристаллах семейства щелочных гидросульфатов и гидроселенатов под давлением имеет место полиморфизм суперпротонных фаз, когда для одного вещества наблюдается несколько суперпротонных состояний, отличающихся величиной проводимости и энергией активацией. Исходя из анализа фазовой P - T -диаграммы суперпротонного проводника CsHSO_4 и анализа поведения температуры суперпротонного фазового перехода в селенатных аналогах, предположено и затем экспериментально показано, что небольшое гидростатическое давление ~ 0.3 - 0.4 ГПа может индуцировать суперпротонные фазы в тех кристаллах, где эти фазы отсутствуют при атмосферном давлении. Установлено, что расхождение между расчетной величиной линии наклона суперпротонного фазового перехода в CsHSO_4 и экспериментально измеренным изменением температуры этого перехода с ростом давления до ~ 1 ГПа обусловлено более высокой величиной сжимаемости суперпротонной фазы по сравнению с низкопроводящей.

Глава 3.

Фазовые P - T -диаграммы кристаллов с квазидвумерной системой динамически разупорядоченных водородных связей

3.1 Введение.

После открытия суперпротонного состояния в кристаллах типа $MeHAO_4$ (где $Me = Cs, NH_4, Rb$; $A = S, Se$) начался интенсивный поиск состояний с высокой протонной проводимостью среди других более сложных по составу сульфатов и селенатов. В 1987 году группе Баранова А.И. и Шувалова Л.А. (ИК РАН) удалось вырастить монокристаллические образцы $Rb_3H(SeO_4)_2$ и исследовать структуру и физические свойства этого соединения, в том числе и проводимость. Было найдено, что в этом кристалле при температуре 451 К

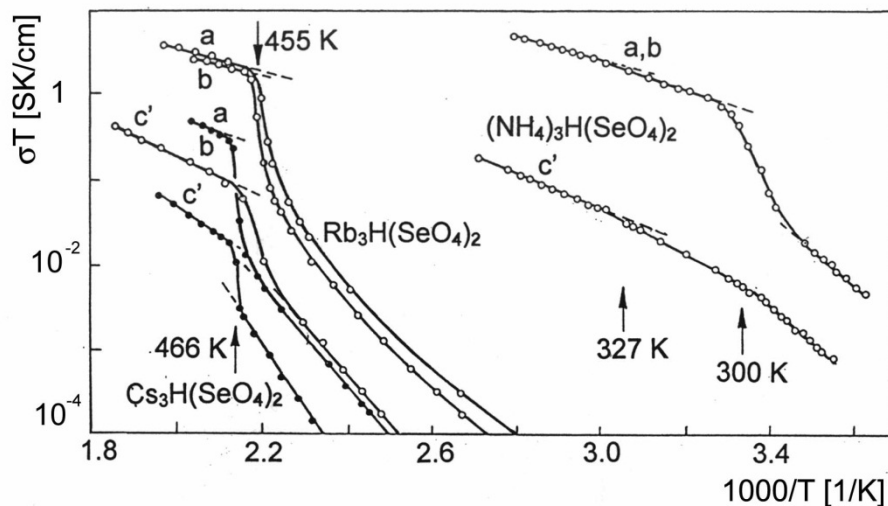


Рисунок 3.1. Протонная проводимость некоторых кристаллов $Me_3H(AO_4)_2$ группы для различных кристаллографических направлений [98]. Ось 3го порядка соответствует направлению c . Указаны температуры суперпротонных фазовых переходов.

наблюдается переход в состояние с высокой протонной проводимостью. Причем температурная зависимость проводимости в $Rb_3H(SeO_4)_2$ аномально

возрастала в широком диапазоне температур, указывая на фазовый переход *II*-го рода или близкого ко *II*-му роду. Позднее [98] показали, что проводимость в этом и ряде других подобных кристаллах имеет квазидвумерный характер как в низкопроводящей, так и в суперпротонной фазах (Рис.3.1). Имевшие к тому времени структурные данные свидетельствовали о том, что кристаллы семейства $\text{Me}_3\text{H}(\text{AO}_4)_2$ (где $\text{Me} = \text{Cs}, \text{NH}_4, \text{Rb}$; $\text{A} = \text{S}, \text{Se}$) являются изоструктурными как в низкопроводящей, так и в суперпротонной фазах. В низкопроводящей фазе $\text{Me}_3\text{H}(\text{AO}_4)_2$ кристаллы имеют моноклинную структуру с пространственной группой $C2/c$. В этой фазе в качестве структурного мотива можно выделить смешанные слои из AO_4 тетраэдров и щелочного металла, которые

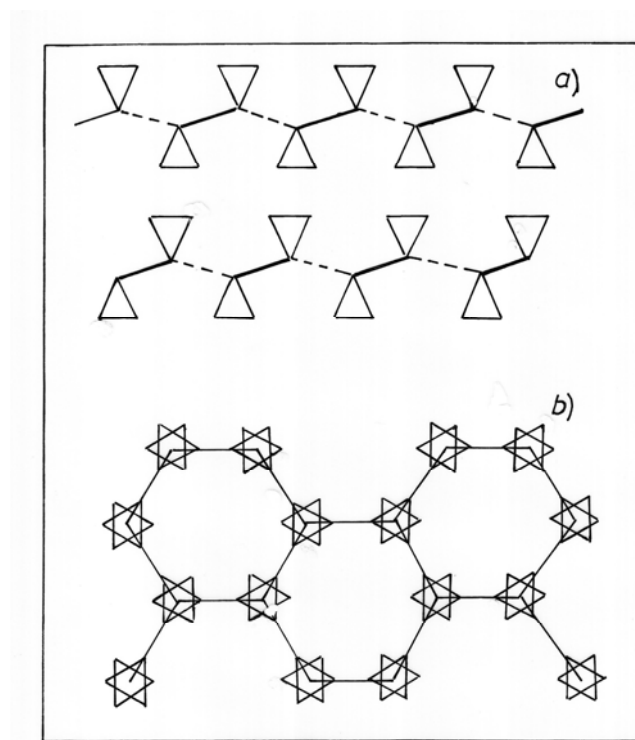


Рисунок 3.2. Схематическое изображение системы водородных связей в низкопроводящих (а) и суперпротонных фазах $\text{Me}_3\text{H}(\text{AO}_4)_2$ кристаллов. Сплошные линии, соединяющие вершины тетраэдров, соответствуют наличию водородной связи, пунктир - ее отсутствию.

чередуются со слоями, состоящими из одних только щелочных металлов. Водород попарно связывает AO_4 тетраэдры из верхнего и нижнего слоев, как

это схематически показано на Рис.3.2а. При суперпротонном фазовом переходе симметрия кристаллической решетки повышается до тригональной (пр.гр. $R\bar{3}m$), причем ось третьего порядка проходит перпендикулярно описанным выше слоям. В соответствии с такими симметричными изменениями число структурно-эквивалентных позиций в протонной подрешетке увеличивается в 3 раза (Рис.3.2б) при переходе в высокопроводящее состояние. Таким образом, в плоскости (001) возникает динамически разупорядоченная сетка водородных связей, что и обуславливает анизотропию протонной проводимости в кристаллах этого семейства. Калориметрические исследования показали, что изменение энтропии при суперпротонном фазовом переходе в этих кристаллах близко к величине $\Delta S_{\text{conf}} = R \ln 3 \approx 9.13$ Дж/моль \times К, соответствующей изменению конфигурационной энтропии при структурном переходе $C2/c \rightarrow R\bar{3}m$ [93].

Экспериментальные исследования по влиянию давления на суперпротонные фазовые переходы в $Me_3H(AsO_4)_2$ кристаллах были впервые проведены нами. Поэтому все представленные ниже результаты там, где это специально не оговаривается, являются приоритетом настоящей работы.

3.2. Фазовая P - T -диаграмма суперпротонного проводника $Rb_3H(SeO_4)_2$.

При атмосферном давлении в $Rb_3H(SeO_4)_2$ в интервале температур 100–550 К наблюдается следующая последовательность фазовых превращений [8,99,100]:

III ($T=448$ К) ——— III' ($T=451$ К) ——— II ($T=606$ К)

$C2/c$

$C2/m$

$R\bar{3}m$

Как видно, в общую для всех $Me_3H(AsO_4)_2$ кристаллов последовательность равновесных фаз $C2/c$ и $R\bar{3}m$ вклинивается промежуточная фаза $C2/m$, область существования которой, составляет всего $\sim 3^\circ$. Она была впервые

открыта нами [99] в результате проведенных прецизионных рентгеноструктурных и калориметрических исследований этого кристалла. Эти измерения показали, что фазовый переход $III'-II$ является переходом первого рода и сопровождается изменением объема $\Delta V_{III'-II}/V_0 = -0.3\%$ и тепловым эффектом $\Delta H_{III'-II} \approx 3$ кДж/моль. При фазовом переходе из низкопроводящей фазы III в промежуточную III' объем менялся без скачков, непрерывным образом (в пределах экспериментальной ошибки), а тепловой эффект составил $\Delta H_{III-III'} \approx 0,7$ кДж/моль.

На Рис.3.3 показаны температурные зависимости проводимости монокристаллического образца $Rb_3H(SeO_4)_2$, измеренные вдоль $[001]$ (ось c)

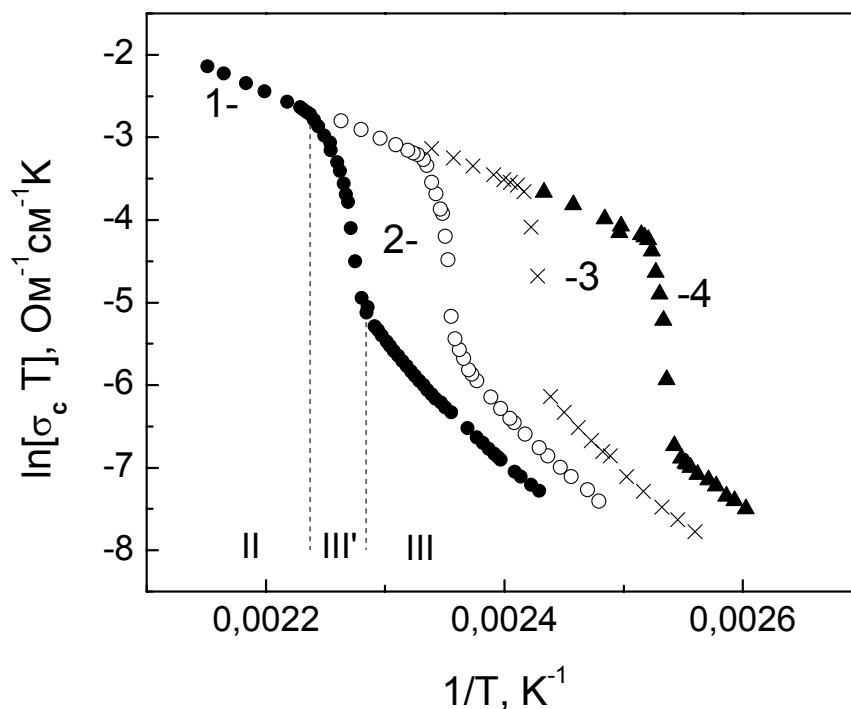


Рисунок 3.3. Температурные зависимости проводимости σ_c монокристаллического образца $Rb_3H(SeO_4)_2$, измеренные вдоль оси c при давлениях: 1–0,09 ГПа; 2–0,37 ГПа; 3–0,63 ГПа и 4–0,86 ГПа.

при различных гидростатических давлениях. Как видно из рисунка, фазовые переходы $III-III'$ и $III'-II$ трудно разделить друг от друга на температурных зависимостях проводимости из-за резкого роста σ в узком температурном

интервале ($\approx 3-5^0$), который включает область стабильности промежуточной фазы III' . Однако из рисунка видно, что с ростом давления аномалии проводимости становятся более резкими. Основываясь на наших рентгеноструктурных и калориметрических данных, можно предположить, что изменение характера аномалии проводимости в последовательности фазовых переходов $III \rightarrow III' \rightarrow II$ связано с уменьшением температурного интервала стабильности промежуточной фазы III' . На это также указывают данные ДТА. Несмотря на то, что в ДТА измерениях нам также не удалось разделить переходы $III \rightarrow III'$ и $III' \rightarrow II$ между собой, тем не менее, при малых давлениях наблюдалось плечо слева от самого пика, по-видимому, отвечающее переходу $III \rightarrow III'$. С ростом давления это плечо становилось все менее отчетливым, хотя ДТА сигнал оставался существенно несимметричным по своей форме. Поэтому положение линий $III-III'$ и $III'-II$, показанное на вставке фазовой $P-T$ - диаграммы (Рис. 3.4), имеет предположительный характер. Они проведены по точкам, отвечающим в случае проводимости температурному интервалу ее аномалии (см. кривую 1 на Рис. 3.3), а в случае ДТА сигнала – температурному интервалу между началом теплового эффекта и его максимумом. Линия, показанная на $P-T$ - диаграмме, как линия равновесия фаз III и II , отвечает среднему значению соответствующих температур перехода. Наклон этой линии составил $dT_{III-II}/dP = -(47 \pm 7)$ К/ГПа. Отметим, что эта величина согласуется в пределах экспериментальной ошибки со значением, рассчитанным из уравнения Клапейрона-Клаузиуса $dT_{III-II}/dP = \Delta V/\Delta S = -54$ К/ГПа, если в качестве ΔS взять полное изменение энтропии при переходе $III-II$ [99].

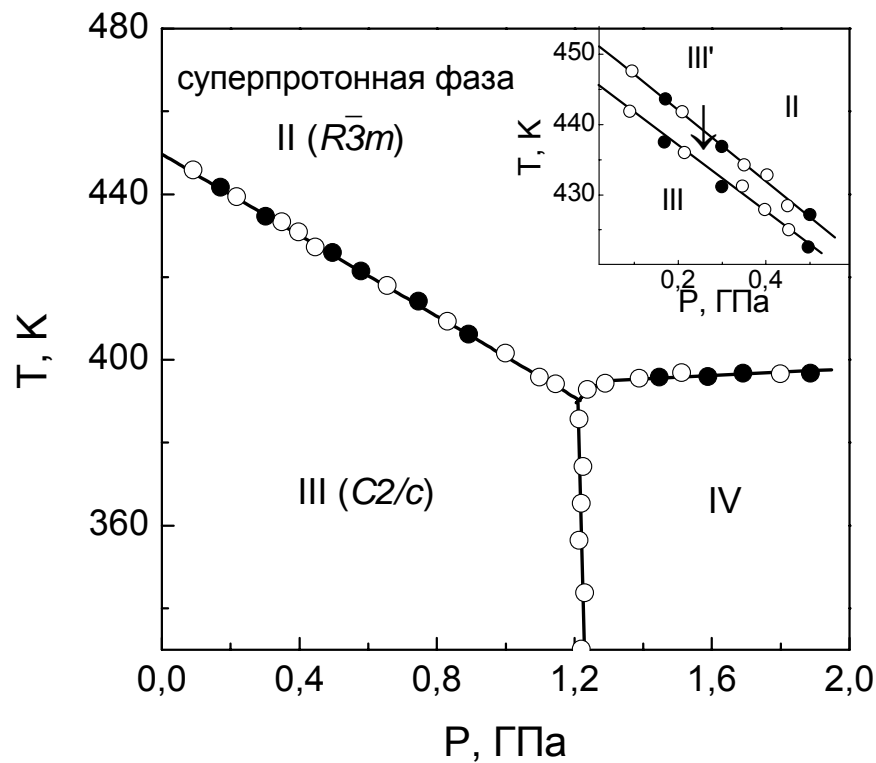


Рисунок 3.4. Фазовая P - T -диаграмма суперпротонного проводника $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ по данным проводимости (светлые точки) и ДТА (темные точки). На вставке показаны предполагаемые линии фазовых равновесий $III-III'$ и $III'-II$ (подробности в тексте).

Как видно из Рис.3.4, давление $P \geq 1.22$ ГПа индуцирует на фазовой P - T -диаграмме новую фазу IV . Линия переходов $III-IV$ определялась по аномалиям на барических зависимостях проводимости σ и диэлектрической проницаемости ϵ . Пример этих зависимостей, измеренных при $T=352$ К, приведен на Рис. 3.5. При переходе $III-IV$ проводимость увеличивалась скачком в 2-3 раза, тогда как изменение диэлектрической проницаемости носило более слабый характер (Рис. 3.5). Этот переход хорошо воспроизводился при повышении и понижении давления и не обнаруживал барического гистерезиса (в пределах ошибки измерений). С температурой давление перехода практически не менялось, что соответствует вертикальному расположению линии $III-IV$ в P - T -плоскости (Рис. 3.4). Наблюдаемый скачок в зависимости $\epsilon(P)$ свидетельствует о переходе Igo

рода, а отсутствие гистерезиса (в пределах ошибки) и достаточно быстрая кинетика (в обе стороны время полного превращения не превышало 10-20 сек.) указывает на незначительные структурные изменения и близость его к переходу *II*го рода. Увеличение проводимости в 2-3 раза позволяет предположить, что структурные изменения при этом переходе в основном

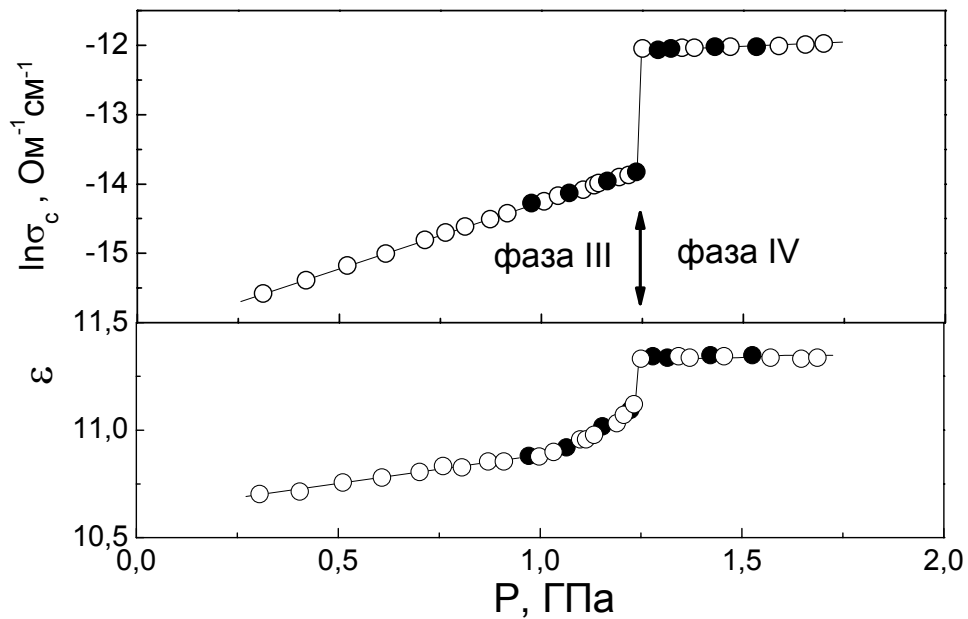


Рисунок 3.5. Барические зависимости проводимости σ_c и диэлектрической проницаемости ϵ , измеренные вдоль оси c при $T=352$ К, в области фазового перехода *III-IV*. Стрелкой указано давление перехода.

связаны с изменениями в кислородной и протонной подрешетках, тогда как положение тяжелого фрагмента атомов меняется слабо.

При переходе из фазы *IV* в высокопроводящую фазу *II* проводимость и диэлектрическая проницаемость увеличивались скачком [101] и, следовательно, переход *IV-II* является переходом I-го рода. Температурный гистерезис и в данном случае не наблюдался. С давлением температура этого суперпротонного перехода в отличие от фазового перехода *III(III')-II* уже повышалась и среднее значение наклона в интервале 1.3÷1.9 ГПа составило

$dT_{IV-II}/dP=12\pm 3$ К/ГПа, причем в районе тройной точки $III-II-VI$ линия фазового перехода $IV-II$ имела существенно нелинейный характер (Рис.3.4).

3.3. Фазовая P - T -диаграмма суперпротонного проводника $(NH_4)_3H(SO_4)_2$.

При атмосферном давлении в $(NH_4)_3H(SO_4)_2$ известно пять фазовых превращений [102,103]:

$VII(63\text{ К})$ — $V(133\text{ К})$ — $IV(140\text{ К})$ — $III(265\text{ К})$ — $II(413\text{ К})$ — I
Сегнетоэлектрический переход $VII-V$, а также переходы $IV-III$ и $III-II$ являются переходами II го рода, в то время как $V-IV$ и $II-I$ переходами I го рода. Для целей настоящей работы наибольший интерес представляет фазовый переход $II-I$, который, как показали структурные исследования, сопровождается изменением симметрии $C2/c \rightarrow R\bar{3}m$. Таким образом, фазы II и I в $(NH_4)_3H(SO_4)_2$ являются полностью структурно изоморфными

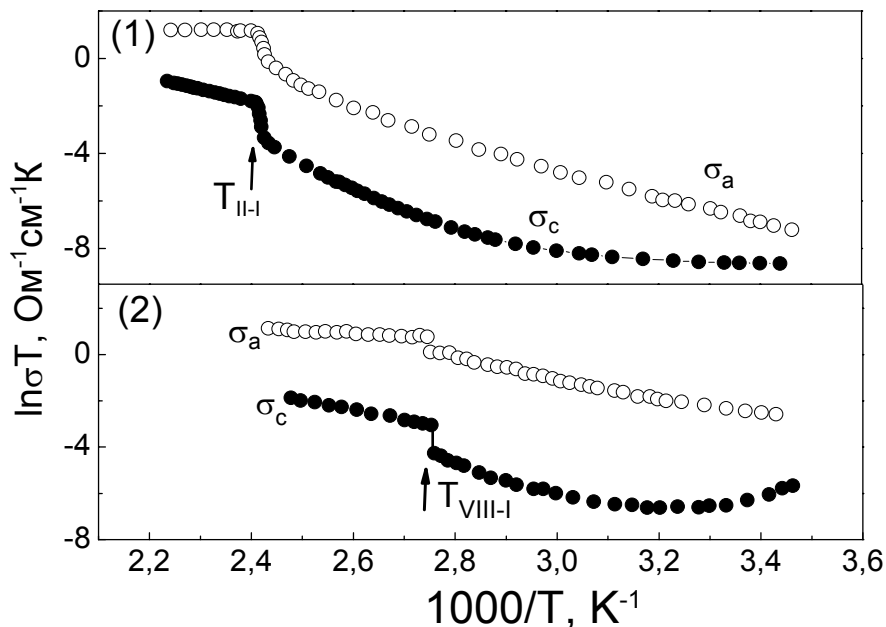


Рисунок 3.6. Температурные зависимости протонной проводимости в кристалле $(NH_4)_3H(SO_4)_2$ для двух кристаллографических направлений a и c , измеренные при $P=0.01$ ГПа (1) и $P=1.5$ ГПа (2), в области суперпротонных переходов $II-I$ и $VIII-I$, соответственно.

соответствующим фазам *III* и *II* кристалла $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$. Поэтому в соответствии с требованиями симметрии фазовый переход *II-I* в кристалле $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ должен сопровождаться разрушением статической и образованием квазидвумерной динамически разупорядоченной системы водородных связей, как это имеет место в $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$. Калориметрические исследования [103] показали, что при этом фазовом переходе изменение энтропии составляет $\Delta S = 10.5$ Дж/моль \times К, что близко к значению $R \ln 3$, соответствующему разупорядочению протонов по трем структурно-эквивалентным позициям. В работе [104] было найдено, что фаза *II* имеет протонную проводимость с числом переноса протонов $t \approx 99\%$. Таким образом, совокупность структурных, калориметрических и транспортных данных однозначно свидетельствует о суперпротонном фазовом переходе *II-I* в кристалле $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$.

Впервые температурные зависимости протонной проводимости в кристалле $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ для различных кристаллографических ориентаций были исследованы нами в работе [105]. Зависимости $\ln \sigma T$ для направлений **a** и **c**, измеренные при давлении близкого к атмосферному, показаны на Рис.3.6(1). Как видно из рисунка, проводимость в фазе *II* вдоль оси **a** более чем на порядок выше проводимости в перпендикулярном направлении (вдоль **c**), что является типичным для кристаллов $\text{Me}_3\text{H}(\text{AO}_4)_2$ группы и отражает структурные особенности сетки водородных связей. При переходе в фазу *I* проводимость резко возрастает и достигает значений $\sim 10^{-3} - 10^{-2}$ Ом $^{-1}$ см $^{-1}$ вдоль оси **a** и $\sim 10^{-4} - 10^{-3}$ Ом $^{-1}$ см $^{-1}$ вдоль оси **c**, сохраняя двумерный характер проводимости и в суперпротонной фазе *I*. Таким образом, данное соединение по своим структурным и транспортным характеристикам подобно описанному выше суперпротонному кристаллу $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$. Поэтому можно было ожидать подобия фазовых *P-T*-диаграмм этих кристаллов в области суперпротонных фазовых переходов.

Действительно, нами исследованная методами ДТА и проводимости фазовая *P-T*-диаграмма кристалла $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ (Рис.3.7) обнаруживает не

только качественное, но и количественное подобие с фазовой P - T -диаграммой $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$. [105]. И в том и в другом случаях вначале температура суперпротонного фазового перехода падает с давлением, далее возникает новая низкопроводящая фаза высокого давления и после тройной точки наблюдается рост температуры суперпротонного перехода. Для $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ линия суперпротонного фазового перехода $II-I$ хорошо описывается квадратичной зависимостью по давлению:

$$T_{II-I} = (413 \pm 2) \text{ К} - (59 \pm 3) \times P (\text{ГПа}) - (7 \pm 3) \times P^2 (\text{ГПа}^2) \quad (3.1)$$

где давление выражено в ГПа.

При малых давлениях величина наклона $dT_{II-I}/dP = -(59 \pm 3) \text{ К/ГПа}$ практически совпадает с аналогичной величиной $dT_{III-II}/dP = -(47 \pm 7) \text{ К/ГПа}$ для суперпротонного перехода в $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ (см. предыдущий параграф).

Как видно из Рис.3.7, давления, превышающие $1.0 \div 1.2 \text{ ГПа}$,

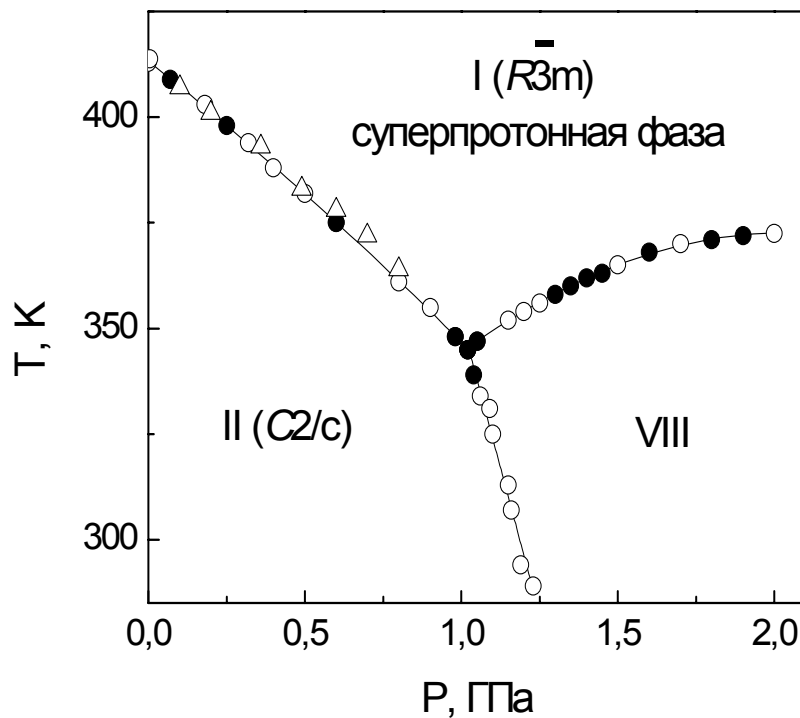


Рисунок 3.7. Фазовая P - T -диаграмма кристалла $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ в области суперпротонных фазовых переходов $II-I$ и $VIII-I$. Темные точки-данные ДТА, светлые - проводимости, треугольники-данные работы [102].

индуцируют в $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ новую фазу *VIII*, свойства которой подобны свойствам фазы *IV* кристалла $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$. Координаты тройной точки составили 345 ± 3 К и 1.02 ± 0.02 ГПа. При переходе *II-VIII* проводимость σ_c возрастала в 2-3 раза (Рис.3.8), что несколько ниже, чем для подобного перехода в $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$. Линия переходов *II-VIII* не вертикальная, ее наклон составляет $dT_{\text{II-VIII}}/dP \approx 280$ К/ГПа. Отметим также наличие небольшого, но хорошо фиксируемого гистерезиса при этом переходе ($\sim 3^\circ$ по температуре и ~ 0.03 ГПа по давлению), который не наблюдается для подобного перехода *III-IV* в $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$.

Линия суперпротонного фазового перехода *VIII-II* имеет существенно нелинейный характер и в интервале давлений $1.02 \div 2.0$ ГПа может быть описана квадратичной зависимостью:

$$T_{\text{VIII-I}} = (263 \pm 2) \text{К} + (107 \pm 3) \times P - (26 \pm 5) \times P^2 \quad (3.2)$$

где давление выражено в ГПа.

При переходе *VIII-I* проводимость σ_c увеличивается скачком в 4-5 раз (в зависимости от давления перехода), тогда как σ_a увеличивается всего примерно в 2 раза, поэтому анизотропия проводимости в фазе *VIII* несколько выше, чем в предшествующей ей фазе *II* (Рис. 3.6). Отметим существенно нелинейный характер температурных зависимостей проводимости вдоль оси *c* в фазах *II* и *VIII*. Причем в фазе *VIII* с ростом давления эта нелинейность возрастала и при $P=1.5$ ГПа даже наблюдалось повышение проводимости с понижением температуры (Рис.3.6). Такое поведение, по-видимому, связано с переходом в несоизмерную фазу *III*, который характеризуется ростом диэлектрических потерь вдоль оси *c* [102]. С ростом давления температура перехода *III-II* повышается, что и приводит к сложной зависимости проводимости вдоль направления [001]. В этом случае измеряемая реальная часть импеданса будет включать в себя еще и вклад от диэлектрических потерь $\omega\epsilon''$ (см. Главу 1). Для ориентации [100] такой вклад отсутствует и в этом направлении проводимость хорошо описывается законом Аррениуса.

3.4. Фазовые P - T -диаграммы суперпротонных проводников смешанного типа $[(\text{NH}_4)_x\text{Rb}_{1-x}]_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$.

Фазовые P - T -диаграммы смешанных кристаллов $[(\text{NH}_4)_x\text{Rb}_{1-x}]_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ были впервые исследованы нами, включая предельный случай с $x=0$ для соединения $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$. Эти диаграммы концентраций при $x=1, 0.8, 0.5$ и 0.2 показаны на Рис. 3.8 (диаграмма для $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ будет обсуждаться ниже). Фазовая P - T -диаграмма для $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ ($x=0$), анализированная нами выше (см. параграф 3.3.), приведена на этом рисунке в качестве сравнения.

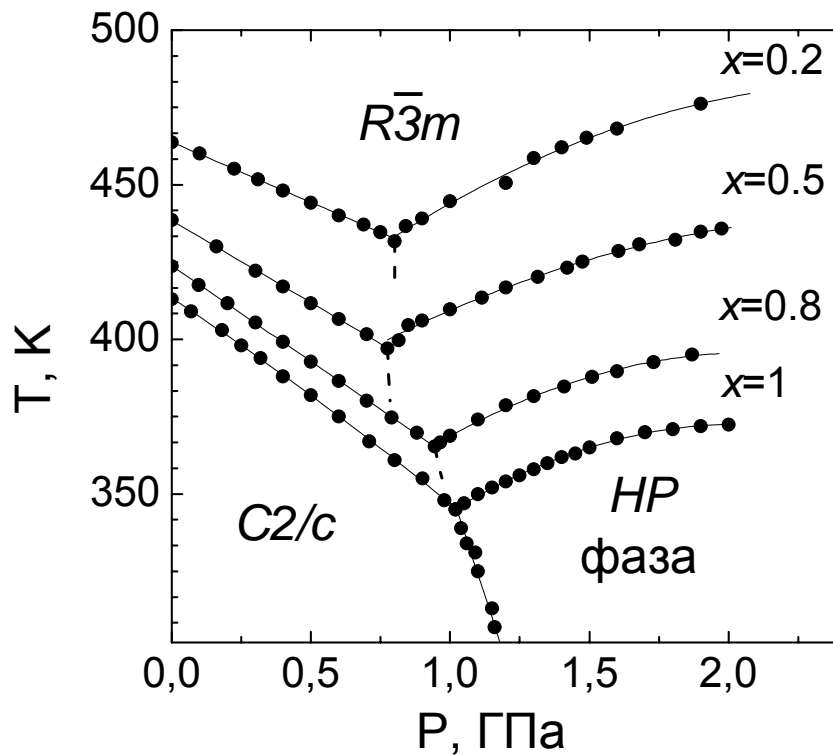


Рисунок 3.8. Фазовые P - T -диаграммы суперпротонных смешанных кристаллов $[(\text{NH}_4)_x\text{Rb}_{1-x}]_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ при $x=1, 0.8, 0.5$ и 0.2 .

Отметим также, что исследование фазовых переходов при $x=0.8, 0.5$ и 0.2 проводилось только методом ДТА. Как видно из рисунка, все диаграммы являются топологически подобными. В этой области температур и давлений,

для всех соединений фазовые равновесия наблюдаются между тремя фазами: *i*) низкопроводящей, моноклинной $C2/c$, *ii*) суперпротонной $R\bar{3}m$ и *iii*) фазой высокого давления, имеющей промежуточную проводимость по сравнению с двумя другими фазами [101,105]. Симметрия этой фазы неизвестна, и в дальнейшем она будет обозначаться как hpp (high pressure phase).

При давлениях $P < 0.75$ -1 ГПа (в зависимости от концентрации x) на всех диаграммах имеется одна, близкая к прямой, линия фазового равновесия $C2/c \leftrightarrow R\bar{3}m$ с отрицательным наклоном к оси P , величина которого монотонно возрастает с уменьшением x .

Давления $P > 0.75$ -1 ГПа индуцируют новую низкотемпературную фазу hpp и на всех фазовых P - T -диаграммах реализуются точки, отвечающие тройному равновесию $C2/c$ - $R\bar{3}m$ - HP фаза. Линии фазового равновесия HP фаза $\leftrightarrow R\bar{3}m$ имеют уже положительный наклон и являются существенно нелинейными функциями давления. Как и в предыдущем случае, видна корреляция между расположением и формой линий отвечающих, HP фаза $\leftrightarrow R\bar{3}m$ равновесию, и изменением x : по мере повышения концентрации аммония кривизна данных линий возрастает, и они располагаются ниже по температуре.

Линии фазовых переходов $C2/c$ -hpp детально исследовались для двух предельных случаев $x = 1$ [105,106] и 0 (см. ниже), поэтому на Рис.3.8 для остальных соединений положение $C2/c$ - HP фаза линий показано пунктиром. Наклон этих линий близок к вертикальному. В совокупности с данными о положительном наклоне линии суперпротонного перехода HP фаза- $R\bar{3}m$ данный факт свидетельствует о более высокой плотности HP фаза по сравнению с фазами $C2/c$ и $R\bar{3}m$.

Фазовая P - T - диаграмма кристалла $Rb_3H(SO_4)_2$ ($x=0$) показана на Рис.3.9. Как видно из этого рисунка, давление $P > 0.14$ ГПа индуцирует новую высокотемпературную фазу *I*, а давление $P > 0.78$ ГПа – новую низкотемпературную фазу *III*. Следует отметить, что с уменьшением концентрации x область термической стабильности этой моноклинной фазы

$C2/c$ в смешанных кристаллах $[(NH_4)_xRb_{1-x}]_3H(SO_4)_2$ расширяется, а

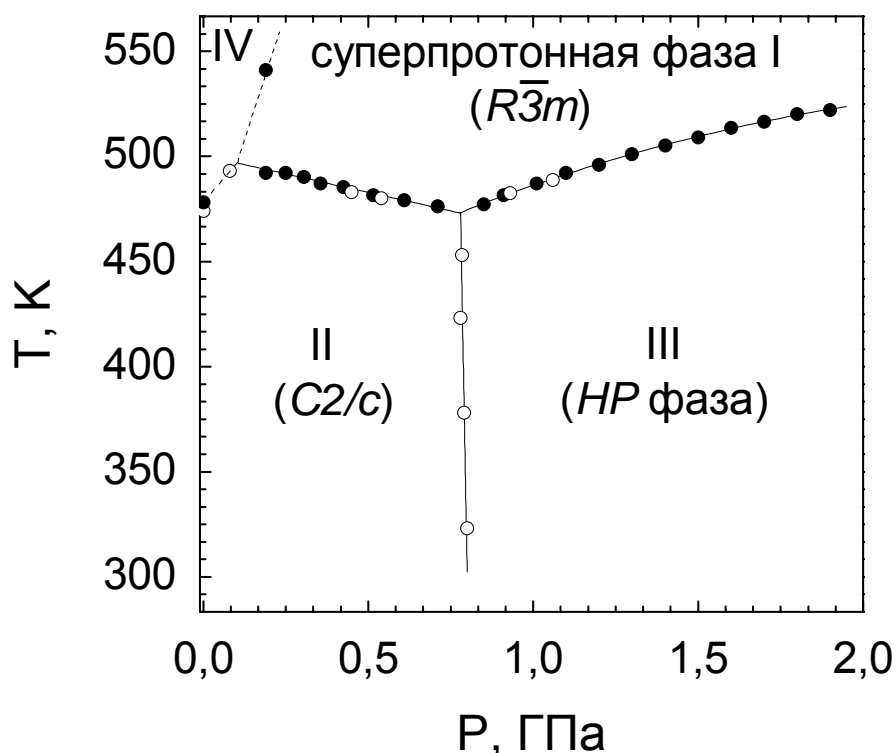


Рисунок 3.9. Фазовая P - T -диаграмма суперпротонного проводника $Rb_3H(SO_4)_2$. Светлые точки-данные проводимости, темные-ДТА.

тригональной $R\bar{3}m$ уменьшается, так что в $Rb_3H(SO_4)_2$ фаза с симметрией $R\bar{3}m$ уже не реализуется [107]. Таким образом, несмотря на изоструктурность низкотемпературных фаз, суперпротонные фазы в $(NH_4)_3H(SO_4)_2$ и $Rb_3H(SO_4)_2$ при атмосферном давлении оказываются различными. Поэтому на этом Рис. 3.9 введены следующие обозначения: моноклинная фаза $C2/c$ обозначена как *II*, а новая суперпротонная фаза, реализующаяся при атмосферном давлении—*IV*.

В предыдущем параграфе показано, что в $(NH_4)_3H(SO_4)_2$ температура суперпротонного перехода $C2/c \leftrightarrow R\bar{3}m$ быстро понижается с давлением, т.е. давление приводит к стабилизации тригональной фазы. Следовательно, можно было ожидать образование тригональной фазы под давлением и в $Rb_3H(SO_4)_2$.

Проведенные нами исследования показали, что при повышении давления температура суперпротонного перехода $II-IV$ резко возрастает. Линия $II-IV$ расположена при малых давлениях в довольно узком барическом интервале, что не позволяет надежно определить ее наклон и на Рис.3.9 она показана пунктиром. Координаты тройной точки $II-IV-I$, согласно нашим оценкам, составили: $P \sim 0.14$ ГПа и $T \sim 501$ К.

При давлениях выше тройной точки $II-IV-I$ фазовая $P-T$ -диаграмма кристалла $Rb_3H(SO_4)_2$ имеет вид, подобный диаграммам, представленным на Рис.3.8. Линия фазовых переходов $II-I$ имеет отрицательный наклон, а наклон линии $III-I$ после тройной точки $II-III-I$ уже положительный. Аналогичное поведение температуры перехода наблюдается для линий, отвечающих фазовым равновесиям $C2/c-R\bar{3}m$ и HP фаза- $R\bar{3}m$ на фазовых $P-T$ -диаграммах Рис.3.8. Линия фазовых переходов $II-III$ в пределах точности измерений является вертикальной, координаты тройной точки $II-III-I$ составили $P_0 = 0.78 \pm 0.05$ ГПа и $T_0 = 473 \pm 5$ К. Это близко к значениям для координат тройного равновесия $C2/c-HP$ фаза- $R\bar{3}m$ в рассмотренных выше смешанных кристаллах (Рис.3.8).

Таким образом, исходя из сравнения фазовых $P-T$ -диаграмм, приведенных на Рис.3.8 и Рис.3.9, можно предположить, что фаза I возникающая в $Rb_3H(SO_4)_2$ при $P > 0.14$ ГПа является структурно изоморфной суперпротонной фазе $R\bar{3}m$, а фаза III – фазе hpr .

Для более надежного обоснования этого предположения нами были измерены температурные зависимости проводимости соответствующих фазовым переходам $II-IV$, $II-I$ и $III-I$ (Рис.3.10). При суперпротонном фазовом переходе $II-IV$ проводимость скачком возрастает на два порядка и достигает значений $10^{-3} \div 10^{-2}$ Ом $^{-1}$ см $^{-1}$. Этот переход является обратимым и сопровождается довольно большим температурным гистерезисом $\sim 20^\circ$. Значения энергии активации E_a и предэкспоненциального множителя A в фазе IV составили 0.34 эВ и 8.95×10^3 Ом $^{-1}$ см $^{-1}$ К, соответственно. Для низкопроводящей фазы II данные параметры оказались равными $E_a \approx 1.37$ эВ

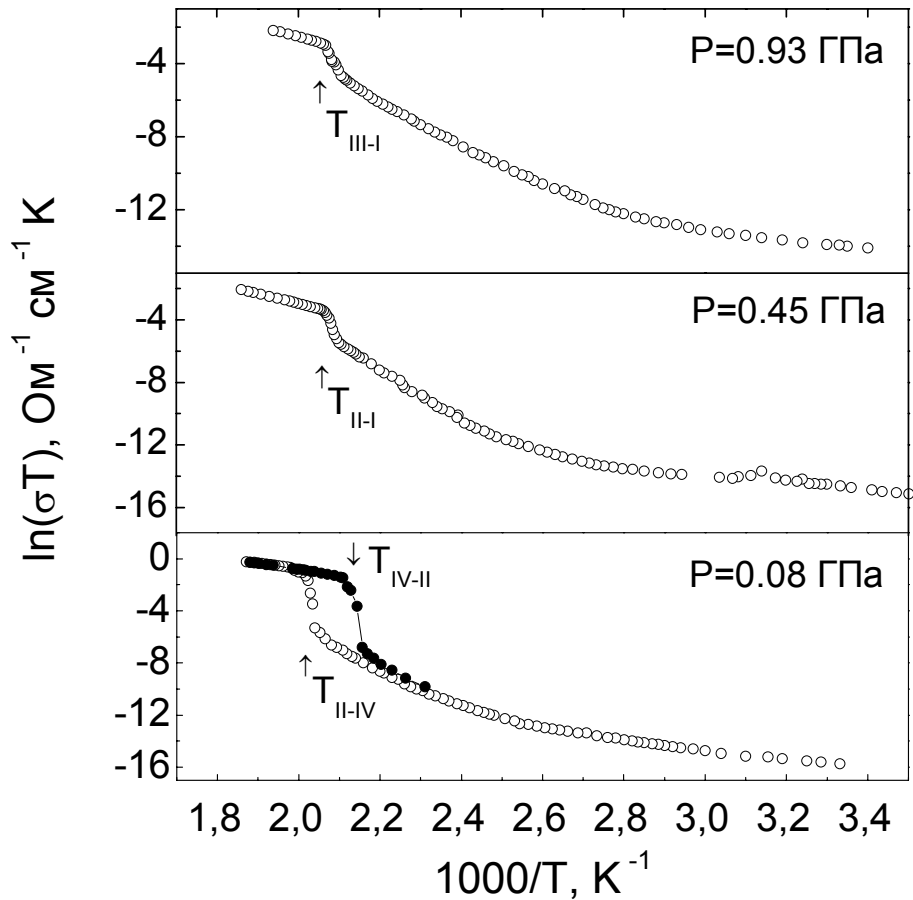


Рисунок 3.10. Температурные зависимости проводимости кристалла $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$, измеренные вдоль оси c , при различных давлениях.

и $A \approx 8.95 \times 10^{11} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1} \text{ К}$, что близко к значениям E_a и A в моноклинной фазе $C2/c$ для других кристаллов семейства $\text{Me}_3\text{H}(\text{AO}_4)_2$ [8,9,98,105]. Аномалия проводимости при фазовом переходе $II-I$ более размытая, а само увеличение σ примерно на порядок меньше, чем в предыдущем случае. В фазе I величина σ достигала значений $10^{-4} \div 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$. Ее температурная зависимость описывалась параметрами $E_a \approx 0.55 \text{ эВ}$ и $A \approx 1.9 \times 10^4 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1} \text{ К}$. Как величина проводимости, так и параметры E_a и A , хорошо согласуются с аналогичными значениями для суперпротонных фаз $R\bar{3}m$, реализующихся в других кристаллах данного семейства [8,9,98,105,107]. Следует отметить, что в фазе II на температурных зависимостях проводимости наблюдается еще одна аномалия. Так при $P=0.45 \text{ ГПа}$ (Рис.3.10) эта аномалия находится при

$T \approx 319$ К. Происхождение этой аномалии неизвестно, однако по своему виду она напоминает аномалию, характерную при изменении типа диэлектрической релаксации. В частности, для кристалла $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ наблюдается подобная аномалия на температурной зависимости проводимости при $P > 0,5$ ГПа, которая обусловлена возникновением низкотемпературной сегнетоэлектрической фазы высокого давления [102,105]. Поэтому можно предположить, что и в $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ давление индуцирует такую сегнетоэлектрическую фазу. Однако для более надежных выводов здесь требуются детальные исследования фазовой P - T -диаграммы $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ при температурах ниже комнатной.

Проводимость в фазе *III* в несколько раз превышает проводимости в фазе *II*, при тех же значениях температуры. Значения параметров, описывающих температурную зависимость проводимости в фазе *III*, составили: $E_a \approx 0.96$ эВ и $A \approx 1.08 \times 10^8$ Ом⁻¹см⁻¹К. Эти значения можно сравнить с величинами E_a и A для аналогичных фаз высокого давления, реализующихся в $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ и $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ [105], которые равны: $E_a \approx 0.97$ эВ, $A \approx 8.3 \times 10^8$ Ом⁻¹см⁻¹К и $E_a \approx 0.83$ эВ, $A \approx 4.7 \times 10^9$ Ом⁻¹см⁻¹К, соответственно. Нетрудно видеть, что параметры E_a и A для $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ близки к соответствующим параметрам для $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ и $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$. При фазовом переходе *III*-*I* увеличение проводимости несколько меньше, чем при *II*-*I*. Очевидно, это обусловлено более высокими значениями σ в фазе *III* по сравнению с фазой *II*. При охлаждении переход *I*-*III* является обратимым и сопровождается небольшим гистерезисом $\sim 2-3^\circ$.

3.5. Общие закономерности фазовых P - T диаграмм суперпротонных проводников семейства $\text{Me}_3\text{H}(\text{AO}_4)_2$ (где $\text{Me} = \text{Cs}, \text{NH}_4, \text{Rb}$; $\text{A} = \text{S}, \text{Se}$).

Проведем сравнительный анализ фазовых P - T -диаграмм всего ряда смешанных кристаллов $[(\text{NH}_4)_x\text{Rb}_{1-x}]_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$, включая P - T -диаграмму $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ при $P > 0.14$ ГПа. Одним из общих признаков всех этих диаграмм

является наличие тройной точки $C2/c-R\bar{3}m-HP$ фаза. Для различных концентраций x координаты T_0 и P_0 тройной точки различны. Причем значение T_0 монотонно уменьшается с x , а изменение давления P_0 от x проявляет немонотонную зависимость (Рис.3.8). Поэтому для выявления общих закономерностей в эволюции фазовых P - T -диаграмм следует перейти к приведенным координатам $t=T-T_0$ и $p=P-P_0$, исключая различия в координатах тройной точки. Фазовые P - T -диаграммы, построенные для данных соединений в координатах t и p показаны на Рис.3.10.

Как видно из этого рисунка, наклон линии, отвечающей фазовым переходам $C2/c-R\bar{3}m$, монотонно увеличивается с ростом x . Согласно уравнению Клапейрона – Клаузиуса, наклон этих линий равен:

$$\frac{dt}{dp} = \frac{\Delta V}{\Delta S} \quad (3.3)$$

где ΔV и ΔS равны изменению объема и энтропии при суперпротонном фазовом переходе $C2/a-R\bar{3}m$. Как известно, этот переход сопровождается увеличением кратности кислородных (а значит и протонных) позиций в три раза. Поэтому величина конфигурационной энтропии для данного типа перехода не зависит от x и составляет $\Delta S_{\text{conf}} = R \ln 3$. Помимо конфигурационного члена, в величину ΔS дает вклад слагаемое ΔS_{vibr} , обусловленное изменением колебательного спектра кристалла при фазовом переходе, которое может различаться для различных составов по x . Обычно ΔS_{conf} значительно больше, чем ΔS_{vibr} . Следовательно, различия в величинах ΔS_{vibr} для $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ и $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ кристаллов не может привести к почти двукратному изменению наклона линии суперпротонных переходов $C2/c-R\bar{3}m$ (Рис.4.1). Таким образом, можно считать, что различия в зависимостях $t=f(p,x)$ обусловлены в основном изменением скачка объема при переходе $C2/c-R\bar{3}m$ для различных составов по x . Для смешанных кристаллов ионных солей обычно справедливо правило Вегарда. Согласно этому правилу, удельный объем системы, образующей непрерывный ряд твердых растворов, есть в первом приближении линейная функция концентрации. Предполагая

выполнимость этого правила для рассматриваемых кристаллов как в моноклинной, так и тригональной фазах имеем для скачка объема ΔV :

$$\Delta V \approx \Delta V_0 + x \Delta V_1 \quad (3.4)$$

где ΔV_0 и ΔV_1 некоторые константы.

Так как наклоны линий $C2/c-R\bar{3}m$ для $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ и $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ различаются в два раза, то:

$$\Delta V \approx \Delta V_0 (1+x) \quad (3.5)$$

Таким образом, если экспериментальные данные, отвечающие суперпротонным фазовым переходам $C2/c-R\bar{3}m$, отложить в координатах p и $t/(1+x)$, то все они должны будут лечь на одну прямую. Действительно, как

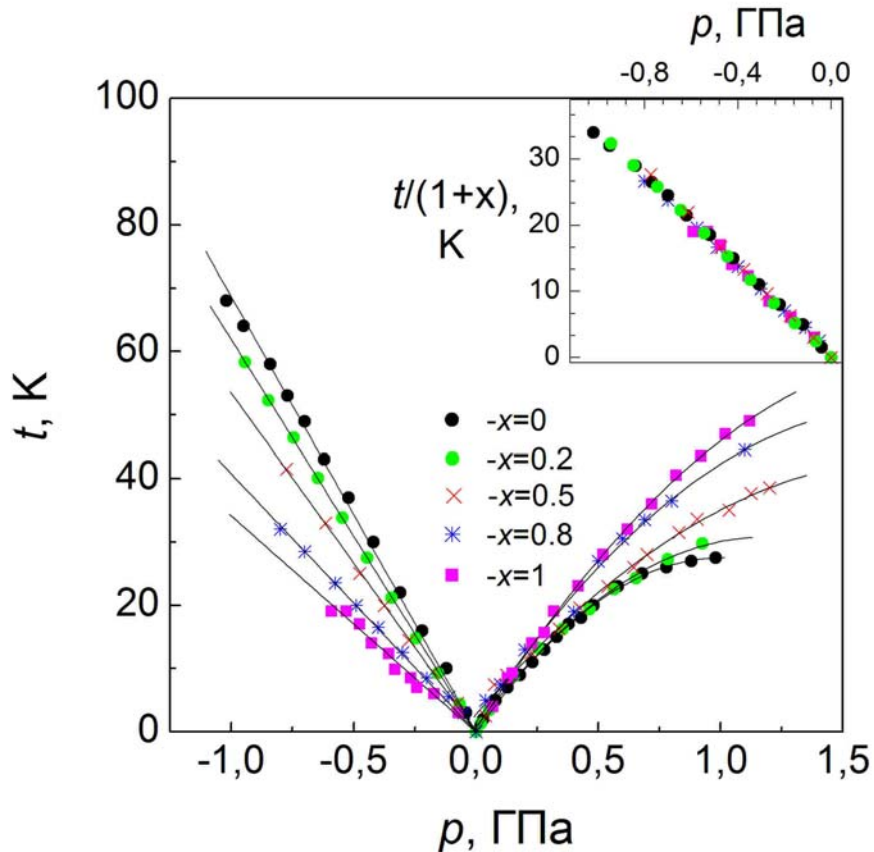


Рисунок 3.11. Приведенные фазовые p - t -диаграммы смешанных кристаллов $[(\text{NH}_4)_x\text{Rb}_{1-x}]_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ при $x=1, 0.8, 0.5, 0.2$ и 0 . На вставке показана скейлинговая зависимость для суперпротонного перехода $C2/c-R\bar{3}m$.

видно на вставке Рис.3.11 в таких координатах данные для всех смешанных кристаллов хорошо описываются одной прямой.

Как отмечалось выше, линии фазовых переходов HP фаза– $R\bar{3}m$, как функции давления, имеют существенно нелинейный характер и в приведенных координатах могут быть описаны выражением:

$$t=A \times p+B \times p^2 \quad (3.6)$$

где A и B некоторые константы, зависящие от x .

Из Рис.3.11 следует, что при малых $p < 0.25$ ГПа наклоны всех линий практически совпадают, а значит параметр A слабо меняется с концентрацией. Следовательно, основное различие в положении этих линий будет связано с зависимостью параметра B от x . Энтропия перехода является слабой функцией давления, поэтому из выражения (3.6) следует, что параметр B пропорционален разности сжимаемостей $\Delta\gamma$ фаз HP и $R\bar{3}m$. Величина $\Delta\gamma$ увеличивается по мере увеличения x , что и приводит к наблюдаемой более резкой зависимости t от p при $P > 0.25$ ГПа для соединений с большей концентрацией аммония. Возможно, для этих зависимостей также существует некоторая скейлинговая функция. Но так как основное различие проявляется только в квадратичных членах по p , то для ее определения требуются более точные измерения температур переходов $t=f(p,x)$ в этой области давлений.

Сделанное нами предположение о том, что фаза I в кристалле $Rb_3H(SO_4)_2$ изоструктурна суперпротонным фазам с $R\bar{3}m$ пространственной группой других кристаллов семейства $Me_3H(AsO_4)_2$, было недавно экспериментально подтверждено в работе [108]. Авторы этой работы провели рентгеноструктурные исследования $Rb_3H(SO_4)_2$ кристалла при давлениях до 5 ГПа и температурах до 540 К. Снятая ими дифрактограмма при $P=0.5$ ГПа и $T=500$ К хорошо описывалась в рамках тригональной симметрии $R\bar{3}m$ с параметрами решетки $a=5.884070 \pm 0.002$ Å и $c=22.1017 \pm 0.002$ Å. Эти исследования дают прямые доказательства справедливости

вышеприведенного анализа. Авторы [108] также полностью подтвердили, определенную нами ранее фазовую P - T -диаграмму $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$.

Сравнивая все приведенные в данной главе фазовые P - T -диаграммы кристаллов семейства $\text{Me}_3\text{H}(\text{AO}_4)_2$ (Рисунки 3.4, 3.7, 3.8 и 3.9) можно сделать следующие обобщающиеся выводы. Во всех соединениях линия фазового перехода $C2/c-R\bar{3}m$ имеет отрицательный наклон, что обусловлено уменьшением удельного объема кристалла при переходе в суперпротонную фазу. Во всех кристаллах небольшое давление $P \approx 0.7-1.1$ ГПа индуцирует фазу высокого давления, имеющую большую плотность, чем суперпротонная фаза $R\bar{3}m$. В результате такого повышения плотности наклон соответствующей линии фазовых переходов фаза высокого давления– $R\bar{3}m$ становится положительным, а сама линия имеет существенно нелинейный характер. Переход в новую фазу высокого давления сопровождается увеличением проводимости, однако квазидвумерный характер проводимости сохраняется в этой фазе, а сами значения проводимости остаются существенно ниже, чем в суперпротонной фазе. Структура этой фазы согласно экспериментальным данным [108] и теоретико-группового анализа [109] является моноклинной $C2/m$. При замене $\text{SeO}_4^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$ при малых давлениях вместо $R\bar{3}m$ стабильной становится фаза с предположительной кубической симметрией [107] и эта замена сдвигает всю фазовую P - T -диаграмму к более высоким температурам. Аналогичным образом действует замена катионов $\text{NH}_4 \rightarrow \text{Rb}$ на положение линий суперпротонных переходов.

3.6. Выводы к Главе 3.

Найдено, что все исследованные фазовые P - T -диаграммы кристаллов $Me_3H(AO_4)_2$ группы демонстрируют качественное подобие в положении линий в области суперпротонных фазовых переходов. Для всех соединений линии переходов $C2/c-R\bar{3}m$ имеют отрицательный наклон и заканчиваются в тройной точке при давлениях $0.7\div 1.2$ ГПа. Эти давления индуцируют на фазовых P - T -диаграммах новую фазу высокого давления, проводимость и плотность которой превышает аналогичные параметры моноклинной фазы $C2/c$. На примере $Rb_3H(SO_4)_2$ кристалла показано, что если при атмосферном давлении суперпротонная фаза $R\bar{3}m$ не реализуется, то воздействие небольшого гидростатического давления стабилизирует эту фазу на фазовой P - T -диаграмме. Для смешанных кристаллов $[(NH_4)_xRb_{1-x}]_3H(SO_4)_2$ найден скелинговый характер изменения положения линии суперпротонных фазовых переходов $C2/c-R\bar{3}m$, который обусловлен близостью изменения энтропии при этом переходе и линейной зависимостью удельного объема от концентрации x (закон Вегарда).

Глава 4.

Протонная проводимость и влияние давления на нее в кристаллах семейства гидросульфатов и гидроселенатов

4.1. Введение.

Как уже указывалось выше (см. Главу 2), соединение CsHSO_4 было первым среди кристаллов семейства гидросульфатов и гидроселенатов, в котором была открыта фаза с высокой протонной проводимостью [8]. Протонный характер проводимости в этом кристалле вначале был предположен авторами [8], исходя из простых кристаллохимических соображений. Поэтому в дальнейшем было сосредоточено много усилий для выяснения микромеханизма проводимости в CsHSO_4 [10-15,66]. Одной из первых публикаций на эту тему была работа по исследованию протонного магнитного резонанса (ПМР) в суперпротонной фазе этого кристалла [10]. Полученные авторами значения коэффициента диффузии протонов в фазе I составили $(1.0 \div 2.3) \times 10^{-7}$ см²/сек, что явилось прямым экспериментальным подтверждением, сделанного в [8] предположения о высоко диффузионной подвижности протонов. Время оседлой жизни протонов в структурных позициях, согласно сделанным оценкам по данным ПМР, было менее $\tau_{\text{res}} \leq 10^{-8}$ сек. Более детальные ПМР исследования дали значение $\tau_{\text{res}} = (3 \div 1.3) \times 10^{-9}$ сек в интервале температур 430-470К [63], что по порядку величины хорошо согласуется с данными времени оседлой жизни $\tau_{\text{res}} \approx 10^{-9}$ сек (T=436К), определенных методом квазиупругого рассеяния нейтронов [14,66].

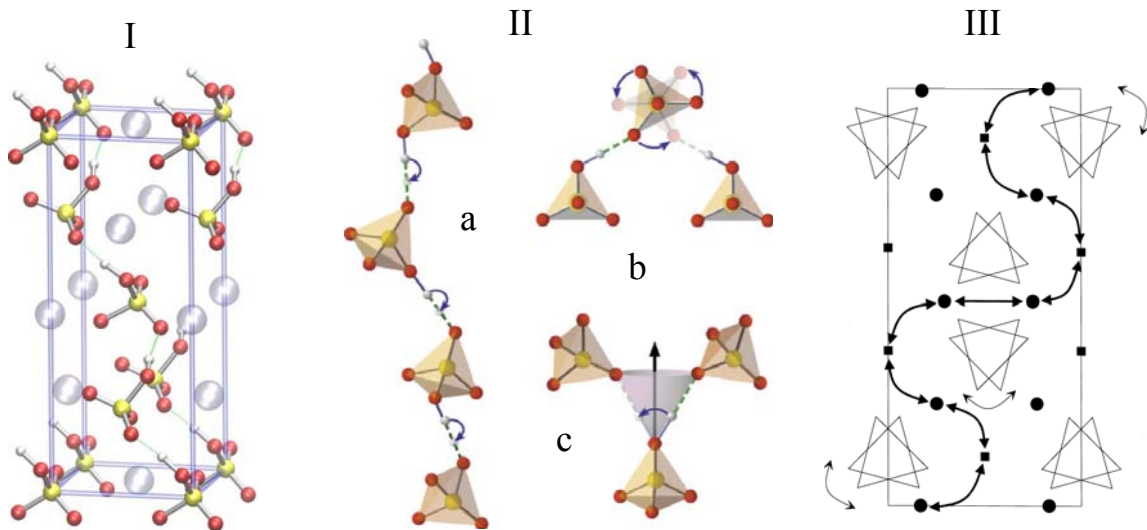


Рисунок 4.1. Слева (I)—структура суперпротонной фазы. Водородные связи и протон на них показаны белым цветом, кислород -красным, сера-желтым и атомы цезия-серым. В центре (II) схематически показаны стадии микромеханизма протонного транспорта в этой фазе: а-движение протона на водородной связи, b,c- возможные реориентации SO_4^{2-} тетраэдра, переносящие протон на новую структурную позицию. Справа (III) схематически показан возможный путь миграции протона. Рисунки (1) и (2) взяты из работы [111], (3)- из [15].

Структурный механизм протонного транспорта в суперпротонном состоянии анализировался в большом числе работ [11-15,62,63,64,66,110,111], и общий вывод всех этих работ состоит в том, что протонный транспорт в высокопроводящей фазе I включает в себя две стадии:

- миграцию протона вдоль водородной связи, соединяющей два SO_4^{2-} тетраэдра (Рис.4.1а). Трансляционное движение протона происходит с временами $\sim 10^{-9}$ сек [10,64,66,112];
- реорентация (разворот) SO_4^{2-} тетраэдра с переносом протона на новую структурную позицию. Этот разворот может идти на большие углы (Рис.4.1b) или малые (Рис.4.1c). Характерные времена этой стадии составляют $\sim 10^{-11}$ сек [66,112].

Моделирование спектров нейтронной дифракции методом Монте-Карло позволили авторам [15] предположить, что миграция протонов в суперпротонной фазе имеет парную корреляцию, когда перескок одного протона сопровождается перескоком соседнего H^+ . Однако никаких экспериментальных проверок этого предположения авторами [15] не было сделано.

Таким образом, возникающая в суперпротонной фазе динамически разупорядоченная сетка водородных связей описывается транспортным механизмом типа механизма Гротгуса (Grotthuss), включающим в себя две стадии переноса, хорошо разделенные во временной шкале. При переходе в низкопроводящее состояние (фаза II) сетка водородных связей становится статической, и в этом случае протонный транспорт связан с образованием и миграцией протонных дефектов: протонов, находящихся в межузельных позициях, и протонных вакансий. Величина протонной проводимости в фазе II на 3-4 порядка ниже, чем в суперпротонной фазе, и характеризуется более высокой энергией активации E_a [113].

Согласно классической теории свободных блужданий, температурная зависимость коэффициента самодиффузии описывается выражением [114]:

$$D_{self} = \eta l^2 \nu = \eta l^2 \nu_0 \exp\left(\frac{S_a}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{H_a}{k_B T}\right) = D_0 \exp\left(-\frac{H_a}{k_B T}\right) \quad (4.1)$$

где η —геометрический фактор, порядка единицы, ν_0 —частота подхода иона к барьеру, l —длины прыжка иона, H_a и S_a —энтальпия и энтропия активации, соответственно, D_0 — предэкспоненциальный фактор в законе Аррениуса.

В рамках этой модели считается, что прыжки ионов являются произвольными и не имеют корреляций. Однако более детальные расчеты свидетельствуют, что это является лишь грубым приближением, и диффузия ионов обладает, так называемым, эффектом памяти. Было показано, что вероятность обратного прыжка иона в первоначальную позицию несколько выше, чем в любую другую. Поэтому измеряемый коэффициент диффузии,

например, методом меченых атомов, будет отличаться от D_{self} на некоторую величину f , характеризующую корреляционные эффекты.

С другой стороны, коэффициент диффузии может быть рассчитан из величин проводимости в соответствии с соотношением Нернста–Эйнштейна:

$$D_{\sigma} = \frac{kT\sigma}{n_0 e^2}, \quad (4.2)$$

где n_0 – концентрация подвижных ионов, q – их заряд.

При приложении электрического поля миграция ионов может включать в себя коллективное движение заряженных частиц, когда перескок одного иона обуславливает перескоки соседних ионов. В частности, для суперионного проводника Ag_2S было показано, что процесс ионной проводимости описывается "гусеничным" механизмом. Таким образом, в общем случае для D_{σ} можно написать:

$$D_{\sigma} = f_{\sigma} \times D_{\text{sel}} \quad (4.3)$$

где f_{σ} корреляционный фактор проводимости, описывающий коллективные процессы перескоков ионов в электрическом поле.

Из соотношений (1) и (3) следует выражение для ионной проводимости:

$$\sigma = f_{\sigma} \frac{\eta e^2 n_0 l^2 v_0}{kT} \exp\left(\frac{S_a}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{H_a}{k_B T}\right) = \frac{A}{kT} \exp\left(-\frac{H_a}{k_B T}\right) \quad (4.4)$$

Энтальпия активации определяется как:

$$H_a = E_a + PV_a \quad (4.5)$$

При давлениях близких к атмосферному член PV_a мал по сравнению с E_a , поэтому энергия активации может быть определена из температурных зависимостей проводимости при 1 атм. Однако с ростом давления необходимо учитывать вклад PV_a в энтальпию активации. При этом сам параметр активационного объема имеет важное значения для анализа микромеханизма ионного транспорта.

В соответствии с термодинамическим определением и выражением (4.4), активационный объем V_a может быть вычислен как:

$$V_a = \frac{\partial G_a}{\partial P} = -T \left[\left(\frac{\partial \ln \sigma}{\partial P} \right)_T + \left(\frac{\partial \ln A_0}{\partial P} \right)_T \right] \quad (4.6)$$

где $G_a = H_a - TS_a$ термодинамический потенциал активации и $A_0 = f_0 \eta e^2 n_0 l^2 \nu_0 / k$.

Для собственной проводимости, когда транспорт обусловлен образованием и миграцией ионных дефектов, измеряемый полный активационный объем включает в себя активационные объемы образования V_f и миграции V_m соответствующих ионных дефектов [115]. Расчет показывает, что в этом случае [92,115]:

$$V_a = V_m + 1/2 V_f \quad (4.7)$$

Физический смысл этих параметров состоит в том, что активационный объем образования V_f описывает изменение объема кристалла при образовании дефекта, а V_m – при его миграции

Для обычных (не протонных) ионных проводников величина активационного объема V_f при образовании дефектов по Шоттки должна быть близка к соответствующему молярному объему V_{Mol} , а в случае дефектообразования по механизму Френкеля существенно меньше величины V_{Mol} [92,115]. Исследования щелочно-галогидных кристаллов, где доминирующими являются дефекты типа Шоттки, показали, что действительно отношение V_f/V_{Mol} находится в пределах 1.1÷1.9 [115]. В кристаллах с флюоритоподобной структурой (типа BaF_2) доминируют дефекты типа Френкеля и для них эксперимент дал $V_f/V_{Mol} \approx 0.1 \div 0.3$ [115]. Величины активационных объемов миграции в такого типа соединениях также достаточно хорошо могут быть оценены на основании модели "твердых сфер", в которой ионам приписывается неизменный кристаллохимический радиус. Таким образом, для "классических" ионных проводников величины активационных объемов хорошо укладывались в простые физические представления о процессах образования и миграции ионных дефектов.

Для протонных проводников такие оценки полностью не приемлемы, так как кристаллохимический радиус иона H^+ равен нулю. В литературе, до

начала наших измерений, отсутствовали систематические исследования для семейств протонных проводников. Имеющиеся данные [116-118] свидетельствовали, что величина V_a в ряде протонных проводников меняется в довольно широких пределах от $-11.3 \text{ см}^3/\text{моль}$ до $+2.5 \text{ см}^3/\text{моль}$. Причем, исследованные в работах [116-118] соединения были химически различные по составу, что не позволяет понять причин такого разброса активационного объема, не только по величине, но и по знаку.

В этом аспекте суперпротонные проводники семейств MeHAO_4 и $\text{Me}_3\text{N}(\text{AO}_4)_2$ являются, безусловно, перспективными для начала систематических исследований зависимости проводимости от давления. Как было показано в Главах 2 и 3, в них реализуются структурно близкие фазы с низкой проводимостью и изоструктурные фазы с суперпротонной проводимостью. Все приведенные ниже данные были получены впервые нами, и затем в ряде случаев были подтверждены другими авторами.

4.2. Анизотропия проводимости и диффузии в кристалле CsHSO_4 . Соотношение Хавена.

На Рис. 4.2 показаны температурные зависимости проводимости кристалла CsHSO_4 , измеренные для различных кристаллографических ориентаций образца. Из рисунка видно, что проводимость в фазе *III* имеет существенно анизотропный характер: она значительно (примерно на порядок величины) выше вдоль оси второго порядка **b**, чем в перпендикулярной этому направлению плоскости (оси **a** и **c**). При фазовом переходе *III*→*II* проводимость для исследованных ориентаций меняется различным образом и в фазе *II* становится весьма сложным сказать что-либо о характере анизотропии. Однако здесь следует заметить, что, во-первых, кристаллографическая установка осей в фазах *III* и *II* различная [66,69,70], во-вторых, фазовый переход *III* → *II* имеет крайне замедленную кинетику и, в третьих, этот переход сопровождается разбиением кристалла на

макроскопические блоки, различающиеся ориентацией кристаллографических осей. Поэтому делать выводы об анизотропии проводимости в фазе *II* на основании данных для кристалла CsHSO₄ некорректно. В дейтерированном аналоге, CsDSO₄ фаза *III* не реализуется вплоть до гелиевых температур (Глава 2, п.2.3). Поэтому было естественным выяснить вопрос об анизотропии фазы *II* на примере кристалла CsDSO₄. На Рис. 4.3 приведены соответствующие зависимости проводимости в этом кристалле также для трех кристаллографических направлений: вдоль оси второго порядка **b** и двух перпендикулярных ей направлений **a** и **c**. В этом

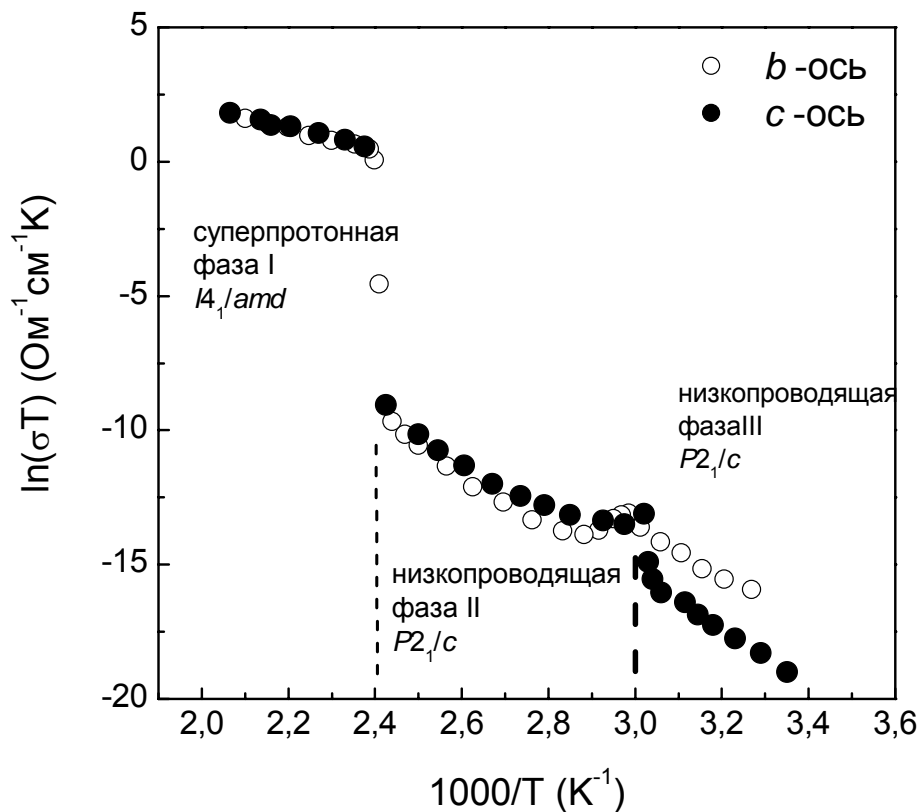


Рисунок 4.2. Температурные зависимости протонной проводимости кристалла CsHSO₄, измеренные для различных кристаллографических ориентаций образца.

случае указанная ориентация отвечает уже установке кристаллографических осей фазы *II*. Из рисунка видно, что в этой фазе проводимость характеризуется меньшей анизотропией, чем в фазе *III* и имеет обратный

характер: вдоль оси второго порядка (ось **b**) проводимость меньше (во всем температурном интервале исследования), чем в перпендикулярной ей

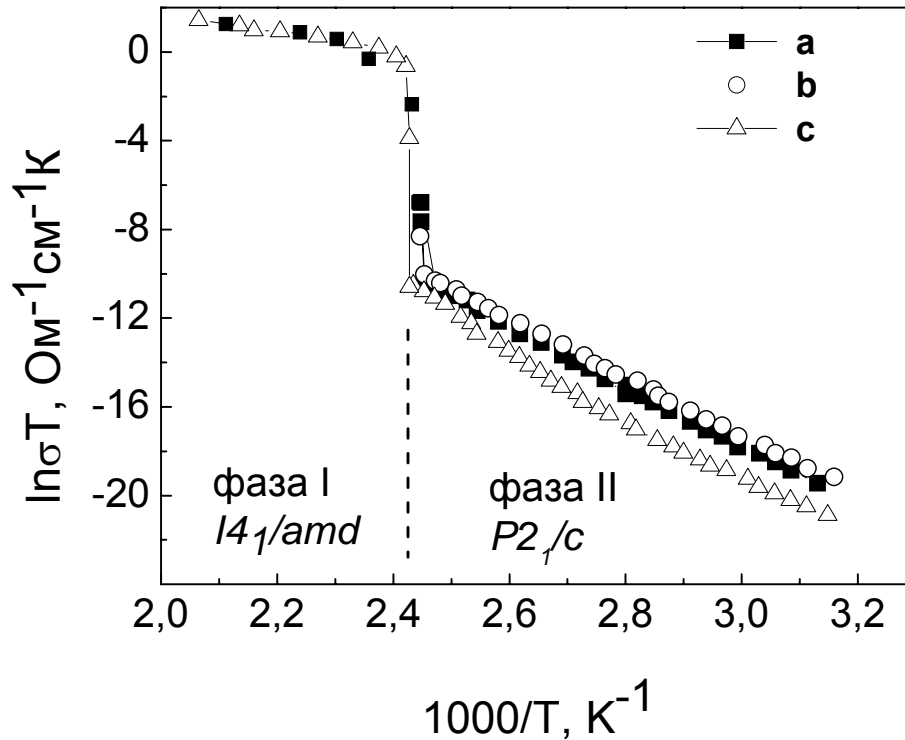


Рисунок 4.3. Температурные зависимости протонной проводимости кристалла CsDSO₄, измеренные для различных кристаллографических ориентаций образца.

плоскости (**a** и **c**).

В суперпротонной фазе *I* проводимость оказалась изотропной (в пределах экспериментальной ошибки), как для CsHSO₄, так и его дейтерированного аналога (рисунки 4.2 и 4.3). Однако величины проводимостей в этих кристаллах были различными. Для CsHSO₄ усредненные по различным ориентациям значения параметров в законе Аррениуса (формула (4.4)) составили $A=(1,94\pm 0,05)\times 10^4 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}\text{К}$ и $E_a=0,30\pm 0,02 \text{ эВ}$, тогда как для CsDSO₄ $A=(1,31\pm 0,05)\times 10^4 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}\text{К}$ и $E_a=0,32\pm 0,02 \text{ эВ}$. Видно, что если величины энергий активаций для этих двух кристаллов в пределах экспериментальной ошибки практически совпадают,

то значения предэкспоненциальных множителей относятся как $A_H/A_D=1,48\pm 0,10$. В соответствии с выражением (4.4) это отношение равно:

$$\frac{A_H}{A_D} = \frac{\left(f_\sigma \eta e^2 n_0 l^2 \nu_0 \exp\left(\frac{S_a}{k_B}\right) \right)_H}{\left(f_\sigma \eta e^2 n_0 l^2 \nu_0 \exp\left(\frac{S_a}{k_B}\right) \right)_D} = \frac{\left(f_\sigma \eta n_0 l^2 \nu_0 \exp\left(\frac{S_a}{k_B}\right) \right)_H}{\left(f_\sigma \eta n_0 l^2 \nu_0 \exp\left(\frac{S_a}{k_B}\right) \right)_D} \quad (4.8)$$

Структуры суперионных фаз этих кристаллов полностью идентичны, а параметры решетки и межатомные расстояния практически совпадают [66,69,70], то, очевидно, что параметры η , n_0 , l с высокой точностью можно считать равными для обоих кристаллов. Энтропия активации S_a в данном случае описывает изменение колебательного спектра кристалла при перескоке протона (дейтрона). Эта величина определяется силовыми константами в кристалле, и в силу идентичности структуры и химического состава остальных элементов значения S_a также должны совпадать при миграции протонов и дейтронов. С другой стороны, в гармоническом приближении частота подхода протона (дейтрона) к барьеру равна:

$$\nu_0 = \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (4.9)$$

где k - соответствующая силовая константа, определяемая второй производной межатомного потенциала; m -масса мигрирующего иона.

В соответствии с близостью силовых констант:

$$\frac{A_H}{A_D} = \sqrt{\frac{m_D}{m_H}} \approx 1.41 \quad (4.10)$$

Видно, что экспериментальное значение $A_H/A_D=1,48\pm 0,10$ в пределах ошибки совпадает с этой величиной. Данный факт свидетельствует о том, что изотопический эффект в транспорте протонов и дейтронов хорошо объясняется в рамках классической теории ионного транспорта и не связан с различием их квантовомеханических свойств. В ряде работ [119,120] различие в проводимостях моноклинной фазы II кристаллов $CsHSO_4$ и $CsDSO_4$ объяснялось на основании различия в туннельной проницаемости

барьера протона и дейтрона. При этом авторы не учитывали ряд экспериментальных факторов: анизотропный характер проводимости, различие в кристаллографической установке осей для фаз *III* и *II* и, что самое главное, замедленную кинетику фазового перехода *III*→*II*, которая приводит к двухфазному состоянию образца в широком температурном интервале. Переход *III*→*II* завершается при температурах, близких к суперпротонному переходу, и из сравнения значений проводимостей CsHSO₄ и CsDSO₄ в фазе *II* при этих температурах, видно, что они отличаются примерно в два раза, что близко к "классическому" значению. Таким образом, полученные нами данные однозначно свидетельствуют о термоактивированном характере миграции протонов (дейтронов) в CsHSO₄ и CsDSO₄ при температурах выше комнатной, а наличие возможных квантовомеханических вкладов не имеет экспериментального обоснования.

Во Введении 4.1 отмечалось, что процесс ионного транспорта, измеренный различными методами, может содержать различные, по физическим причинам, корреляционные вклады. Для выяснения возможных корреляций в протонном транспорте соединений данного семейства нами были проведены экспериментальные исследования коэффициента диффузии и протонной проводимости в суперпротонной фазе на монокристаллических образцах CsHSO₄. Чтобы исключить различия в химическом составе и отклонений в стехиометрии, все исследования проводились на образцах, вырезанных из одной були. Коэффициент диффузии определялся методом ядерного магнитного резонанса (http://www.fkp.tu-darmstadt.de/groups/ag_fujara/fur/ionenleiter/index.de.jsp). По своему смыслу определяемый этим методом коэффициент диффузии D_{NMR} характеризует миграцию меченых магнитным полем протонов, для которого может иметь место, так называемый, "эффект памяти" прыжка меченого атома (см. выше). Поэтому величина D_{NMR} может отличаться от коэффициента самодиффузии D_{self} на некоторую величину f_D , характеризующую корреляционные эффекты. Следовательно, можно написать:

$$D_{NMR} = f_D \times D_{self} \quad (4.11)$$

Обычно для анализа корреляционных процессов используется соотношение Хавена H_R (Haven ratio), которое в нашем случае, исходя из выражений (4.1)-(4.4) и (4.11), будет определяться как:

$$H_R = D_{NMR}/D_\sigma = f_D/f_\sigma \quad (4.12)$$

Величина D_σ в суперпротонной фазе CsHSO_4 определялась из данных, представленных на Рис.4.2. На Рис.4.4 приведены температурные

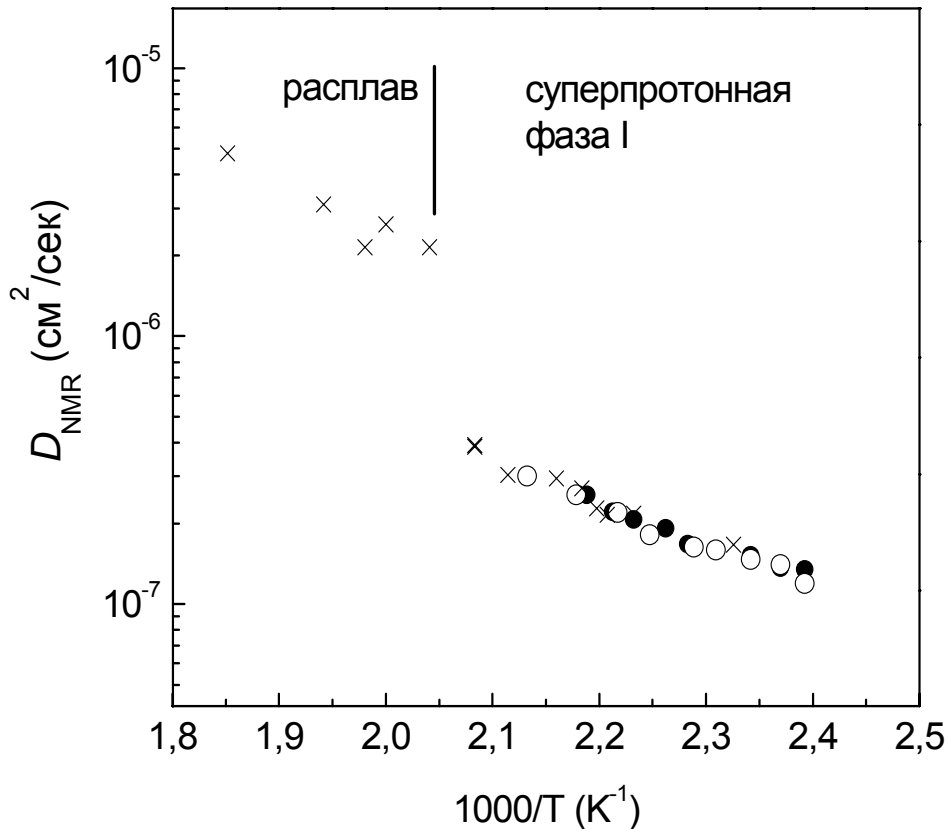


Рисунок 4.4. Температурные зависимости коэффициентов диффузии D_{NMR} кристалла CsHSO_4 , измеренные для поликристаллического (кресты) и монокристаллических (темные кружочки: $D_{NMR} \perp c$ -оси, светлые кружочки: $D_{NMR} \parallel c$ -оси) образцов в районе суперпротонной фазы и расплава.

зависимости D_{NMR} , измеренные для моно и поликристаллических образцов. Из рисунка видно, что температурные зависимости коэффициента диффузии монокристаллического образца, измеренные в направлении оси 4го порядка (кристаллографическая ось c) $D_{||}$ и в перпендикулярном этой оси направлении D_{\perp} , подчиняются закону Аррениуса (4.1) и в пределах экспериментальной ошибки совпадают друг с другом. Более того, D_{NMR} значения для поликристаллического образца ложатся на ту же зависимость. Это еще раз доказывает изотропность протонного транспорта в суперпротонной фазе I . Энергия активации процесса диффузии составила $E_a=0.29$ эВ, что несколько ниже, чем энергия активации процесса проводимости, равная $E_a=0.31$ эВ (см. выше). При плавлении коэффициент

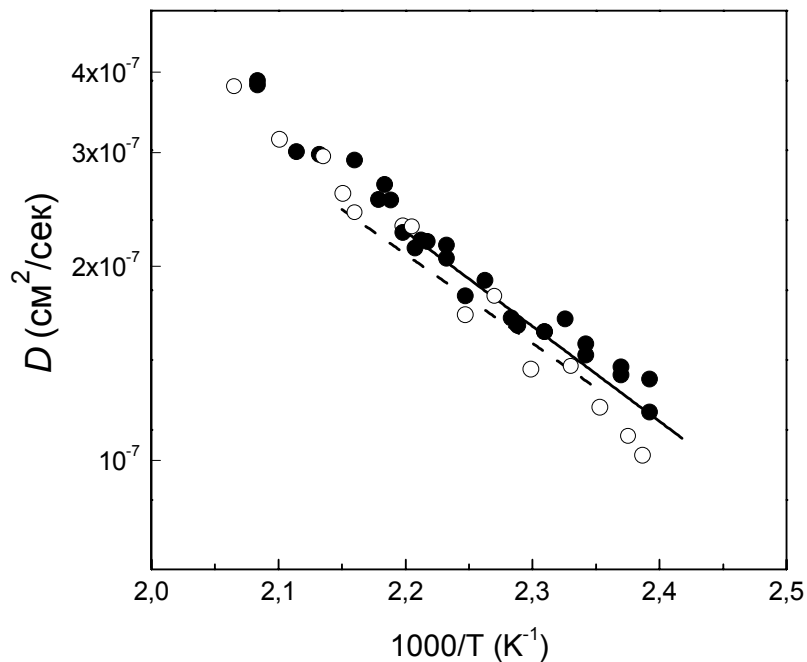


Рисунок 4.5. Сравнение D_{NMR} и D_{σ} величин в суперпротонной фазе кристалла CsHSO_4 . Данные для монокристаллического образца отмечены кружочками (темные: D_{NMR} , светлые: D_{σ}), сплошная линия – данные коэффициента самодиффузии D_{self} , рассчитанные из NMR [63] (см. ниже параграф 4.6) и пунктирная линия – данные работы [121] по проводимости поликристаллического образца.

диффузии D_{NMR} увеличивает скачком примерно в 5 раз и его температурная зависимость характеризуется более высокой энергией активации $E_a=0.37$ эВ.

На Рис. 4.5 приведены наши данные по коэффициентам диффузии D_{NMR} , и D_σ и данные D_σ работы [121] (пунктирная линия), где измерялась проводимость поликристаллических образцов. На этом рисунке также приведены данные коэффициента диффузии (сплошная линия), рассчитанные из NMR измерения протонной релаксации, выполненные в работе [63]. Как видно из рисунка, если вблизи точки суперпротонного перехода ($T_{sp}=414$ К) коэффициент диффузии D_σ несколько меньше D_{NMR} , то в области близкой к температуре плавления они практически совпадают. Небольшое различие этих параметров вблизи температуры суперпротонного перехода можно объяснить некоторой незавершенностью перехода при измерениях проводимости вследствие использования образцов больших размеров и меньших времен выдержек при фиксированной температуре по сравнению с NMR исследованиями. На основании этих данных можно заключить, что отношение Хавена для суперпротонной фазы I находится вблизи 1. Таким образом, процесс протонного транспорта не сопровождается какими-либо заметными корреляционными эффектами, т.е. протоны мигрируют независимым образом как в электрическом поле, так и в его отсутствии.

4.3. Влияние давления на протонную проводимость низкопроводящих фаз кристаллов $CsHSO_4$ и $CsDSO_4$.

Из формулы (4.6) следует, что в общем случае для вычисления активационного объема V_a надо знать как изотермические ($\sigma(P)$ при $T=const$), так и изобарические ($\sigma(T)$ при $P=const$) зависимости ионной проводимости, которые позволяют определить изменение предэкспоненциального множителя A_0 с давлением. Однако, с одной стороны, такие измерения весьма трудоемкие, а с другой стороны, для большинства соединений обычно вклад второго члена в выражении (4.6) является небольшим. Оценим значение

$\partial \ln A_0 / \partial P$ для кристалла CsHSO_4 , используя континуальную модель, развитую в работах [92,115], где было показано, что

$$\left(\frac{\partial \ln A_0}{\partial P} \right)_T = \gamma(\chi - 2/3) \quad (4.13)$$

В этом выражении γ – изотермическая сжимаемость, а χ – параметр Грюнейзена. В случае изотропного твердого тела параметр Грюнейзена χ выражается через коэффициент термического расширения α , молярный объем V_{Mol} и теплоемкость при постоянном объеме C_V как

$$\chi = \frac{\alpha V_M}{\gamma C_V} \approx \frac{\alpha V_M}{\gamma C_P} \quad (4.14)$$

здесь использовалось примерное равенство для твердого тела его теплоемкостей при постоянном объеме и давлении.

Используя данные работ [12,64,66,69,70,71], где определялись α , V_{Mol} и C_P и наши данные по сжимаемости (см. Главу 2), находим, что значения $\partial \ln A_0 / \partial P$ для фаз *III*, *II* и *I* кристалла CsHSO_4 в интервале температур 300-510 К изменяются в пределах $6,4 \times 10^{-11} \div 3,8 \times 10^{-11} \text{ см}^2/\text{дин}$. Соответствующие поправки к величине активационного объема в этом температурном интервале составляют $0,22 \div 0,26 \text{ см}^3/\text{моль}$. Аналогичные оценки получаются для низкопроводящих и суперионных фаз других кристаллов, относящихся к обсуждаемым здесь семействам протонных проводников. Таким образом, ошибка в определении активационного объема, связанная с пренебрежением вторым членом в правой части уравнения (4.6), не превышает $0,3 \text{ см}^3/\text{моль}$. Эта величина, там, где зависимости $\partial \ln A_0 / \partial P$ не определялись экспериментально, и была в дальнейшем принята за ошибку в определении активационных объемов изученных протонных проводников.

В предыдущем параграфе указывалось, что при атмосферном давлении проводимость в фазах *III* и *II* кристаллов CsHSO_4 и CsDSO_4 характеризуется значительной анизотропией не только величины σ , но и параметров ее определяющих: энергии активации $E_a(\mathbf{n})$ и предэкспоненциального множителя $A(\mathbf{n})$, где \mathbf{n} ориентация монокристаллического образца. Поэтому барические зависимости также исследовались для различных ориентаций образца, с тем чтобы выяснить характер анизотропии активационного объема $V_a(\mathbf{n})$.

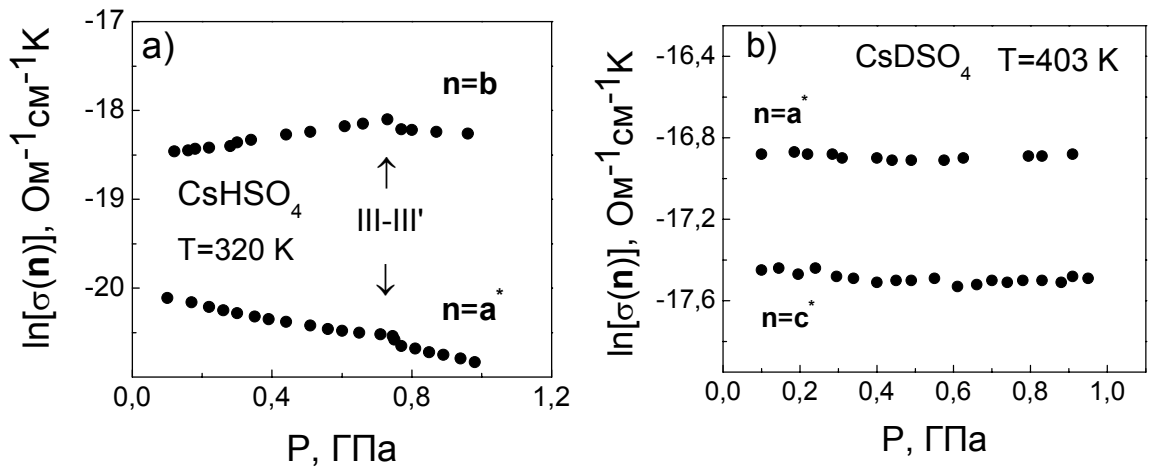


Рисунок 4.6. Барические зависимости проводимости кристалла CsHSO_4 в фазах *III* и *III'* (a) и кристалла CsDSO_4 в фазе *II* (b) для различных кристаллографических ориентаций.

На Рис. 4.6(a) представлены барические зависимости проводимости $\sigma(\mathbf{n})$ в фазе *III* кристалла CsHSO_4 вдоль ($\mathbf{n}=\mathbf{b}$) и перпендикулярно ($\mathbf{n}=\mathbf{a}^*$) оси второго порядка. Из рисунка видно, что зависимости $\ln\sigma(\mathbf{n})T$ для этих двух ориентаций отличаются не просто количественно, а имеют качественное различие: вдоль кристаллографической оси второго порядка проводимость возрастает с давлением, тогда как в перпендикулярном направлении уменьшается. Величины активационного объема, рассчитанные по формуле (4.6) и с учетом оценок величины $T(\partial\ln A_0/\partial P)$, составили $-1.6\pm 0.3\text{ см}^3/\text{моль}$ для $\mathbf{n}=\mathbf{b}$ и $2.1\pm 0.3\text{ см}^3/\text{моль}$ для $\mathbf{n}=\mathbf{a}^*$. Данные по активационным объемам,

энергиям активации и значениям предэкспоненциального множителя всех исследованных нами протонных проводников семейств MeHAO_4 и $\text{Me}_3\text{H}(\text{AO}_4)_2$ приведены в таблице 1. Отметим, что в этой таблице для сравнения также приведены наши данные для некоторых кристаллов семейства фосфатов и иодатов.

Таблица 4.1. Значения активационного объема $V_a(\mathbf{n})$, энергии активации E_a и предэкспоненциального множителя $A(\mathbf{n})$ для протонных проводников семейств MeHAO_4 и $\text{Me}_3\text{H}(\text{AO}_4)_2$ в различных фазах и для различных ориентаций \mathbf{n} [122].

	Кристалл	Фаза, ориентация	$V_a(\mathbf{n})$, $\text{см}^3/\text{моль}$	$E_a(\mathbf{n})$, эВ	$A(\mathbf{n})$, $\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}\text{К}$
1	CsHSO_4	III b	-1.6	0.76	1.68×10^6
		a*	2.0	0.94	3.80×10^8
		III' b	1.4	0.76	5.28×10^6
		I	0.9	0.30	1.94×10^4
2	CsDSO_4	II c*	~0	1.47	2.05×10^{13}
		a*	~0	4.83	3.8×10^{10}
		I	1,1	0,32	1.31×10^4
3	NH_4HSO_4 ¹⁾	VI $\perp \mathbf{c}$	1.1	0.32	4.0×10^4
4	RbHSO_4 ¹⁾	IV $\perp \mathbf{c}$	2.2	0.26	0.74×10^3
5	$\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$	IV c	-0.7	~0.97	$\sim 8.30 \times 10^8$
		III c	-5.5	0.98	1.20×10^9
		a*	-6.2	0.79	8.90×10^6
		II c	-1.2	0.54	0.74×10^5
		a	-1.5	0.30	1.40×10^4
6	$(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$	VIII c	1.5	~0.83	$\sim 4.7 \times 10^9$
		a	~0.7	0.44	3.7×10^3

		II	c	-2.2	1.03	1.1×10^{11}
			a	-5.0	1.00	1.17×10^{12}
		I	c	-0.7	0.48	1.3×10^3
			a	-0.3	0.1	30
7	CsH_2PO_4	III	b	3.5	0.90	1.41×10^7
			a*	4.6	0.99	1.21×10^6
8	KH_2PO_4	II	c	~6.0	0.89	1.21×10^6
			a	5.5	0.87	1.73×10^6
9	$\text{NH}_4\text{IO}_3 \cdot 2\text{HIO}_3$		a	~5.2	0.46	1.49×10^4
10	$\text{KIO}_3 \cdot 2\text{HIO}_3$		a	~4.9	0.46	2.32×10^4

Кристаллографическое направление **b** в фазе *III* кристалла CsHSO_4 совпадает с направлением цепочек водородных связей. Поэтому можно предположить, что именно эта особенность структуры и приводит к сильной анизотропии транспортных характеристик, в том числе и активационного объема. Некоторым подтверждением данного предположения являются результаты исследования кристаллов семейства гидрофосфатов. Так в кристалле CsH_2PO_4 наряду с цепочками вдоль оси **b** имеется еще одна система водородных связей, лежащая в плоскости (010) и не образующая связанных цепочек. В этом случае можно ожидать менее анизотропный характер проводимости и параметров ее определяющих: энергии активации E_a , предэкспоненциального множителя $A(\mathbf{n})$ и активационного объема $V_a(\mathbf{n})$. Действительно, как видно из таблицы 4.1 указанные параметры обнаруживают не столь сильное различие, как это имеет место в кристалле CsHSO_4 .

При фазовом переходе *III-III'* (Рис.4.6а) наклон зависимости $\ln\sigma(\mathbf{b})T=f(P)$ меняет свой знак, что соответствует изменению знака активационного объема. Интересно отметить, что, несмотря на существенное изменение $V_a(\mathbf{b})$, параметры $A(\mathbf{b})$ и $E_a(\mathbf{b})$ в данной фазе остаются практически

такими же, как и в фазе III (таблица 1). Выше указывалось, что переход III-III' является переходом II рода (см. Главу 2) и, следовательно, сопровождается слабыми структурными изменениями. Поэтому приведенный факт говорит о значительно большей чувствительности $V_a(\mathbf{n})$ к структурным изменениям, чем параметров $A(\mathbf{n})$ и $E_a(\mathbf{n})$.

В соответствии с характером анизотропии σ при атмосферном давлении и данными о влиянии давления на проводимость в фазе III значительные различия в зависимостях $\sigma(\mathbf{n})=f(P)$ в фазе II следовало бы ожидать для направлений \mathbf{a}^* и \mathbf{c}^* (ось \mathbf{c} практически совпадает с направлением цепочек водородных связей). Исследования в этой фазе по причинам, изложенным выше, мы проводили на монокристаллических образцах CsDSO₄. Однако результаты исследований показывают, что проводимость для обоих направлений в пределах экспериментальной ошибки $\sigma(\mathbf{n})$ не зависит от давления (Рис.4.6(b)). Это означает, что для обоих направлений активационный объем с точностью ± 0.3 см³/моль равен нулю. Для более точного определения зависимости предэкспоненциального множителя $A(\mathbf{n})$ от давления нами были проведены температурные исследования проводимости в фазе II при различных давлениях (Рис.4.7.). Из рисунка видно, что зависимости $\ln\sigma(\mathbf{a}^*)T=f(P)$ при различных давлениях практически совпадают. Расчет величины $A(\mathbf{n})$ при различных давлениях показывает, что величина $T(\partial \ln A_0 / \partial P)$ не превышает 0.1 см³/моль, а значит и активационный объем по абсолютной величине не превышает этого значения как для направления вдоль, так и перпендикулярно H- связям.

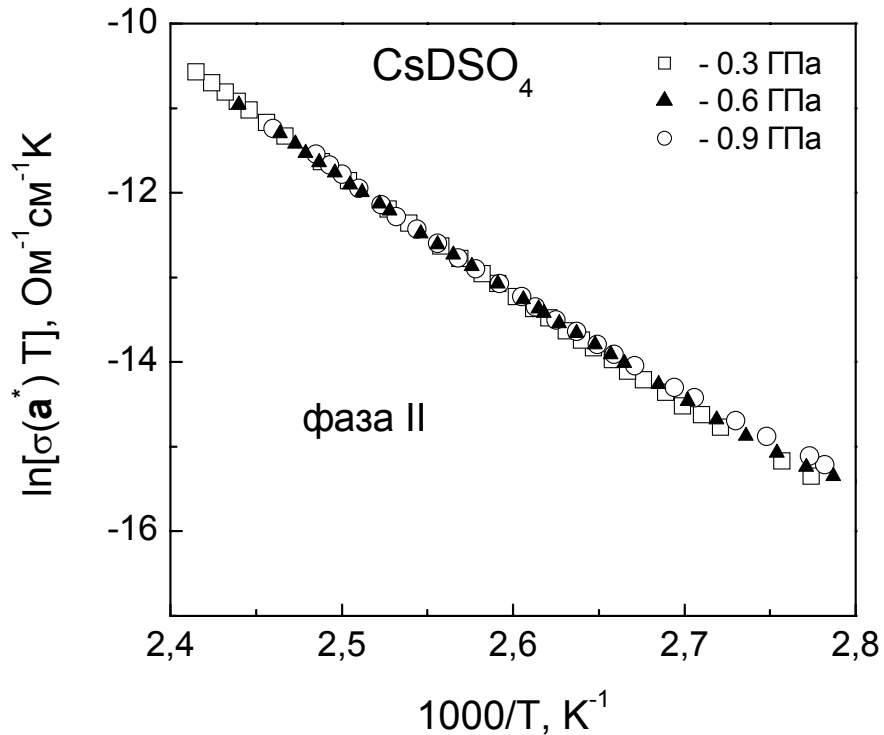


Рисунок 4.7. Температурные зависимости проводимости кристалла CsDSO_4 в фазе II при различных давлениях для кристаллографического направления \mathbf{a}^* .

4.4. Влияние давления на суперпротонную проводимость кристаллов MeHSO_4 и $\text{Me}_3\text{H}(\text{AO}_4)_2$ групп.

В суперпротонной фазе I , проведенные нами исследования проводимости кристалла CsHSO_4 , показали линейное уменьшение величины σ с давлением как в направлении тетрагональной оси, так и в перпендикулярных ей направлениях (Рис. 4.8). Активационный объем в фазе I имел практически изотропные значения (в пределах ошибки расчета $T(\partial \ln A_0 / \partial P)$) и составил: $1.2 \pm 0.3 \text{ см}^3/\text{моль}$ вдоль тетрагональной оси и $0.9 \pm 0.3 \text{ см}^3/\text{моль}$ в перпендикулярных ей направлениях. Протонная проводимость в суперпротонной фазе является результатом разупорядочения всей протонной

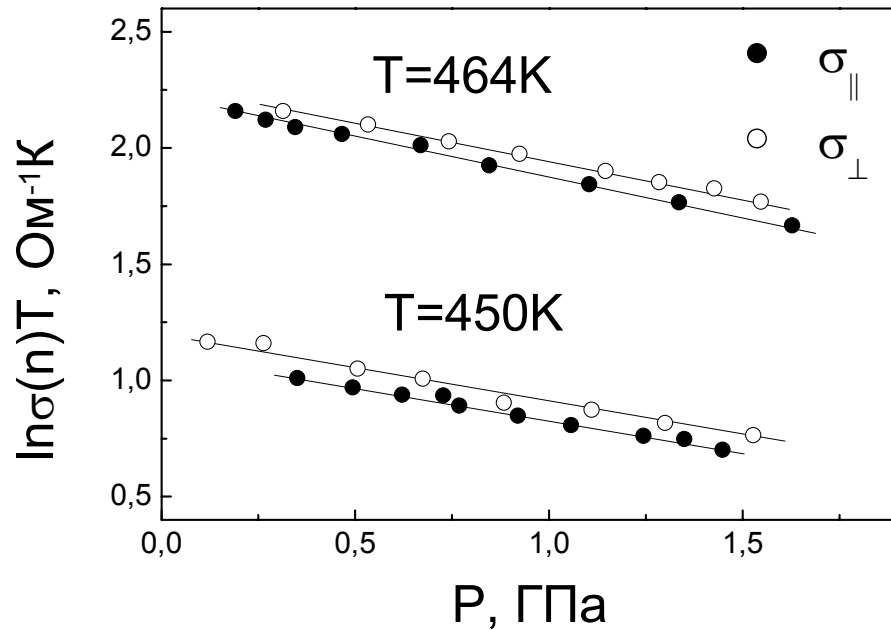


Рисунок 4.8. Барические зависимости проводимости в суперпротонной фазе I кристалла CsHSO₄ вдоль тетрагональной оси и перпендикулярно ей при различных температурах.

подрешетки, поэтому активационный объем протонной проводимости соответствует активационному объему миграции протонов $V_a=V_m$. Изотропный характер V_m хорошо согласуется с данными по диффузии (см. параграф 4.2), согласно которым процесс миграции протонов полностью изотропен, поэтому и воздействие гидростатического давления должно иметь изотропный эффект на проводимость. С температурой величины V_m практически не менялись, оставаясь в районе $\sim 1 \text{ см}^3/\text{моль}$ для обоих направлений (Рис.4.8).

Наряду с кристаллом CsHSO₄, нами также были проведены исследования по влиянию давления на суперионную проводимость в соединениях RbHSO₄, NH₄HSO₄, где суперпротонные фазы возникают только при высоком давлении (см. Главу 2). Барические зависимости проводимости для этих кристаллов вместе с данными по CsHSO₄ приведены на Рис. 4.9. Зависимости $\ln\sigma=f(P)$ имеют линейный характер, и рассчитанные по ним значения активационного объема составляют: $2.2\pm 0.3 \text{ см}^3/\text{моль}$ и

$1.1 \pm 0.3 \text{ см}^3/\text{моль}$ для RbHSO_4 и NH_4HSO_4 , соответственно. Видно, что эти значения близки к активационному объему в суперпротонной фазе для

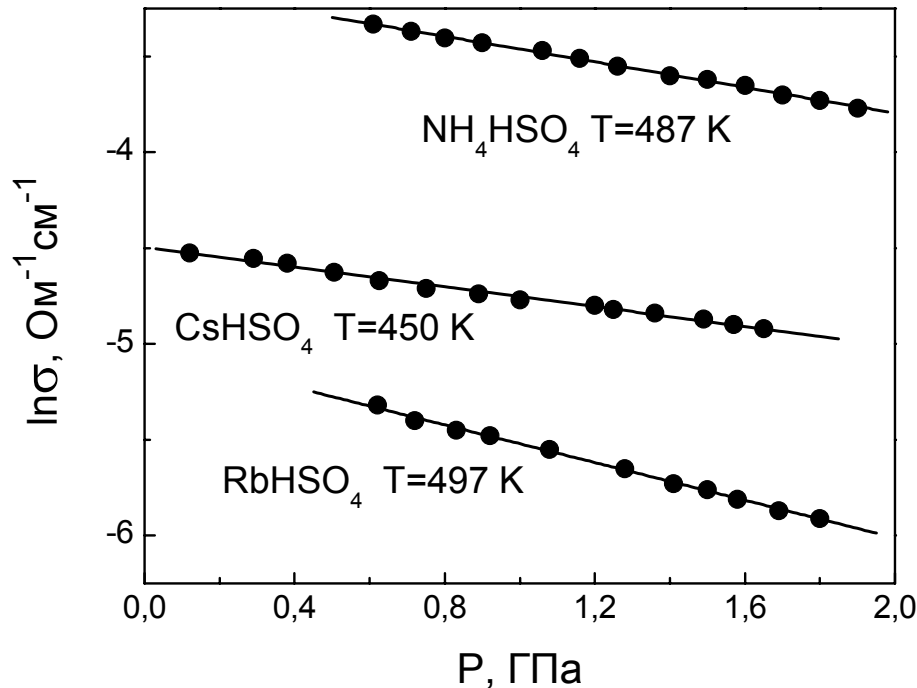


Рисунок 4.9. Барические зависимости суперпротонной проводимости кристаллов CsHSO_4 , RbHSO_4 и NH_4HSO_4 , измеренные перпендикулярно тетрагональной оси.

кристалла CsHSO_4 . Данный факт еще раз свидетельствует об общности механизма миграции в суперпротонной фазе, реализующейся при атмосферном давлении, и в суперпротонных фазах, индуцированных высоким гидростатическим давлением.

В кристаллах семейства $\text{Me}_3\text{H}(\text{AO}_4)_2$ суперпротонная проводимость проявляет квазидвумерный характер (см. Главу 3), поэтому представлял интерес проведение исследований по влиянию давления как на величину проводимости перпендикулярно протонпроводящим слоям (ось c), так и вдоль этих слоев. Такие исследования были проведены нами на примере суперпротонной фазы II кристалла $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ (Рис. 4.10).

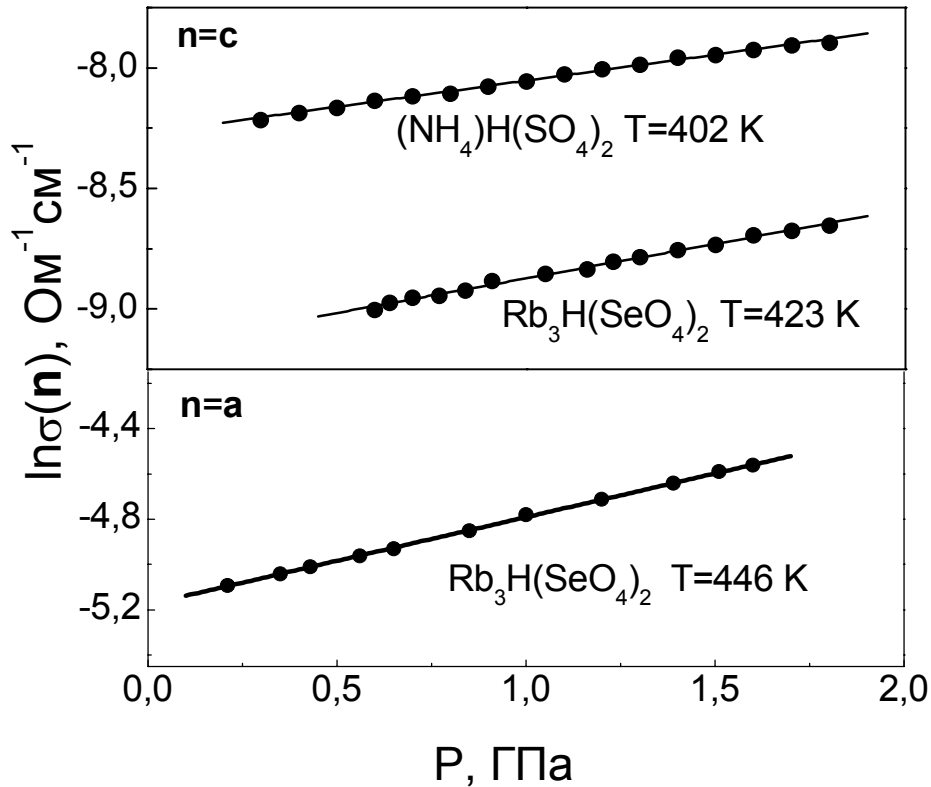


Рисунок 4.10. Барические зависимости суперпротонной проводимости в фазе *II* кристалла $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$, измеренные вдоль оси 3го порядка (ось **c**) и перпендикулярно ей (ось **a**). Для сравнения на рисунке также приведены данные $\ln\sigma(P)$ для суперпротонной фазы *I* кристалла $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ для оси **c**.

Как видно из Рис. 4.10, проводимость суперпротонной фазы *II* кристалла $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ возрастала с давлением для обеих ориентаций, и значения активационного объема составили (с учетом ошибки расчета по формуле (4.13)): $-1.2 \pm 0.3 \text{ см}^3/\text{моль}$ перпендикулярно протонпроводящим слоям (ось **c**) и $-1.5 \pm 0.3 \text{ см}^3/\text{моль}$ вдоль слоев (ось **a**). Видно, что активационный объем является практически изотропной величиной (в пределах ошибки расчета), как и в случае кристаллов семейства MeHSO_4 . Однако знак активационного объема в $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ для обеих ориентаций оказался противоположным тому, что было найдено для всех исследованных суперпротонных фаз MeHSO_4 кристаллов (таблица 1). Отрицательный активационный объем наблюдается и для кристалла $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ (Рис. 4.10,

таблица 1), суперпротонная фаза которого полностью изоструктурна с суперпротонной фазой $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ (см. Главу 3). Следовательно, можно предположить, что отрицательный знак активационного объема в протонных проводниках типа $\text{Me}_3\text{H}(\text{AO}_4)_2$ отражает особенности переноса протона в системе с двумерно разупорядоченной сеткой водородных связей.

В низкопроводящей фазе *III* кристалла $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ активационный объем также был отрицателен и не обнаруживал заметной анизотропии (таблица 1). При переходе в фазу высокого давления *IV* наблюдалось существенное уменьшение активационного объема по абсолютной величине, однако знак этого параметра оставался отрицательным. В аммонийном аналоге наблюдались подобный характер анизотропии и изменения величины активационного объема в соответствующих низкопроводящих фазах (таблица 1).

4.5. Компенсационный закон для протонных проводников с тетраэдрическими анионами.

На Рис. 4.11 в соответствующих координатах приведены величины $\ln A(\mathbf{n})$ и $E_a(\mathbf{n})$ для низкопроводящих фаз различных протонных проводников типа MeHAO_4 , $\text{Me}_3\text{H}(\text{AO}_4)_2$ и MeH_2BO_4 , где $\text{Me} = \text{Cs}, \text{NH}_4, \text{Rb}$.; $\text{A} = \text{S}, \text{Se}$; $\text{B} = \text{P}, \text{As}$. (Выше указывалось, что при атмосферном давлении экспериментально измеряемая величина энтальпии активации H_a с достаточно высокой точностью может быть положена равной энергии активации E_a). Как видно, все экспериментальные точки хорошо ложатся на линейную зависимость вида:

$$\ln A(\mathbf{n}) = E_a(\mathbf{n})/T_0 + \beta \quad (4.15)$$

где T_0 и β постоянные параметры для всей рассматриваемой группы соединений.

Корреляции такого рода для термоактивированных процессов известны давно (см., например, [123-125]) и носят название правила Мееэра-Нелдла

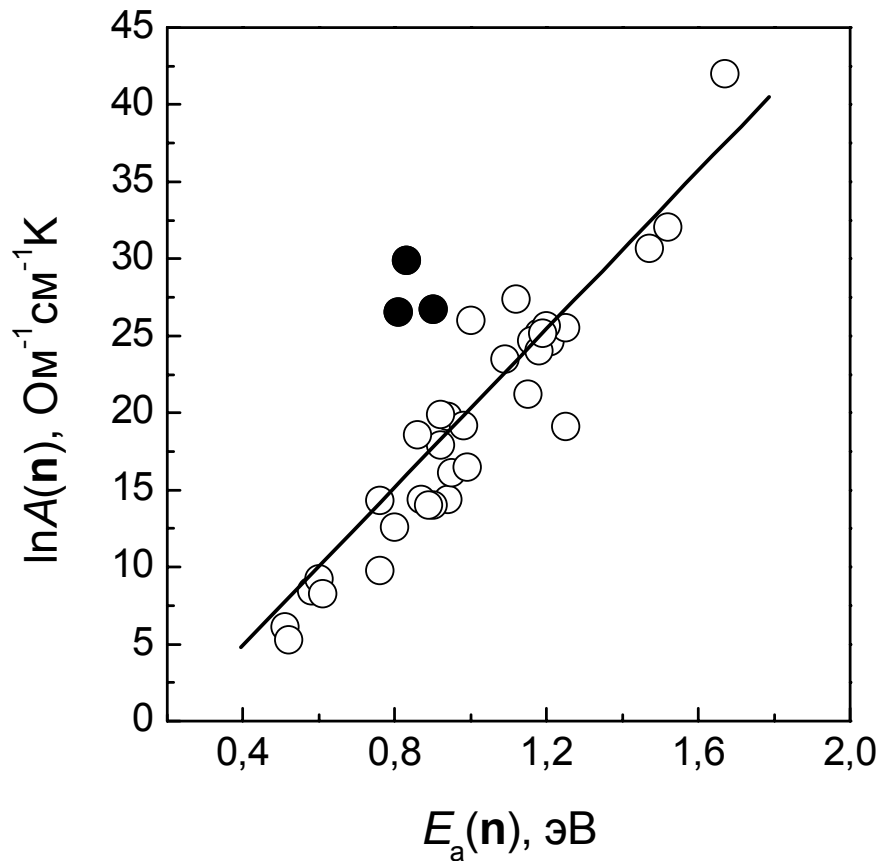


Рисунок 4.11. Значения предэкспоненциального множителя $A(\mathbf{n})$ и энергии активации $E_a(\mathbf{n})$ в низкопроводящих фазах кристаллов типа MeHAO_4 , $\text{Me}_3\text{H}(\text{AO}_4)_2$ и MeH_2VO_4 (таблица 2). Темные точки соответствуют кристаллу $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$, имеющего низкую температуру суперпротонного перехода при $T_{\text{sp}} = 305$ К.

или компенсационного закона. Последнее указывает на то, что изменение предэкспоненциального множителя и энергии активации при переходе от одного объекта к другому в пределах рассматриваемой группы происходит скоррелированным образом, так что при температуре T_0 исследуемая величина, например, ионная проводимость, коэффициент диффузии, скорость химической реакции и т.д. для всех объектов принимала одно и то же значение и в данном случае для ионной (протонной) проводимости составила $1/T_0 \times \exp(\beta)$. Графически это означает, что в аррениусовских координатах температурные зависимости ионной проводимости для всех

соединений пересекаются в одной точке при $T=T_0$. Аппроксимация линейной зависимостью данных, представленных на Рис. 4.10, дала: $T_0=450\pm 50$ К и $\exp(\beta)=(1,5\pm 0,3)\times 10^{-3}\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}\text{К}$. Надо отметить, что анализируемые здесь параметры $A(\mathbf{n})$ и $E_a(\mathbf{n})$ описывают температурные зависимости для монокристаллов и для различных ориентаций \mathbf{n} в одной и той же фазе могут существенно отличаться (таблица 2), тем не менее, все эти экспериментальные данные хорошо ложатся на зависимость типа (4.15).

Таблица 4.2. Значения энергии активации $E_a(\mathbf{n})$ и предэкспоненциального фактора $A(\mathbf{n})$ для различных ориентаций в низкопроводящих фазах протонных проводников типа MeHAO_4 , $\text{Me}_3\text{H}(\text{AO}_4)_2$ и MeH_2BO_4 (где $\text{Me} = \text{Cs}, \text{NH}_4, \text{Rb}$; $\text{A} = \text{S}, \text{Se}$; $\text{B} = \text{P}, \text{As}$). В таблице также представлены значения температуры суперпротонного перехода T_{sp} для тех соединений, где этот переход имеет место.

N	Кристалл	Фаз a	\mathbf{n}	$E_a(\mathbf{n})$, эВ	$A(\mathbf{n})$, $\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}\text{К}$	T_{sp} , К
1	RbD_2PO_4	<i>I</i>	c	0.51	4.5×10^2 [126]	
2		<i>II</i>	c	0.58	4.6×10^3 [126]	
3		<i>III</i>	c	1.12	8.0×10^{11} [126]	
4	NaHSO_4			0.80	3.0×10^5 [127]	
5	KHSO_4	<i>III</i>		0.76	1.74×10^4 [127]	
6		<i>III</i>	c *	1.18	8.36×10^{10} [128]	
7	LiHSO_4			0.94	1.75×10^6 [127]	
8	CsHSO_4	<i>III</i>	a *	0.94	3.80×10^8 [113]	414 [6]
9		<i>III</i>	b	0.76	1.68×10^6 [113]	
10		<i>III</i>	c *	0.98	2.08×10^8 [113]	
11	CsDSO_4	<i>II</i>	a *	1.21	4.83×10^{10} [113]	413 [6]
12		<i>II</i>	b	1.15	1.63×10^9 [113]	
13		<i>II</i>	c *	1.47	2.05×10^{13} [113]	
14	NH_4HSO_4	<i>I</i>	a *	0.92	5.9×10^7 [80]	463 ^{*)} [80]
15	RbHSO_4	<i>I</i>	a *	1.25	1.99×10^8 [87]	486 ^{*)} [87]
16	CsH_2PO_4	<i>III</i>	a *	0.99	1.41×10^7 [98]	504 [98]
17		<i>III</i>	b	0.90	1.21×10^6 [20]	
18	KH_2PO_4	<i>II</i>	a	0.87	1.73×10^6 [127]	
19		<i>II</i>	c	0.89	1.21×10^6 [127]	
20	$\text{Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$	<i>III</i>	a	0.86	1.2×10^8 [98]	455 [8]
21		<i>III</i>	b	0.92	4.3×10^8 [98]	
22		<i>III</i>	c	1.16	5.2×10^{10} [98]	

23		<i>III</i>	c *	1.09	1.6×10^{10}	[8]	
24	$\text{Cs}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$	<i>II</i>	c *	1.18	2.68×10^{10}	[9]	456 [9]
25		<i>III</i>	c *	1.25	1.20×10^{11}	[9]	
26		<i>III</i>	a	1.20	1.4×10^{11}	[98]	
27		<i>III</i>	b	1.19	8.6×10^{10}	[98]	
28		<i>III</i>	c	1.52	8.6×10^{13}	[98]	
29	$\text{KD}_3(\text{SeO}_4)_2$	<i>I</i>	b	1.00	2.0×10^{11}	[126]	
30		<i>II</i>	b	1.67	1.7×10^{18}	[126]	
31	RbH_2AsO_4			0.61	4.0×10^3	[93]	
32	$(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$	<i>III</i>	c *	0.90	4.0×10^{11}	[9]	305 [9]
33		<i>III</i>	a	0.83	9.6×10^{12}	[98]	
34		<i>III</i>	c	0.81	3.3×10^{11}	[98]	
35	CsH_2PO_4	<i>III</i>	a *	0.52	190	[93]	435 [93]

*) Кристаллы, где суперпротонное состояние возникает только при высоком давлении. Приведенные температуры T_{sp} отвечают аппроксимация линии суперпротонного перехода на 1 атм.

В соответствии с обсужденной нами выше теорией термоактивированной ионной проводимости, величина предэкспоненциального множителя $A(\mathbf{n})$ может быть записана в виде:

$$A = \eta \frac{q^2 \times \lambda^2(n) \times \nu_0(n) \times n_0}{k} \times \exp(S_a(n)/k) = A_0 \times \exp(S_a(n)/k) \quad (4.16)$$

где- $S_a(\mathbf{n})$ - эффективное значение энтропии активации при миграции ионов в направлении \mathbf{n} .

Подставляя выражение (4.16) в компенсационное соотношение (4.15), получим:

$$S_a(\mathbf{n})/k + \ln A_0(\mathbf{n}) = E_a(\mathbf{n}) + \beta \quad (4.17)$$

Как уже нами указывалось выше при расчете активационных объемов, структурные данные [12, 15, 62, 66, 69, 70, 76, 97, 100, 108, 112] и данные по ИК спектрам [11,73,93,108] различных кристаллов с водородными связями показывают, что величины l , ν_0 и n_0 меняются в довольно узких интервалах (менее чем на порядок) и в среднем составляют 0.3 нм, 10^{14} сек⁻¹ и 10^{21} см⁻³,

соответственно. Наблюдаемый интервал изменений предэкспоненциального множителя составляет семь порядков и, следовательно, не может быть связан с различием в параметрах l , v_0 и n_0 . Поэтому естественно предположить, что компенсационная зависимость (4.15) обусловлена линейной связью между $S_a(\mathbf{n})$ и $E_a(\mathbf{n})$. Расчеты показывают, что значение величины $A_0(\mathbf{n})$ для различных кристаллов, представленных в таблице 2, составляет $\sim 10^3-10^4$ Ом⁻¹ см⁻¹ К, поэтому для упрощения (4.17) можно ввести новый параметр:

$$E_0 = -T_0 \frac{\exp(\beta)}{A_0(n)} \quad (4.18)$$

где E_0 является некоторой характеристической энергией, для данного класса протонных проводников. При этом соотношение (4.17) примет вид:

$$\frac{S_a}{k} = \frac{(E_a - E_0)}{T_0} \quad (4.19)$$

Оценки величины E_0 из выражения (4.18) дают значение ≈ 0.5 эВ. Из (4.19) следует, что при значениях энергии активации E_a ниже 0.5 эВ энтропия активации S_a становится отрицательной. По своему смыслу величина S_a для низкопроводящих фаз соответствует изменению колебательной энтропии при образовании и миграции дефекта в протонной подрешетке. С точки зрения статистической физики, процессы, сопровождающие понижением энтропии в условиях термодинамического равновесия, являются крайне маловероятными. Поэтому величина $E_0 \approx 0.5$ эВ представляет собой предельное снизу значение энергии активации E_a для данного класса протонных проводников, что хорошо согласуется с экспериментальными данными (таблица 2). Физический смысл величины T_0 может быть определен в рамках термодинамической модели развитой в работах [129], где было показано, что между энтропией образования S_f и энергией образования E_f дефекта имеет место взаимосвязь:

$$S_f = \frac{(E_f - 0.5E_{\text{int}} - \theta T_{sp})}{T_{sp}} \quad (4.20)$$

где T_{sp} – температура суперионного (в данном случае суперпротонного) перехода, а E_{int} и θ – параметры модели.

Сравнивая (4.15), (4.18) и (4.19), можно заключить, что эмпирический параметр T_0 соответствует температуре суперпротонного перехода. Действительно, как видно из таблицы 2, практически для всех кристаллов данного класса температура суперпротонного перехода совпадает или очень близка к величине $T_0=450\pm 50$ К. Единственным исключением является соединение $(NH_4)_3H(SeO_4)_2$, для которого $T_{sp}=305$ К. Причем, из рисунка 4.11 видно, что данные для этого кристалла существенно выпадают из общей эмпирической зависимости (1). Таким образом, наблюдаемые корреляции между параметрами $\ln A(\mathbf{n})$ и $E_a(\mathbf{n})$ для данного класса протонных проводников обусловлены двумя факторами: наличием некоторой пороговой энергии активации $E_0\approx 0.5$ эВ (ниже которой процесс протонного транспорта

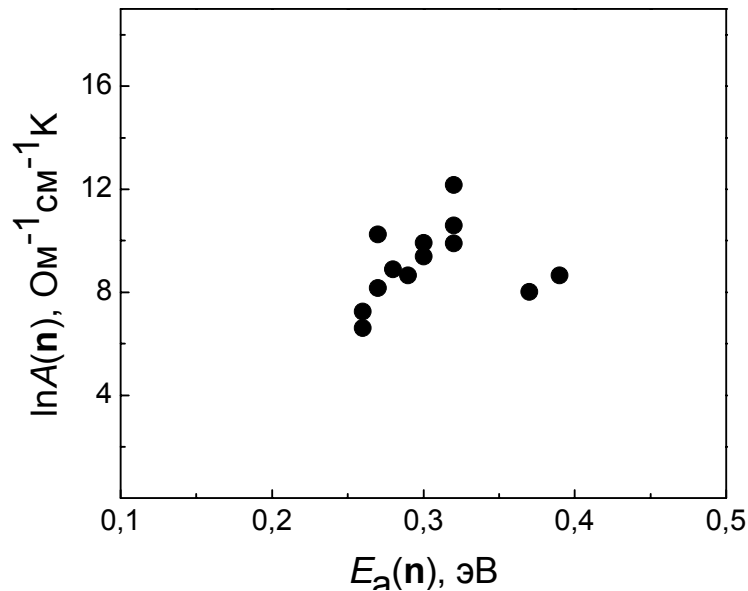


Рисунок 4.12. Значения предэкспоненциального фактора $A(\mathbf{n})$ и энергии активации $E_a(\mathbf{n})$ для суперпротонных фаз.

в низкопроводящих фазах этих кристаллах становится маловероятным) и близкой для всех этих соединений температурой суперпротонного перехода T_{sp} . Отметим, что в тех кристаллах, где этот переход отсутствует при 1 атм,

его можно рассматривать виртуальным, как мы это делали при анализе возможных суперпротонных фаз в кристаллах RbHSO_4 и NH_4HSO_4 (см. Главу 2).

Для суперпротонных фаз этой же группы кристаллов значения A и E_a показаны на Рис. 4.12 и приведены в таблице 3. Из рисунка 4.12 и таблицы 3 видно, что в этом случае корреляции типа (1) отсутствуют. Параметры A и E_a меняются в весьма узких диапазонах, несмотря на существенные различия химического состава. С другой стороны, согласно структурным данным [12,15,62,66,69,70,76,97], длина водородной связи в этих фазах также меняется в весьма узком интервале $0.257 \div 0.271$ нм (таблица 3).

Таблица 4.3. Значения предэкспоненциального фактора $A(\mathbf{n})$ и энергии активации $E_a(\mathbf{n})$ для суперпротонных фаз. В таблице также приведены данные (там, где они имеются) по длинам водородных связей $l_{\text{O-O}}$.

N	Кристалл	Фаза	\mathbf{n}	$E_a(\mathbf{n})$, eV	$A(\mathbf{n})$, $\text{Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{K}$	$l_{\text{O-O}}$, nm
1	NH_4HSO_4	<i>VI</i>	$\perp \mathbf{c}$	0.32	4.0×10^4 [80]	
2	CsH_2PO_4	<i>I</i>		0.32	2.1×10^4 [93]	
3	CsHSO_4	<i>I</i>	\mathbf{c}	0.30	1.94×10^4 [94]	0.2572
4		<i>I</i>	$\perp \mathbf{c}$	0.30	1.94×10^4 [94]	[12,66]
5	CsDSO_4	<i>I</i>	\mathbf{c}	0.32	1.31×10^4 [94]	0.2590
6		<i>I</i>	$\perp \mathbf{c}$	0.32	1.31×10^4 [94]	[12,66]
7	RbHSO_4	<i>IV</i>	$\perp \mathbf{c}$	0.26	0.74×10^3 [87]	
8	$\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$	<i>II</i>	\mathbf{a}	0.26	1.4×10^3 [91]	0.267
9		<i>II</i>	\mathbf{b}	0.26	1.4×10^3 [91]	[66,93]
10	$\text{Cs}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$	<i>I</i>	\mathbf{a}	0.37	3.0×10^3 [91]	0.271
11		<i>I</i>	\mathbf{b}	0.39	5.7×10^3 [91]	[93,112]
12	$(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$	<i>I</i>	\mathbf{a}	0.27	2.8×10^4 [91]	0.258

13		<i>II</i>	a	0.32	1.9×10^4 [91]	[93,112]
14	CsH_2AsO_4			0.30	1.2×10^4 [126]	

4.6. Обсуждение протонного транспорта в гидросульфатах и гидроселенатах.

Несмотря на большое число работ, посвященных исследованию диффузии протонов и протонной проводимости в кристаллах с водородными связями (см., например, [3,4,66]), надежно обоснованные микроскопические модели процесса переноса протона в кристалле в настоящее время отсутствуют. В этой связи несомненный интерес представляют исследования, направленные на определение термодинамических параметров, описывающих перенос протонов. Одним из таких параметров, наряду с энергией активацией, является активационный объем. К настоящему времени, помимо данной работы, систематических исследований протонных проводников при высоком давлении практически не проводилось. Для других типов ионных проводников наиболее полно влияние давления на ионный транспорт было исследовано в соединениях, относящихся к семействам NaCl и PbF_2 (см. [115] и приведенные там ссылки). Исследования проводились как в области собственной, так и примесной проводимости, что позволило выделить вклады в V_a активационного объема образования V_f и миграции V_m соответствующих ионных дефектов. В кристаллах типа NaCl , где доминирующими являются дефекты типа Шоттки, а ионная проводимость связана с миграцией катионных вакансий, величины V_f/V_{Mol} (где V_{Mol} – молярный объем кристалла) и V_f составили $1.1 \div 1.9$ и $4 \div 20$ $\text{см}^3/\text{моль}$, соответственно. В кристаллах типа PbF_2 доминируют дефекты типа Френкеля (здесь очевидно речь идет о несуперионных фазах), и для собственной ионной проводимости наблюдается два температурных режима: при низких температурах проводимость связана с миграцией анионных вакансий, при высоких (вблизи суперионного перехода) начинает

превалировать миграция анионных междоузлий. Отношение V_f/V_M для этих кристаллов составляет $0.1 \div 0.3$. Активационные объемы миграции анионных вакансий и междоузлий находились в пределах $\sim 3-10 \text{ см}^3/\text{моль}$. Полученные значения V_f для указанных семейств хорошо согласовались с качественными соображениями, исходя из которых, для дефектов типа Френкеля отношение V_f/V_M должно быть значительно меньше единицы, а для дефектов типа Шоттки этот параметр должен быть близким к единице. Тот факт, что для дефектов Шоттки отношение V_f/V_M превосходило единицу, указывал на релаксацию окружающих вакансию атомов в сторону от вакансии, а не во внутрь. Величины активационных объемов миграции в этих соединениях также достаточно хорошо могут быть оценены на основании модели "твердых сфер", в которой ионам приписывается неизменный кристаллохимический радиус. Таким образом, для "классических" ионных проводников величины активационных объемов хорошо укладывались в простые физические представления о процессах образования и миграции ионных дефектов. Для протонных проводников такие оценки полностью неприемлемы, так как кристаллохимический радиус иона H^+ мал, и, согласно модели "твердых сфер" близким к нулю, должен быть активационный объем. Однако, как видно из настоящих исследований, активационный объем протонной проводимости сравним со значениями активационного объема для обычных (не протонных) ионных проводников и, изменяясь в относительно широких пределах, он может быть как положительным, так и отрицательным (таблица 4.1).

Если анизотропия энергии активации наблюдалась в различных ионных проводниках, то анизотропия величины активационного объема обнаружена нами впервые. Анализ барических зависимостей проводимости в различных кристаллографических направлениях позволяет предположить, что анизотропия активационного объема (как впрочем, и других транспортных характеристик A и E_a) в значительной степени определяется наличием и ориентацией цепочек водородных связей. Приведенные в данной

главе значения V_a для протонных проводников с тетраэдрическими анионами по абсолютной величине не превышают $1\div 6$ см³/моль, что близко к значениям активационного объема для химических реакций водородосодержащих жидкостей, протекающих с образованием или разрывом водородной связи [130-132]. При подобных процессах активационный объем можно представить в виде двух слагаемых:

- 1) $V_a(1)$ - изменение объема реагирующих молекул или комплексов, когда они образуют переходное состояние;
- 2) $V_a(2)$ - изменение объема окружающей жидкости вследствие изменения электрострикции реагирующих компонент.

Исследования [130-132] показывают, что для большинства химических реакции, идущих с образованием или разрывом водородной связи, существенным является член $V_a(1)$, который может быть оценен из выражения:

$$V_a(1) \approx \pi r_0^2 \times \delta l_{O-O} \quad (4.21)$$

где r_0 - Ван-дер-Ваальсовский радиус иона кислорода и δl_{O-O} - изменение длины цепочки О-Н...О при образовании водородной связи или ее разрыве.

Несмотря на грубость такого подхода, экспериментальные значения V_a дают довольно хорошее согласие с расчетом по этой формуле. Этот факт наводит на мысль, что и в твердых телах с протонной проводимостью основной вклад в V_a связан с изменением расстояния между ближайшими атомами кислорода, образующими водородную связь. Однако в исследованных соединениях кислородные атомы помимо водородных связей участвуют в более прочных определенно направленных ковалентных О-А связях. Следовательно, процессы разрыва или образования водородной связи будут приводить к релаксации не отдельных атомов кислорода, а всей АО₄ группы. Принимая тетраэдры в виде сферы радиуса, равного длине О-А связи, найдем, что отклонение от равновесного положения каждой АО₄ группы,

соответствующие наблюдаемым значениям V_a , должны составлять $\sim 0.01 \div 0.07$ нм. Эти величины представляются физически вполне разумными. Например, амплитуда тепловых колебаний тяжелых атомов в этом интервале температур ~ 0.03 нм [62,66]. В пользу такого предположения указывают в какой-то степени данные для суперионных фаз кристаллов MeHSO_4 группы. Как видно из таблицы 1, увеличение катионного радиуса $\text{Rb} \rightarrow \text{NH} \rightarrow \text{Cs}$ не приводит к увеличению активационного объема. Иными словами, основной вклад в V_m в этих кристаллах обусловлен релаксацией AO_4 группы, в данном случае сульфатной группы.

С другой стороны, так как во всех исследованных нами соединениях длины водородных связей $\text{O-H}\dots\text{O}$ превышают 0.245 нм, то потенциальная энергия атома водорода характеризуется двумя минимумами [4,133,134]. Поэтому механизм протонного переноса отвечает механизму Гротгуса и состоит из двух стадий:

1– перенос протона между двумя минимумами на водородной связи;
 2– разрыв водородной связи с акцепторным кислородом, сопровождающийся реориентацией комплекса H-SO_4 с образованием новой водородной связи с соседним акцепторным кислородом. Поэтому можно предложить иную интерпретацию активационного объема V_a .

Образование и перескок протонных дефектов при воздействии давления приводит к изменению длины водородной связи и в соответствии с механизмом Гротгуса имеем:

$$V_a = \frac{\partial E_a}{\partial P} \approx \frac{\partial E_1}{\partial P} + \frac{\partial E_2}{\partial P} = \left(\frac{\partial E_1}{\partial R} + \frac{\partial E_2}{\partial R} \right) \times \left(\frac{\partial R}{\partial P} \right) \quad (4.22)$$

где E_1 – величина барьера между двумя минимумами на водородной связи, E_2 – энергия разрывы водородной связи, R – ее длина. Экспериментальные данные и расчеты показывают, что энергия E_2 уменьшается, а E_1 – увеличивается при росте длины водородной связи R . Поэтому их производные в выражении (4.22) дают противоположные знаки и, возможно,

конкуренция этих вкладов и приводит к экспериментально наблюдаемым изменениям активационного объема от -5.6 до $+2$ $\text{см}^3/\text{моль}$.

Важным вопросом, исследуемым в ряде статей, был вопрос о возможных корреляциях протонного транспорта. [13,15,110,111]. Как известно, в отсутствие электрического поля корреляции обусловлены, так называемыми "эффектами памяти", когда, например, меченый атом при последующем своем прыжке возвращается в исходную позицию. Такой прыжок не дает вклада в изменение концентрационного профиля меченых атомов и, следовательно, экспериментально измеряемый коэффициент диффузии будет меньше на некоторую величину f_D коэффициента самодиффузии ионов, определенного в рамках модели свободных блужданий [114]. Корреляционный фактор проводимости f_σ отражает коллективные процессы миграции в присутствии электрического поля. Полученные нами значения отношения Хавена $H_R = f_D/f_\sigma \approx 1$ свидетельствуют о том, что $f_D \approx f_\sigma$. С другой стороны, измеренные в работе [63,112,135] значения вращательных времен корреляций SO_4 тетраэдров позволяют напрямую оценить коэффициент самодиффузии протонов в фазе I. Так как в этой фазе протонный транспорт характеризуется механизмом Гротгуса (см. п. 4.1 и ссылки [63,66,112]), где наиболее медленной частью является разворот SO_4 тетраэдров, то в изотропном приближении можно написать:

$$D_{self} = l^2 / (6 \tau_R) \quad (4.23)$$

Здесь l – длина прыжка, которая согласно структурным данным в фазе I CsHSO_4 составляет $0,46$ нм [66], а τ_R – вращательные времена корреляций SO_4 тетраэдров. В температурном диапазоне $430 \div 470$ К значения вращательных времен релаксаций составляют $(3.0 \div 1.0) \times 10^{-9}$ сек и рассчитанные на их основе значения D_{self} показаны на Рис.4.5 сплошной линией. Видно, что в пределах точности измерений $D_{self} \approx D_{NMR} \approx D_\sigma$, а, следовательно, $f_D \approx f_\sigma \approx 1$. Так как структурные механизмы диффузии и протонной проводимости в кристаллах семейства MeHAO_4 (Me=щелочной металл или NH_4 группа;

$A=S,Se$) идентичны, то можно сделать вывод, что в суперпротонных фазах этих соединений последовательность прыжков протона имеет некоррелированный характер.

В низкопроводящих фазах кристаллов семейств $MeHAO_4$ и $Me_3N(AO_4)_2$ (где $Me = Cs, NH_4, Rb$; $A= S,Se$) протонная проводимость может иметь существенно анизотропный характер, определяемой топологией и геометрическими параметрами сетки водородных связей. Впервые такая анизотропия была экспериментально определена нами на примере фазы III кристалла $CsHSO_4$ (Рис.4.2), которая впоследствии была подтверждена молекулярно-динамическими расчетами [111]. В этих расчетах также были подтверждены наши выводы о термоактивированном характере проводимости и "классическом" значении изотопического эффекта $\sigma_H/\sigma_D = \sqrt{2}$ (см. параграф 4.2).

Анализ эмпирических корреляций в изменении энергии активации E_a и логарифма предэкспоненциального множителя $\ln A$, найденных нами для низкопроводящих фаз кристаллов с тетраэдрическими группами AO_4 , свидетельствует, что эти корреляции обусловлены линейной взаимосвязью энтропии активации и энергии активации процесса протонного транспорта. Коэффициент пропорциональности соответствует температуре суперпротонного перехода, которая практически для всех соединений этого класса находится в пределах 400÷500 К, что и обуславливает наблюдаемую эмпирическую корреляцию между E_a и $\ln A$.

В суперпротонных фазах этих кристаллов корреляции такого типа отсутствуют, и высокая проводимость здесь обусловлена динамически разупорядоченной сеткой водородных связей. Параметры A и E_a меняются в весьма узких диапазонах, несмотря на существенные различия химического состава. В соответствии с двухстадийным механизмом миграции протона можно предположить, что в суперпротонных фазах длина водородной связи близка к оптимальному значению, отвечающая минимуму E_1+E_2 . В этом случае слабые вариации длин водородных связей вблизи оптимального

значения для химически различных веществ не оказывать существенное влияние на энергию миграции протонов в суперпротонных фазах, что и наблюдается экспериментально (Таблица 4.3).

4.7. Выводы к Главе 4.

Впервые экспериментально измерены величины активационных объемов процесса протонного транспорта в кристаллах семейства гидросульфатов и гидроселенатов как суперпротонных, так и низкопроводящих фазах. Найдено, что величина активационного объема в рассматриваемых протонных проводниках может принимать как отрицательные, так и положительные значения и по своей абсолютной величине не превосходит $6 \text{ см}^3/\text{моль}$. На основании анализа полученных данных сделано предположение, что знак и величина активационного объема определяется конкуренцией двух вкладов: зависимостью энергии разрыва водородной связи, с одной стороны, и зависимостью потенциального барьера водородной связи, с другой, от длины этой связи. Показано, что наряду с энергией активации и предэкспоненциальным множителем, активационный объем также является величиной анизотропной.

Впервые измерено отношение Хавена для суперпротонных фаз кристаллов семейства гидросульфатов и гидроселенатов и установлено, что в суперпротонных фазах этих соединений последовательность прыжков протона имеет некоррелированный характер, т.е. может быть описана в рамках модели "свободных блужданий".

Найдены эмпирические корреляции в изменении энергии активации E_a и логарифма предэкспоненциального множителя $\ln A$ для низкопроводящих фаз кристаллов с тетраэдрическими группами AO_4 . Предположено, что эти корреляции обусловлены линейной взаимосвязью между энтропией и энергией активации процесса протонного транспорта, где роль коэффициента пропорциональности играет температура суперпротонного перехода. Близость температур суперпротонного перехода для рассматриваемого класса протонных проводников и обуславливает наблюдаемую эмпирическую зависимость между параметрами, характеризующими протонную проводимость.

Глава 5.

Неупорядоченные фазы льда, получаемые при различных термобарических воздействиях. Вторая критическая точка воды.

5.1. Введение.

Теоретические расчеты показывают, что давление может приводить к стабилизации суперпротонного состояния в простейшем протонном проводнике-льде [136-140]. Топология фазовой P - T -диаграммы льда в области суперпротонных переходов (Рис. 5.1) оказывается подобной той, что мы обнаружили для кристаллов, NH_4HSeO_4 и RbHSeO_4 (см. Главу II). Согласно экспериментальным исследованиям льда при сверхвысоких

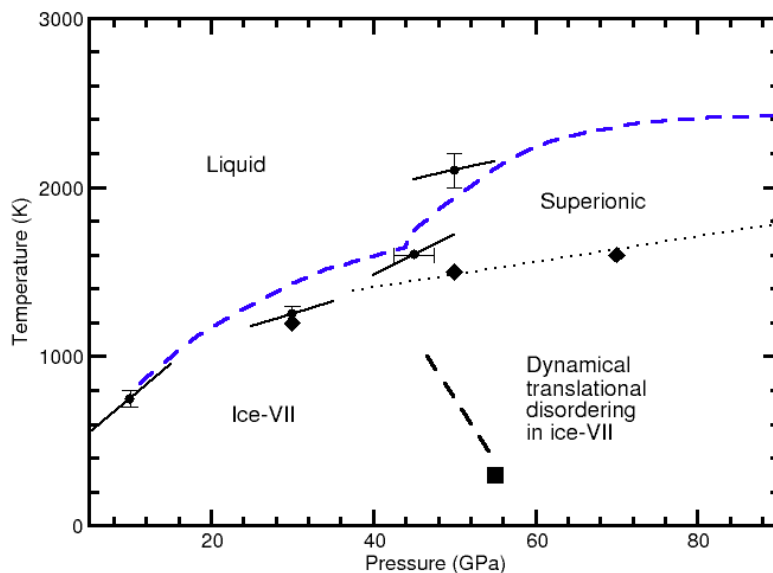


Рисунок 5.1. Фазовая P - T -диаграмма льда в области суперпротонных переходов согласно расчетам [140].

давлениях с использованием лазерного нагрева [139] на кривой плавления (синяя кривая на Рис. 5.1) наблюдается излом при $P \approx 45$ ГПа с образованием новой фазы. Молекулярно-динамические расчеты свидетельствуют, что в этой P - T -области скачкообразно возрастает коэффициент диффузии протонов, который достигает значений $\sim 10^{-4}$ см²/сек (ромбики на Рис. 5.1), что весьма схоже с изменениями проводимости при индуцировании суперпротонных переходов в кристаллах NH_4HSeO_4 и RbHSeO_4 . Предполагаемая линия суперпротонных фазовых переходов во льде показана на Рис.5.1 штрих-пунктиром. К сожалению, область давлений ($P > 45$ ГПа) и температур ($T > 1600\text{K}$), где согласно расчетам реализуется суперпротонная фаза, в настоящее время практически экспериментально недоступны для измерений проводимости, поэтому вопрос о транспортных характеристиках динамически разупорядоченной суперпротонной фазы во льде остается открытым. Однако в случае льда весьма интересными оказались исследования статического беспорядка, возникающего в результате, так называемой, твердофазной аморфизации.

Фазовая P - T -диаграмма льда при давлениях до 100 кбар была детально исследована разнообразными методами во многих ведущих лабораториях мира и вплоть до 1984 казалось, что здесь сложно найти что-то неординарное. Начало исследований в области твердофазной аморфизации льда, по-видимому, следует отнести к дискуссии, возникшей на семинаре известного ученого по физике льда Уолли (Whalley) [17], когда его молодой аспирант Мишима (Mishima) задал «брильянтовый» вопрос: *Что будет, если давить обычный гексагональный лед в области низких температур, где кинетика фазовых полиморфных превращений сильно заторможена?* На это Уолли ответил: *«учитывая, что у гексагонального льда температура плавления понижается с давлением, то за точкой пересечения продолжения этой линии гексагональный лед будет термодинамически неустойчив, а так как кинетика роста зародышей устойчивой при этих условиях кристаллической фазы высокого давления подавлена, то вполне возможно,*

что в результате "холодного" плавления образец станет аморфным». На Рис.5.2 схематически показано возможное поведение гексагонального льда I_h

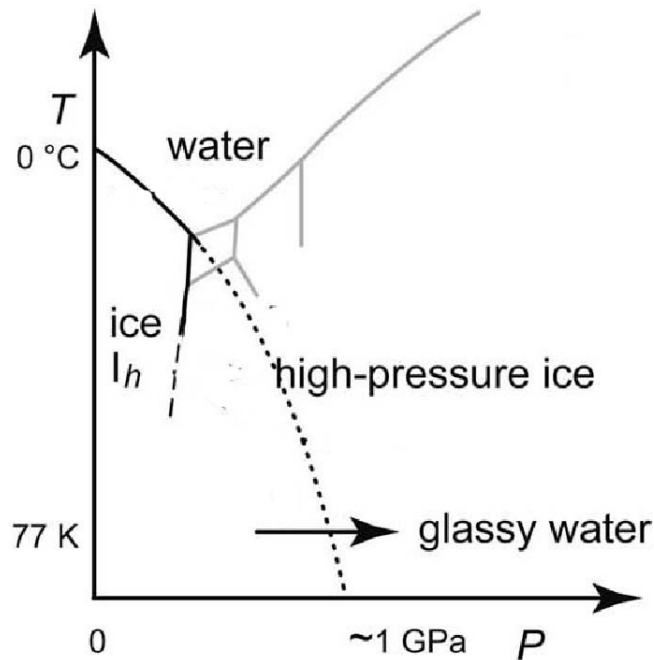


Рисунок 5.2. Схематическое изображение процесса "холодного" плавления гексагонального льда [21].

при воздействии на него высокого давления в области азотных (~ 77 K) температур. На этом рисунке экстраполяция линии плавления гексагонального льда I_h дана пунктиром, а стрелкой показана примерная область пересечения экстраполированной кривой плавления. Каково же было удивление этих ученых, когда действительно при барической обработке I_h льда при температуре жидкого азота они обнаружили, что он стал аморфным [16]. Процесс аморфизации сопровождался значительным уменьшением объема образца ($\Delta V/V \sim 20\%$), и, что самое интересное, переход в аморфное состояние происходил в интервале давлений $1.1 \div 1.2$ ГПа, хорошо совпадающим с оценками на основании модели "холодного" плавления. При сбросе давления до 1 атм. при 77 K аморфное состояние сохранялось и плотность аморфного льда при этих условиях составила $\sim 1.15\text{--}1.17$ г/см³ [19,20].

Здесь следует заметить, что, вообще говоря, существование аморфного льда было открыто в далеком 1935 году, когда E.F.Barton и W.F.Oliver

провели исследования образцов, полученных напылением водяного пара на подложку, охлажденную ниже азотных температур. Этот лед в литературе носит аббревиатуру ASW (amorphous solid water). Он был обнаружен в кометах и межгалактической пыли и поэтому имеет важное астрофизическое значение [142]. Как известно, многие жидкости при охлаждении со скоростями выше некоторой критической переходят в стекло (аморфное состояние, получаемое закалкой соответствующего расплава). Однако воду, несмотря на то, что она сравнительно легко может быть переохлаждена на $\sim 7\text{--}12$ градусов ниже точки плавления, продолжительное время не удавалось витрифицировать (перевести в стекло). Оказалось, что для витрификации воды необходимо ее охлаждать с экстремально высокими скоростями, более миллиона градусов в секунду [143-145]!!! Этот процесс охлаждения в литературе называется "гиперзакалкой" (hyperquenching), а получаемый аморфный лед – hyperquenching glassy water (HGW). Многочисленные структурные, спектроскопические, теплофизические исследования показали, что ASW и HGW льды идентичны между собой и при $P=1$ атм и $T=77$ К имеют плотность 0.94 ± 0.01 гр/см³ [19,20]. (Отметим, что плотность гексагонального льда при этих условиях составляет 0.92 гр/см³). При нагревании для обоих аморфных льдов вначале наблюдается переход в «ультравязкое состояние» при температуре стеклования $T_g\approx 136$ К [146,147], а затем при $T_{lda-ic} \approx 150\text{--}158$ К переход в кубический лед I_c . Гексагональный лед образуется из кубической фазы при $T_{ic-ih}\approx 230$ К [17,20].

Возвращаясь к аморфному льду, получаемому при высоком давлении, отметим, что его плотность на 22% выше, чем плотность ASW и HGW льдов. Поэтому в литературе эти льды называются как аморфный лед высокой плотности ("high density amorphous ice" и в английской аббревиатуре–*hda ice*) и аморфный лед низкой плотности (*lda ice*). Оказалось, что при нагреве при атмосферном давлении *hda* лед при температуре ~ 118 К переходит в *lda* состояние с тепловым эффектом -515 Дж/моль (знак минус указывает на тепловыделение) [16,19]. Причем при воздействии давления на *lda* фазу

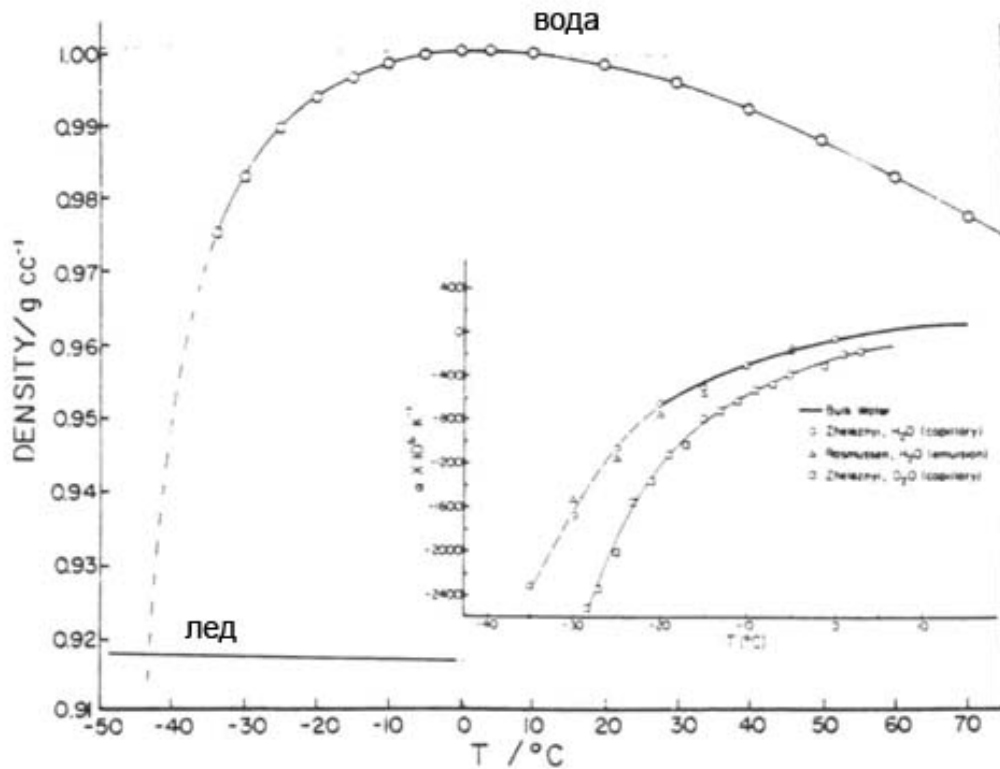


Рисунок 5.3. Температурная зависимость плотности воды, измеренная В.Железным методом тонких капилляров [88]. На вставке показан коэффициент термического расширения как функция температуры для H_2O и D_2O .

наблюдался переход I-го рода в hda лед [18]. Более того, Мишима показал, что при $T \sim 135$ К и $P \sim 0.2$ ГПа имеет место обратимый фазовый переход Iго рода $lda \leftrightarrow hda$ [148]. Раз имеется обратимый фазовый переход в одной точке, то в P - T -плоскости должна быть целая линия, отвечающая этому переходу. Расчет этой линии оказался чрезвычайно важным для понимания природы нормального состояния воды и происхождения аномалий различных физических свойств переохлажденной воды.

Со школьной скамьи всем хорошо известно, что вода имеет максимум плотности или минимум удельного объема при температуре 4°C . Однако с физической точки зрения, более интересным является поведение воды в области ее глубокого переохлаждения. Как указывалось выше, воду

сравнительно легко можно переохладить на $7-12^{\circ}$ (например, в морозилке бытового холодильника), однако для достижения более значительной степени переохлаждения необходимо использовать тонкие капилляры или эмульсионные среды. Это связано с тем, что по мере переохлаждения начинают сильно расти флуктуации, приводящие к повышению вероятности образования зародышей кристаллической фазы. Эти флуктуации пропорциональны объему образца, уменьшение которого позволяет существенно повысить степень переохлаждения. Впервые технику тонких капилляров для изучения переохлажденной воды применил наш соотечественник В.Железный, который измерил плотность H_2O и D_2O до $-35^{\circ}C$ (Рис.5.3) [149]. Полученные данные свидетельствовали, что по мере переохлаждения воды ее плотность уменьшается аномальным образом, причем аномалия становится все более и более резкой с повышением степени переохлаждения. Долгое время эти исследования оставались единственным свидетельством аномального поведения переохлажденной воды до тех пор, пока в 70ые годы прошлого столетия этой проблемой не стала заниматься группа ученых под руководством профессора С.А.Ангелл (Университет Аризоны, США). Ими был развит эмульсионный метод, позволяющий исследовать физические свойства капелек переохлажденной воды микронного размера [150-154]. Измеренные таким методом теплоемкость при постоянном давлении C_p и изотермическая сжимаемость χ_T показаны на Рис.5.4. Для "нормальных" веществ оба эти термодинамические параметры монотонно уменьшаются с понижением температуры. Для переохлажденной воды при уменьшении температуры наблюдается аномальный рост этих величин, причем аномалии становятся более резкими по мере охлаждения. Вид этих аномалий весьма похож на аномалии этих параметров, наблюдаемых вблизи λ -точки или вблизи, так называемой, линии потери устойчивости (спинодали) [151-156]. Поэтому авторы данных работ описали эти зависимости и температурную зависимость коэффициента термического расширения α , используя зависимости типа:

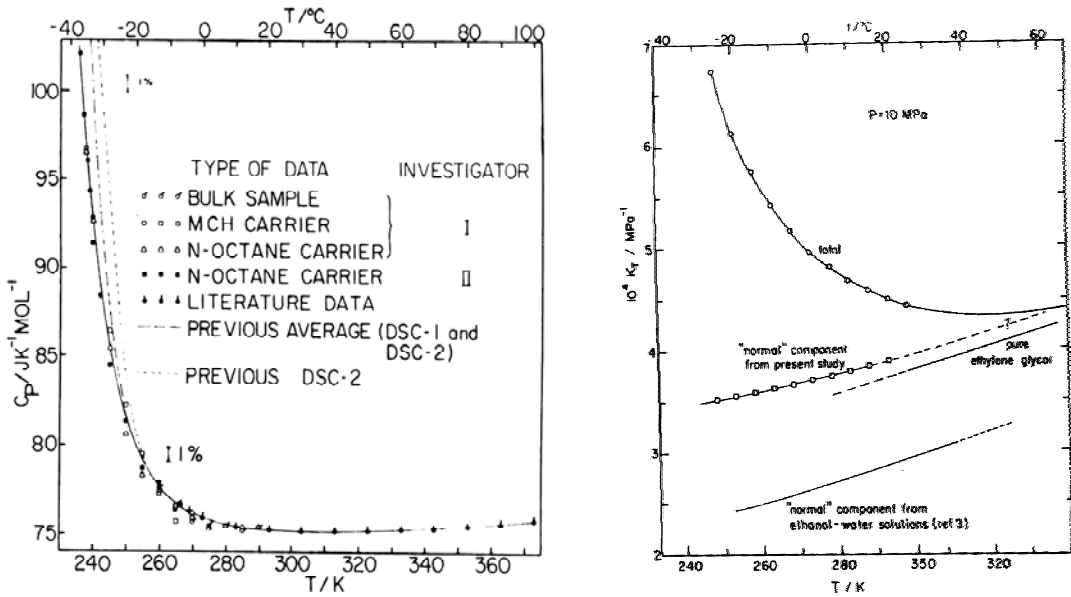


Рисунок 5.4. Температурные зависимости теплоемкость при постоянном давлении C_p (слева) и изотермическая сжимаемость χ_T (справа) воды при нормальных условиях и в области ее переохлажденного состояния [151-154].

$$X = X_0(T/T_s - 1)^{-\gamma} + X_b \quad (5.1)$$

где X_0 и γ – постоянные, T_s – температура сингулярности и X_b – нормальная компонента. Первый член в этом выражении описывает аномальную часть и при $T \rightarrow T_s$ он стремится к бесконечности, что и характеризует наблюдаемую сингулярность. Аппроксимация экспериментальных данных C_p , χ_T и α для переохлажденной воды показало, что все они хорошо описываются критической экспонентой типа (5.1) с одной и той же температурой сингулярности $T_s = 228 \pm 2 \text{ K}$ [151-156].

В работе [154] для объяснения наблюдаемой сингулярности было предположено, что спинопаль жидкой фазы, выходящая из критической точки жидкость-пар, делает петлю в области отрицательных давлений (растягивающих давлений) и возвращается (модель «ge-entrant spinodal») в $P=1 \text{ атм}$ при $T \approx 228 \text{ K}$ (-45°C) (Рис.5.5). Несмотря на некоторую искусственность данной интерпретации, как оказалось впоследствии,

сценарий спиновальной модели может быть реализован, но уже в другой физической интерпретации.

Важными для понимания природы сингулярности переохлажденной воды оказались как раз исследования процессов аморфизации льда при высоких давлениях. Существование двух аморфных фаз (в литературе это явление называется «полиаморфизмом») стимулировало группу Н.Е. Stanley (Университет Бостона, США) провести молекулярно-динамические расчеты

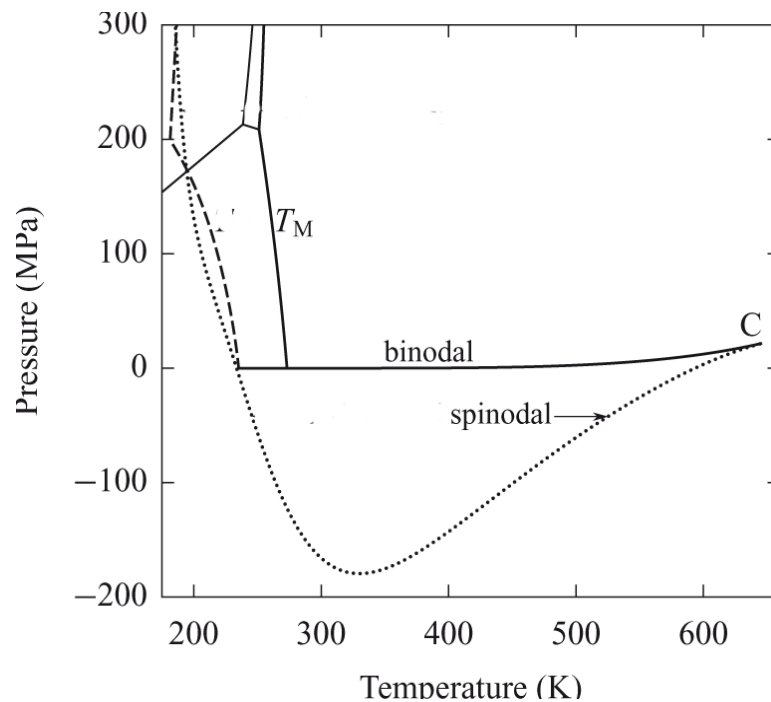


Рисунок 5.5. Фазовая P - T -диаграмма воды с критической точкой С жидкость-пар. Сплошными линиями показаны линии равновесия, штрих-пунктир - линия спинодали жидкой фазы, T_M -температура плавления [25,26].

процесса полиаморфного фазового перехода $lda \Leftrightarrow hda$ [24-30]. Для этих целей они использовали потенциал TIP4P (4-point-transferable-intermolecular-potential или 4х точечный -передаваемый межмолекулярный потенциал). Надо заметить, что в настоящее время для описания физических свойств воды и льда разработано более 40 потенциалов [157], которые отличаются как модельными константами, так и учетом распределения зарядов в молекуле воды и различными дополнительными вкладками. Общим членом для всех этих потенциалов является потенциал Ленарда-Джонса, тогда как

кулоновский потенциал зависит от формы и числа распределенных по молекуле H_2O точечных зарядов. В модели TIP4P атомы водорода образуют связь с кислородным атомом, отдавая ему часть своего заряда и, приобретая частичный положительный заряд q_1 (Рис.5.6). Эти связи образуют жесткий

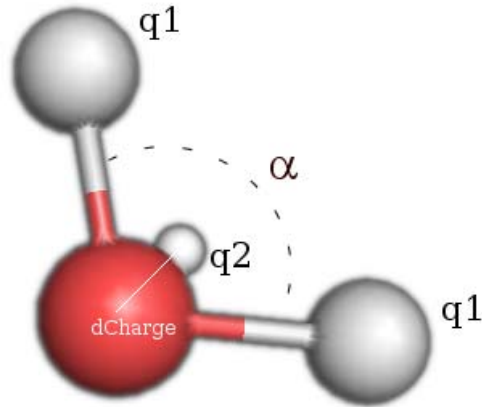


Рисунок 5.6. Вид распределения зарядов для модели TIP4P.

угол α , характеризующий дипольный момент молекулы. В такой модели считается, что отрицательный заряд иона кислорода геометрически находится не на самом ионе, а сдвинут на расстояние d вдоль дипольной оси, что и приводит к четырехточечному потенциалу парного взаимодействия. Три заряда дают вклад в кулоновский потенциал и еще сама молекула с центром в ионе кислорода взаимодействует с другой молекулой посредством потенциала Ленарда-Джонса. Таким образом, для двух молекул a и b потенциал взаимодействия имеет вид

$$U_{ab} = k_C \sum_i^{noa} \sum_j^{nob} \left(\frac{q_i q_j}{r_{ij}} \right) + 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{oo}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{oo}} \right)^6 \right] \quad (5.2)$$

где k_C , ε , σ – константы модели, определяемые по какому-то физическому свойству (диэлектрической проницаемости, плотности и т.д.).

В модели TIP4P силы, действующие на молекулу, приводят к трансляционному движению все молекулы и ее вращению относительно центра масс. Зная потенциал взаимодействия, можно написать уравнения движения для каждой молекулы и тем самым определить эволюцию системы

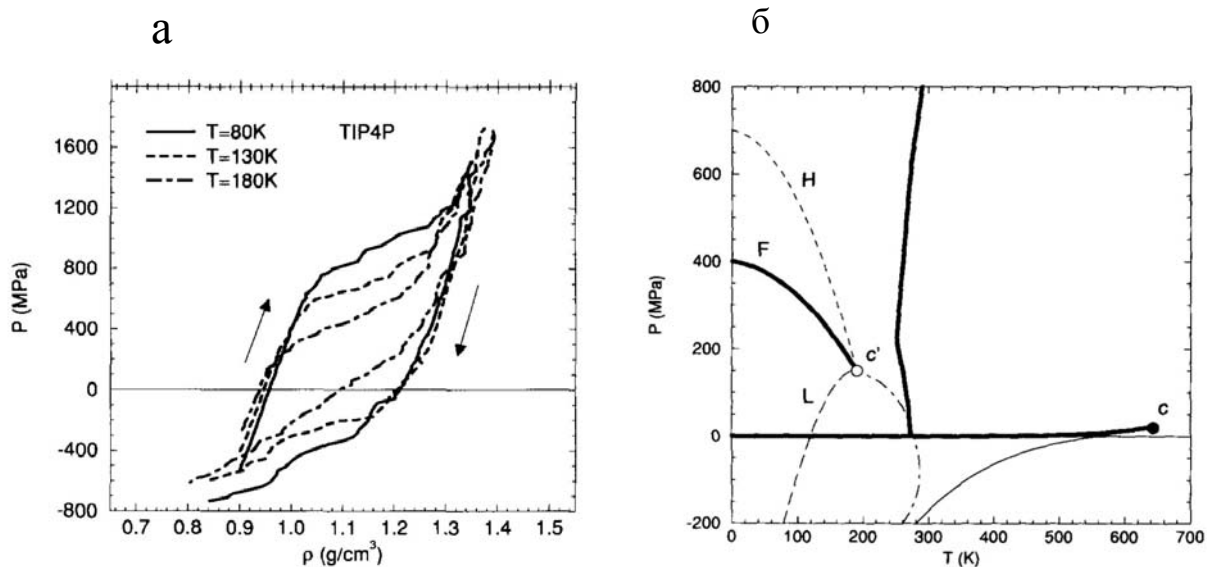


Рисунок 5.7. Барическая зависимость плотности ρ аморфных фаз H_2O при повышении и понижении давления при различных T (а) и схематическая фазовая P - T -диаграмма воды согласно компьютерным расчетам с использованием TIP4P потенциала (б). С-критическая точка типа жидкость-пар, С'-критическая точка типа жидкость-жидкость, L и H-спинодали hda и lda фаз, F-линия равновесия hda - lda [26,27].

во времени.

Для расчета методом молекулярной динамики обратимого фазового перехода $lda \Leftrightarrow hda$ авторы [24-27] использовали систему, состоящую из 216 молекул воды. Компьютерные эксперименты дали неожиданный результат: во-первых, каждая из аморфных фаз lda и hda имела границу устойчивости, выше которой она переставала существовать, и, во-вторых, по мере повышения температуры границы устойчивости (спинодали) обеих фаз сближались так, что при $T_{кр} \approx 190\text{K}$ и $P_{кр} \approx 0.15\text{ГПа}$ (1.5кбар) обе фазы становились неразличимыми (Рис.5.7(а)). Это привело авторов [24-27] к предположению о существовании, помимо "канонической" критической

точки С жидкость-пар, еще одной критической точки типа жидкость-жидкость С' (Рис.5.7(б)). Близость этой критической точки к атмосферному давлению, очевидно, должна оказывать влияние на поведение физических параметров воды в нормальном и переохлажденном состояниях. Поэтому усилия многих физических групп, занимающихся проблемами воды и льда, направлены именно на расчет метастабильной части P - T -фазовой диаграммы воды.

Предложенная нами термодинамическая двухуровневая модель и на сегодняшний день является наиболее последовательной аналитической моделью, позволяющей провести расчеты не только P - T -фазовой диаграммы метастабильной воды, но и рассчитать аномалии термодинамических свойств при различных T и P условиях, обусловленных существованием второй критической точки воды.

5.2. Аморфизация фазы льда высокого давления VIII в процессе его отогрева при атмосферном давлении.

Концепция "холодного плавления" (см. предыдущий параграф) достаточно хорошо на количественном уровне объясняла процесс образования аморфного льда высокой плотности (hda льда) при воздействии давления на гексагональный лед при температурах ~ 77 К. Представлял интерес исследовать справедливость этого подхода для других фаз льда. Наиболее перспективным в этом плане является лед VII, чья кривая плавления имеет положительный наклон, а ее экстраполяция на атмосферное давление попадает на температуры ~ 110 К, ниже точки стеклования $T_g \approx 136$ К (Рис.5.8). Таким образом, можно было бы ожидать, что если закалить лед VII из области его равновесного состояния при высоком давлении, охладить при этих давлениях до азотных (~ 77 К) температур, сбросить при низкой температуре давление до атмосферного и затем отогреть закаленный образец льда VII, то он мог бы перейти в аморфный лед при некоторых

температурах ниже T_g . Причем, так как закалка происходит в области стабильности аморфного льда высокой плотности (*hda* льда), то следовало ожидать образование этой аморфной фазы. Однако закалке льда *VII* с последующим его исследованием при атмосферном давлении мешает фазовый переход *VII*→*VIII*, имеющий место при $T \approx 269$ К (-4°C), который является мартенситного типа и при обычных скоростях охлаждения лед *VII* всегда переходит в лед *VIII*. С другой стороны, льды *VII* и *VIII* отличаются лишь упорядочением в протонной подсистеме, тогда как позиции атомов кислорода для этих структур практически совпадают (изменение объема при фазовом переходе *VII*→*VIII* составляет всего $\sim 0.02\%$) [157]. Поэтому можно считать, что виртуальная кривая плавления льда *VIII* близка к реальной кривой плавления льда *VII*, о чем также свидетельствуют оценки, сделанные

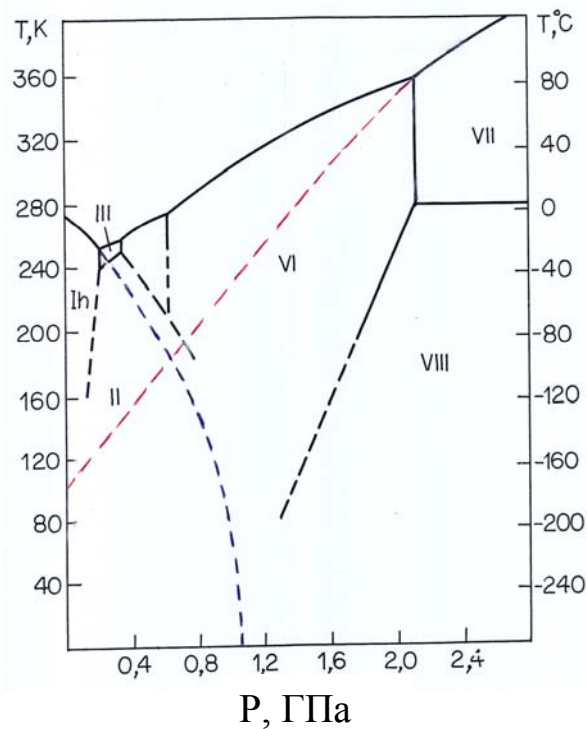


Рисунок 5.8. Фазовая P - T -диаграмма H_2O [158]. Сплошными линиями показаны фазовые равновесия кристалл-жидкость или кристалл-кристалл, пунктиром-предполагаемые линии равновесия между различными полиморфными модификациями. Синяя линия – экстраполяция кривой плавления гексагонального льда, красная – льда *VII*.

в работе [158]. Следовательно, изложенная выше концепция аморфизации льда *VII* в той же мере применима и ко льду *VIII*.

Для проверки этого предположения нами были проведены нейтронографические исследования в реальном масштабе времени фазовых превращений метастабильного льда *VIII* при его отогреве при $P=1$ атм. Образец льда *VIII* был получен сдавливанием исходной D_2O воды в камере типа тороид (см. Главу I) до $P=2.6$ ГПа, охлаждением при этом давлении до $T \approx 80 \div 90$ и сбросе давления до $P=1$ атм. при этой температуре. Далее образец льда *VIII* без промежуточного отогрева помещался в криостат для нейтронографических исследований. Нейтронографическую съемку проводили при непрерывном нагреве образца со скоростью ~ 1 К/мин и время экспозиции одной нейтронограммы составляло 5 минут. Поэтому в области быстрых фазовых превращений нейтронограммы могли содержать вклады от различных структур.

Последовательность дифракционных спектров ("нейтронное кино"), измеренных в процессе нагрева метастабильного льда *VIII* в интервале

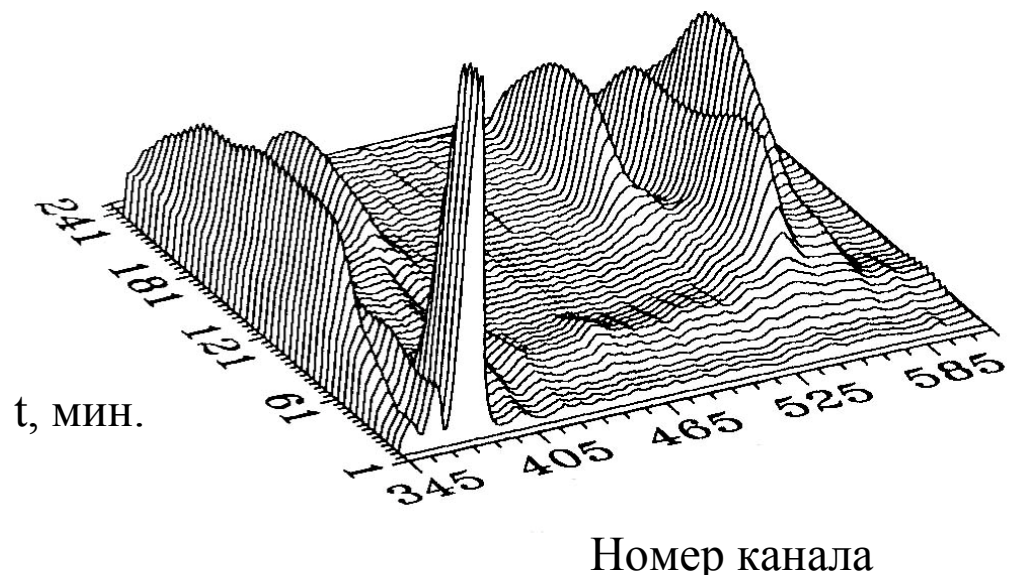


Рисунок 5.9. Нейтронограммы ("нейтронное кино") фазовых превращений метастабильного льда *VIII* при его отогреве в интервале температур 94–290 К. Температура $T=94$ К соответствует моменту времени $t=1$ мин.

температур 94–290 К, показана на Рис.5.9. Дифрактограммы, отвечающие характерным участкам фазовых превращений, приведены дополнительно на Рис.5.10. На рисунке 5.9 номер канала связан с переданным моментом импульса нейтронов или в пересчете–углу дифракции нейтронов, а развертка по температуре дана во временной шкале при скорости нагрева 1 К/мин.

Из проведенных исследований следует, что исходная фаза лед *VIII* сохранялась до температуры ~130 К, что соответствует на Рис.5.9 временной шкале ~35 мин. В интервале температур 130–135 К в течение 5 минут нейтронограмма существенно изменилась: узкие дифракционные пики, соответствующие льду *VIII*, исчезли, а вместо них появились два широких гало с максимумами при $d_1 \approx 3.65 \text{ \AA}$ и $d_2 \approx 3.00 \text{ \AA}$ (Рис.5.10а). Значения переданных импульсов для этих межплоскостных расстояний составили $Q_1 \approx 1.72 \text{ \AA}^{-1}$ и $Q_2 \approx 1.72 \text{ \AA}^{-1}$, которые являются характеристиками двух аморфных форм *hda* и *lda*, соответственно. Отметим, что дифракционная картина от *hda* льда имеет сложный характер и включает в себя небольшой пик при $d \approx 3.00 \text{ \AA}$, который не соответствует известным кристаллическим формам льда. Таким образом, при нагреве до 130-135 К метастабильный лед *VIII* переходит в смесь аморфных фаз, одна из которых аморфный лед высокой плотности, что отвечает модели "холодного плавления". Образование смеси *hda+lda* может быть обусловлено тем фактом, что при превращении метастабильного льда *VIII* в *hda* лед начинает выделяться тепло (см.ниже), которое способствует частичному переходу *hda* фазы в *lda*. Сосуществование в широком температурном интервале двух аморфных льдов с различными плотностями еще раз свидетельствует о том, что переход *hda*→*lda* является переходом Iго рода, а не просто релаксационным процессом.

Смесь аморфных фаз сохраняется до температур ~150–160 К, и затем образец переходит в кубический лед I_C , аналогично тому, что наблюдается при отогреве аморфных ASW и HGW льдов [20]. Образующийся из аморфной смеси кубический лед I_C содержит много дефектов упаковки, что

подтверждается значительным рефлексом при $d \approx 3.87 \text{ \AA}$ справа от пика (111), который запрещен для ГЦК (fcc) структуры. Положение этого рефлекса близко к отражению (100) гексагональной фазы.

Дальнейший нагрев образца способствует постепенному переходу кубического льда I_C в гексагональный I_h . При этом вначале формируется базисная плоскость (100) гексагонального льда, а затем (100) плоскости упорядочиваются друг относительно друга. Это видно по тому факту, что интенсивность пика (100) существенно выше, чем (101) (Рис. 5.10d,c).

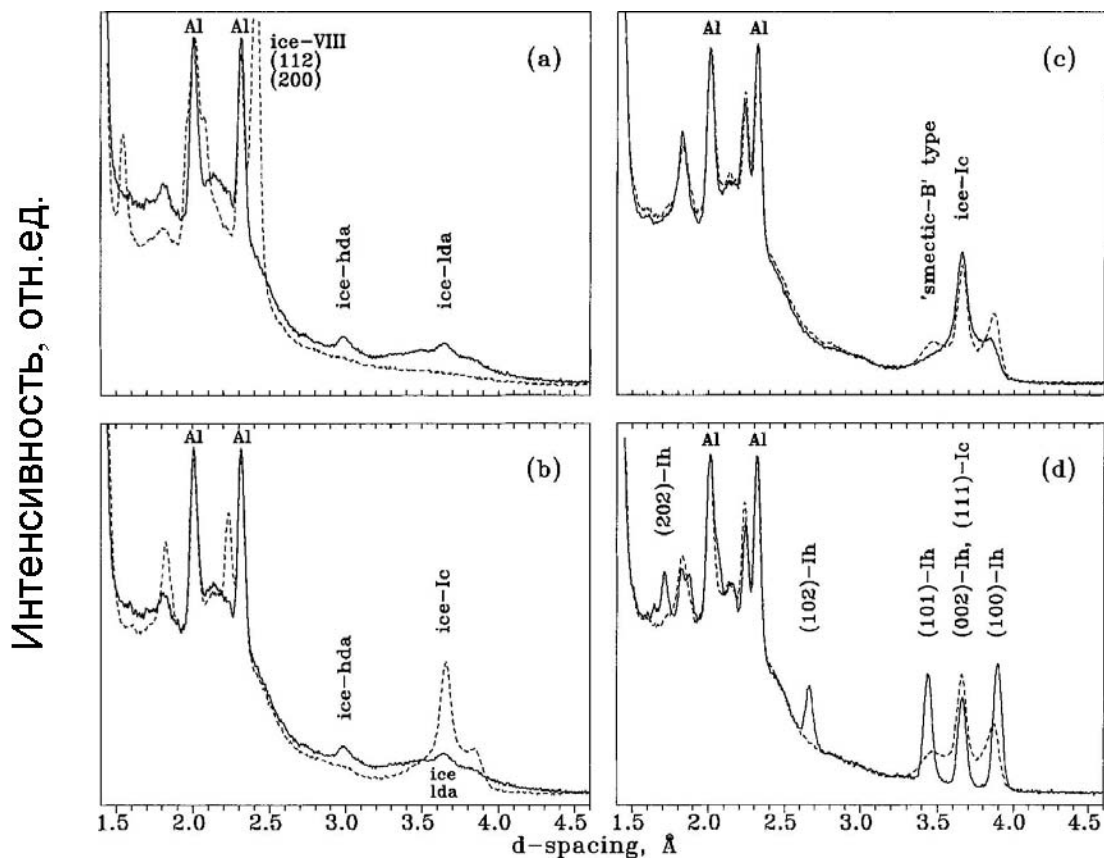


Рисунок 5.10. Нейтронограммы исходного льда $VIII$ до и после ряда фазовых превращений: а– из льда $VIII$ (пунктир) в смесь аморфных льдов $hda+lda$ (сплошная линия); б– из смеси $hda+lda$ (сплошная линия) в кубический лед I_C (пунктир); с– из кубического льда I_C (сплошная линия) в дефектную гексагональную фазу типа смектик В при $T=190 \text{ K}$ (пунктир); из "смектик В" в лед I_h при $T=230 \text{ K}$. На дифрактограммах отмечены пики от алюминиевого контейнера и криостата.

Процесс формирования гексагональной структуры из кубического льда завершается к 230 K , и последняя стадия этого превращения сопровождается

очень медленным повышением интенсивности (102) и (202) рефлексов, которые слабо видны при температурах, когда интенсивности рефлексов (100) и (101) практически достигли своих предельных значений. Это явление можно объяснить, исходя из изменения последовательности блискоупакованных гексагональных слоев (111) при ГЦК→ГПУ структурном переходе. В интервале температур 170–230 К, соответствующему постепенному структурному превращению, плоскости с гексагональной плотной упаковкой расположены эквидистантно вдоль оси c , $d \approx d_{002}(I_h) \approx d_{111}(I_c)$. Однако упорядочение между этими плоскостями нарушено и изменяется непрерывно от упаковки типа ABCABCABC (I_c) к упаковке типа ABABAB (I_h). По аналогии с жидкими кристаллами такое промежуточное состояние может быть названо, как "смектик В".

Для выяснения кинетики обнаруженных при нейтронных измерениях фазовых превращений нами были проведены калориметрические исследования метастабильного льда VIII при различных скоростях его нагрева. Соответствующие DSC зависимости приведены на Рис.5.11. Как видно из этого рисунка, на всех калориметрических кривых имеется два участка тепловыделения. Первый участок начинается при $T \approx 128 \div 132$ К (в зависимости от скорости нагрева) и имеет сложный характер, включая в себя несколько экзотермических процессов при скоростях нагрева больше 1 К/мин. В соответствии с нейтронографическими данными на этом участке образуется смесь аморфных фаз $hda+lda$, а сложный характер, по-видимому, связан с взаимными превращениями в этой смеси. Суммарный тепловой эффект данного процесса составил -1.21 кДж/моль, что почти в два раза превышает тепловой эффект при $hda \rightarrow lda$ превращении [17-20]. При втором переходе, который начинается при температурах 152–160 К (в зависимости от скорости нагрева) и который соответствует кристаллизации аморфной смеси в кубический лед, тепловой эффект оказался равным -1.31 кДж/моль. Эта величина практически совпадает с тепловым эффектом –

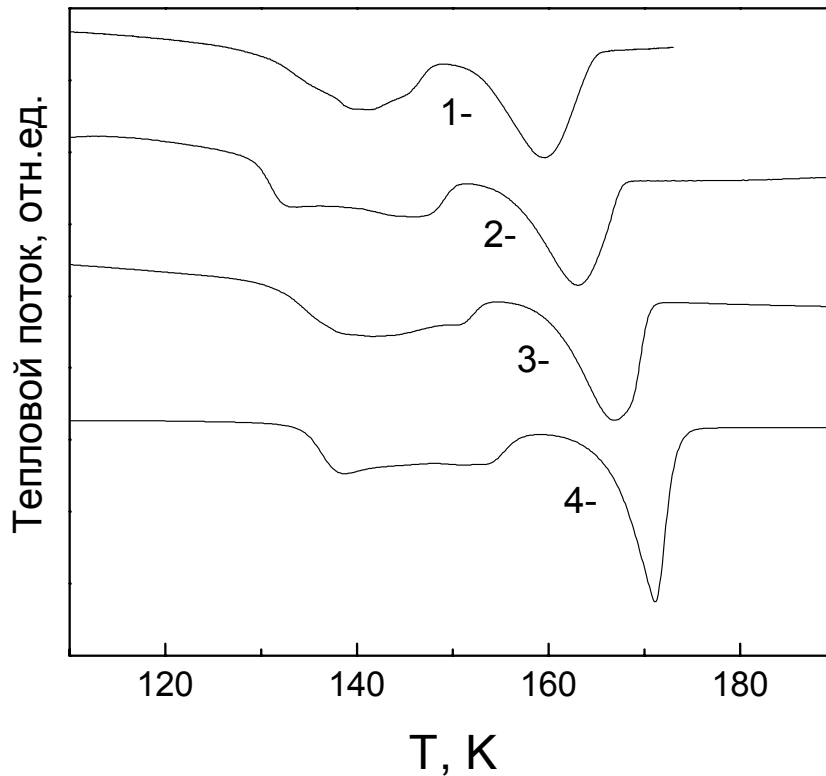


Рисунок 5.11. Калориметрические кривые при различных скоростях нагрева метастабильного льда *VIII*: 1– 1 К/мин; 2– 5 К/мин; 3– 10 К/мин; 4– 20 К/мин.

(1.32÷1.37) кДж/моль для $lda \rightarrow I_C$ фазового превращения, определенного в работах [17-19].

Можно предположить следующий сценарий последовательности фазовых превращений метастабильного льда *VIII* при его отогреве при атмосферном давлении. В точке пересечения с экстраполированной линией плавления ($T \sim 120$ К Рис.5.8) эта фаза льда становится неустойчивой, однако так как температура стеклования лежит существенно выше, то кристаллизации в равновесную фазу не происходит и образец становится аморфным. Причем вначале, в соответствии с правилом Освальда (система при переходе из метастабильного состояния в равновесное проходит все возможные для нее метастабильные фазы) образуется *hda* лед. Однако этот переход имеет место при температурах, где уже начинает идти превращение

$hda \rightarrow lda$. Учитывая, что переходы лед $VIII \rightarrow hda$ и $hda \rightarrow lda$ являются экзотермическими и происходят при близких температурах, то на DSC кривой эта цепочка выглядит как сложный процесс, размытый в температурном интервале $\sim 20^\circ$ (Рис.5.11). Причем с ростом скорости нагрева эти переходы становятся более различимыми (сравни кривую 1 и 4). В этой связи следует отметить результаты работы [158], где при медленном отогреве и с долгой выдержкой при температурах в области фазовых превращений метастабильного льда $VIII$ авторами не было зафиксировано образование hda льда. Как видно из настоящих исследований, для наблюдения данной аморфной модификации необходимо нагревать образец со скоростями не ниже ~ 1 К/мин, в противном случае образец будет постепенно переходить в менее плотную аморфную модификацию, что, по-видимому, происходило при продолжительных выдержках в области последовательности фазовых превращений $VIII \rightarrow hda \rightarrow lda$.

В заключение этого параграфа отметим, что, вообще говоря, линия плавления фазы VI также имеет положительный наклон, однако ее экстраполяция на атмосферное давление дает температуру порядка 200 К, что существенно выше точки стеклования $T_g \approx 136$ К. Поэтому в этом случае сложно было ожидать образование аморфных фаз при отогреве закаленного льда VI . Действительно, как показали наши исследования и исследования авторов [159] нагрев метастабильного льда VI при атмосферном давлении приводит к следующей последовательности превращений: лед VI (~ 160 К) \rightarrow лед I_C (~ 230 К) \rightarrow лед I_h . Таким образом, несмотря на весьма простое обоснование процесса твердофазной аморфизации при повышении или понижении давления посредством "холодного плавления", эта концепция дает качественно, а иногда и количественно, хорошее согласие с экспериментом.

5.3. Сравнительное исследование колебательных спектров различных фаз льда, полученных методом неупругого рассеяния нейтронов. Подобие колебательных спектров кристаллического льда высокого давления *VI* и аморфного *hda* льда.

Наряду со структурными исследованиями, метод неупругого рассеяния нейтронов является мощным средством для изучения водородсодержащих материалов [66,160,161]. Измеряемая в этих экспериментах плотность колебательных состояний кристаллических и аморфных твердых тел, характеризуется межатомными силовыми константами, которые, в свою очередь, являются вторыми производными парного потенциала взаимодействия в исследуемом веществе. Поэтому полученные данные о колебательных спектрах являются хорошим тестом корректности выбранного потенциала межатомного взаимодействия. Современные спектрометры, используемые при измерении спектров неупругого рассеяния нейтронов, позволяют проводить исследования колебательных спектров в интервале энергий порядка $10^{-6} \div 1$ эВ и переданного момента $0.1 \div 40 \text{ \AA}^{-1}$ [161].

Спектры неупругого рассеяния нейтронов гексагонального льда I_h исследовались в ряде работ [161-165], где было найдено, что при энергиях до ~ 150 мэВ его колебательный спектр состоит из двух хорошо разделенных полос: трансляционной, связанной с трансляционными движениями H_2O молекул, и либрационной, обусловленной вращательными колебаниями H_2O молекулы относительно трех ее главных осей. Исследования других фаз льда показало, что по мере повышения давления и переходу к более плотным модификациям льда первый пик акустической моды трансляционных колебаний сдвигается к более высоким энергиям, тогда как вся либрационная полоса смягчается [161]. Это смягчение связывают главным образом с уменьшением О-Н...О силовой постоянной из-за увеличения длины водородной связи с плотностью льда [157,161].

Для выяснения особенностей колебательных спектров кристаллических и аморфных фаз льда нами были проведены экспериментальные исследования спектров неупругого рассеяния нейтронов гексагонального льда I_h , аморфного льда высокой плотности hda и льда высокого давления VI . Гексагональный лед был получен медленным охлаждением H_2O воды при атмосферном давлении, лед высокого давления VI получали с использованием камеры типа «тороид», а для приготовления hda льда использовалась специально сконструированная нами разборная камера, позволяющая сдавливать лед при температуре ~ 77 К (см. Главу I). Выбор льда VI был обусловлен тем, что образование аморфного льда высокой плотности происходит в области стабильности именно этой кристаллической фазы.

Плотности колебательных состояний $G(\omega)$, рассчитанные нами из экспериментально измеренных спектров неупругого рассеяния нейтронов для гексагонального льда I_h , аморфного льда высокой плотности hda и льда высокого давления VI показаны точками на Рис.5.12. Все спектры состоят из двух колебательных зон: нижней полосы в интервале энергий $0 \div 40$ мэВ, относящейся к трансляционным движениям H_2O молекул, и полосы при более высоких энергиях $\sim 50 \div 120$ мэВ, относящейся к либрациям. Вклады от многофононного рассеяния нейтронов (вплоть до 4х фононных процессов) были вычислены в гармоническом изотропном приближении [166,167] и показаны на этом рисунке сплошными линиями (пунктиром показаны многофононные процессы).

Согласно нашим расчетам, вклад многофононных процессов в области трансляционных колебаний составляет не более $\sim 15\%$ от общей интенсивности и характеризуется плавной и ровной кривой, тогда как в области либрационных колебаний вклад многофононных процессов имеет бесструктурный, холмообразный характер. Отметим, что в области энергий, соответствующих либрационным модам, интенсивность многофононных процессов превышает интенсивность однофононных на ~ 48 , 55 и 76% для

льда высокого давления VI , аморфного льда высокой плотности hda и гексагонального льда I_h , соответственно. По-видимому, большой вклад многофононных процессов для гексагонального льда I_h обусловлен его существенно более мягкими акустическими модами по сравнению со льдами hda и VI .

Сравнение полученной нами плотности фононных состояний $G(\omega)$ для гексагонального льда I_h с литературными данными [161-165] показывает их

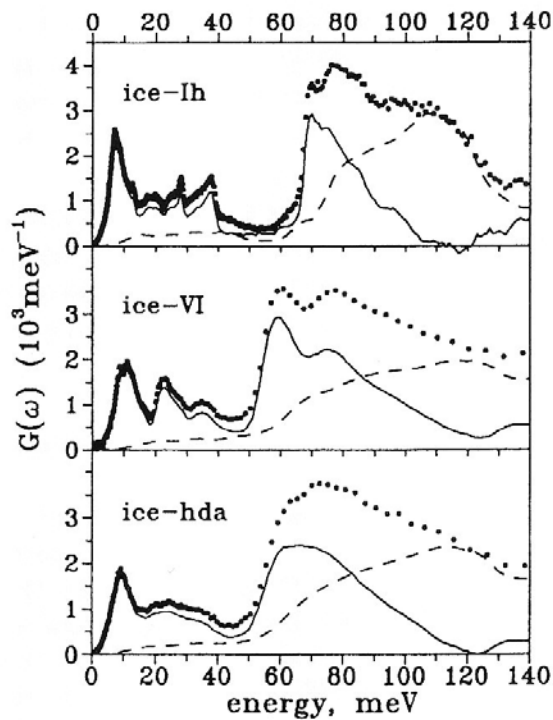


Рисунок 5.12. Рассчитанная из экспериментальных данных (точки) плотность колебательных состояний $G(\omega)$ для гексагонального льда I_h , аморфного льда высокой плотности hda и льда высокого давления VI . Сплошной линией показаны однофононные спектры этих льдов, пунктиром - многофононные вклады.

хорошее качественное и количественное согласие. Первый пик, отвечающий поперечной акустической моде (TA-transverse acoustic mode), имеет максимум при 7 мэВ с резким изгибом при 9 мэВ и плечом при 13 мэВ (Рис.5.12). Полуширина акустического пика составляет 6.5 мэВ для экспериментально измеренной $G(\omega)$ и несколько уже ~ 5.9 мэВ для рассчитанного однофононного спектра. Для трансляционных колебаний при

более высоких энергиях наблюдается небольшой бугорок при 19 мэВ, который, согласно работе [164,165], соответствует продольной акустической моде (LA- longitudinal acoustic mode), резкий пик при 28 мэВ (продольная LO оптическая мода) и треугольно-подобный пик с максимумом при 37,5 мэВ (поперечная TO оптическая мода). Высокоэнергетическая граница трансляционной полосы гексагонального льда I_h соответствует ~ 40 мэВ.

Экспериментально измеренная плотность фононных состояний либрационной зоны льда I_h демонстрирует резкую низкоэнергетическую отсечку при 66,5 мэВ и состоит из двух подзон (Рис.5.12). Однако, как следует из наших расчетов, крайняя правая подзона в экспериментальном спектре $G(\omega)$ образуется, главным образом в результате многофононных процессов, тогда как для однофононного спектра функция $G(\omega)$ в этой области энергий практически монотонно уменьшается и обращается в нуль при ~ 105 мэВ. Такое поведение либрационной полосы льда I_h хорошо согласуется с расчетами [161,163].

Колебательный спектр фазы льда высокого давления VI также хорошо

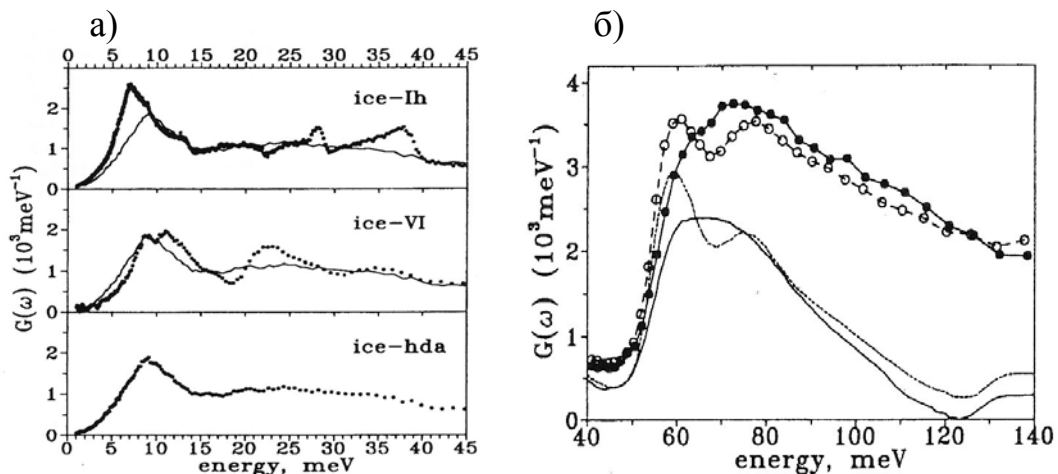


Рисунок 5.13 Колебательные спектры гексагонального льда I_h , льда высокого давления VI и аморфного hda льда в области трансляционных мод (а) и льда высокого давления VI и аморфного hda льда в области либрационных мод (б). На рис.5.13(б) наряду с экспериментальными данными показаны рассчитанные однофононные спектры льда высокого давления VI и аморфного hda льда.

согласуется с более ранними измерениями, выполненными в работе [164]. Для акустической ГА моды первый пик расщепляется на два максимума при 9 и 11 мэВ. Два других пика трансляционной полосы колебаний находятся при 23 и 35 мэВ. Низкоэнергетическая отсечка либрационной полосы сдвинута к более низким энергиям по сравнению с I_h льдом на 13 мэВ и находится примерно при энергиях ~ 52 мэВ. Структура этой зоны включает в себя два широких пика с максимумами при 61 и 77,5 мэВ (59,5 и 75,5 для однофононного спектра) и высокоэнергетическую отсечку однофононного спектра при ~ 120 мэВ.

На момент проведения нами этих исследований, колебательный спектр hda льда до нас исследовался только в одной работе [165], где авторы нашли, что позиция первого акустического пика этой аморфной модификации практически совпадает с аналогичным пиком для гексагонального льда I_h , кубического льда I_C и аморфного льда низкой плотности lda . Этот результат противоречил известному на тот момент правилу, что с ростом плотности кристаллического льда первый акустический пик становится более жестким, сдвигаясь в сторону высоких энергий. Полученные нами данные о колебательном спектре hda льда (которые впоследствии были подтверждены другими исследователями [168]) показали, что первый акустический пик hda льда находится при 9 мэВ, что на 2 мэВ ниже, чем для I_h льда, и в пределах экспериментальной ошибки совпадает с положением первого пика акустической моды льда VI (Рис.5.13(а)). Следует заметить, что для других кристаллических фаз максимум этого акустического пика расположен при 8,7 мэВ для льда V , при 9 мэВ для льда IX , в районе 10 мэВ для льда II и при 14,7 мэВ для льда $VIII$ [161,164,169].

Низкоэнергетическая отсечка либрационной зоны hda льда составляет ~ 52 мэВ, что также в пределах экспериментальной ошибки совпадает с аналогичной отсечкой для льда VI . Для остальных фаз льда эта отсечка (за исключением льда $VIII$) находится при более высоких энергиях [161-169]. Из сравнения колебательных спектров льдов hda и VI видно, что они весьма

схожи, особенно в области первого акустического пика и в области либрационных колебаний при $50 \div 120$ мэВ (Рис.5.13(б)). Это указывает на близость среднеатомных корреляций и силовых констант, которые определяют динамику колебаний данных фаз льда. Структура льда *VI* представляет собой две взаимопроникающие сетки водородных связей, которые не связаны между собой водородными связями, и этот лед является первым (по давлению его образования), так называемым, самоклатратным льдом [157].

Таким образом, проведенные нами методом неупругого рассеяния нейтронов исследования колебательных спектров различных фаз льда показали, что кристаллическим аналогом аморфного льда высокой плотности является самоклатратный лед *VI*. Данный факт хорошо согласуется с модельными расчетами [170,171], в которых авторами было показано, что процесс аморфизации гексагонального льда I_h под действием давления при температурах жидкого азота сопровождается переходом молекул H_2O в гексагональные полости. Этот переход, по сути дела, приводит к формированию двух взаимопроникающих водородносвязанных подрешеток, т.е. к образованию самоклатратной структуры.

5.4. Термодинамическая двухуровневая модель. Основные положения и формулы.

Экспериментально обнаруженный в работе [148] обратимый фазовый переход I-го рода $lda \Leftrightarrow hda$ в одной точке при $T \sim 135$ К и $P \sim 0,2$ ГПа позволял сделать вывод о том, что на метастабильной фазовой T - P -диаграмме неупорядоченной воды должна быть линия изоморфного перехода I-го рода, которая может окончиться в критической точке. (Особенности поведения упругих модулей при этом переходе были детально изучены сотрудниками ИФВД РАН [172-174]). Если критическая точка расположена при отрицательных давлениях $P_{кр} < 0$, то линия фазового равновесия lda - lda и две

спинодали пересекают ось температур. Следовательно, аномалии воды будут обусловлены абсолютной потерей ее термодинамической устойчивости. Этот сценарий в какой-то степени аналогичен тому, что было предположено Speedy [154] в модели возврата спинодали (см. введение к этой Главе). Если $P_{кр} > 0$, то линия фазового равновесия не доходит до оси температур. В этом случае аномалии будут обусловлены понижением термодинамической устойчивости воды в закритической области, т.е. являются закритическими аномалиями. Поэтому для объяснения природы аномалий воды при атмосферном давлении становится крайне важным определение координат критической точки.

Для расчета метастабильной фазовой P - T -диаграммы воды, включая расчет линии равновесия $lda \Leftrightarrow hda$, линии потери устойчивости (спинодали) каждой из аморфных фаз и координаты критической точки (вторая критическая точка воды), нами была предложена термодинамическая двухуровневая модель, основные положения которой следующие:

1. В конденсированном неупорядоченном состоянии (жидком и аморфном) существуют два типа кластеров, различающихся по атомной конфигурации, объему и энергии. Атомные конфигурации кластеров соответствуют структуре ближнего порядка lda - и hda - модификаций аморфного льда.
2. Разность энергий кластеров является линейной функцией степени возбуждения системы, т.е. концентрации кластеров с более высокой энергией.
3. Воду в неупорядоченном состоянии можно рассматривать как взаимный регулярный раствор этих кластеров, принимаемых за компоненты бинарной системы.
4. Выражение для термодинамического потенциала, следующего из модели, справедливо как для жидкого, так и аморфного состояний.

Рассмотрим подробнее каждое из положений модели.

1 – Целый ряд известных экспериментальных фактов свидетельствует в пользу предположения о существовании в воде двух основных структурных

типов. Во-первых, существование двух аморфных фаз воды полностью доказано. Кроме того, уже в одной из первых работ по нейтронографическим исследованиям воды при высоком давлении было показано, что функция радиального распределения молекул воды при давлении ~ 1 ГПа воспроизводит практически все основные особенности РФР *hda* льда [22]. Более детальные исследования структуры воды при высоком давлении и широком температурном интервале были выполнены в цикле работ [23]. Было установлено, что при атмосферном давлении, по мере понижения температуры структура воды стремится к структуре *lda* льда, тогда как охлаждение воды при давлении 0,26 ГПа (2,6 кбар) в явном виде свидетельствует о том, что ее структура уже в значительной степени напоминает структуру *hda* льда.

2 – Второе положение по сути дела позволяет учесть изменение энергии системы как за счет образования кластеров, так и за счет парного взаимодействия между ними. Конечно, можно рассмотреть тройные и т.д. типы взаимодействий, что, несомненно, позволит улучшить количественное согласие с экспериментом, однако введение дополнительных параметров модели приведет к потере физического смысла используемых констант. Как будет видно ниже, используемый нами набор констант модели имеет простой физический смысл, и они могут быть определены или рассчитаны непосредственно из эксперимента.

3 – Имеется в виду, что данные компоненты могут образовывать непрерывный ряд растворов во всем интервале температур и давлений. При этом раствор нельзя рассматривать идеальным, так как между кластерами имеется взаимодействие.

4 –. Согласно имеющемуся в настоящее время огромному массиву экспериментальных данных по поведению жидкостей ниже точки кристаллизации, аномалии первых производных термодинамического потенциала в точке стеклования малы. Следовательно, разность

термодинамических потенциалов жидкого и стеклообразного состояний незначительная. Поэтому данное предположение справедливо с точностью до таких изменений.

Статистическая двухуровневая модель с линейной зависимостью разности энергий между основным и возбужденным состоянием от степени возбуждения системы была предложена Штресслером и Киттелем (Strässler and Kittel) в [175] для анализа типа фазовых переходов в ферроэлектриках и системах с атомным упорядочением. Феноменологический вариант двухуровневой модели был одновременно использован в [176,177] для расчета фазовой P - T -диаграммы и аномальных свойств церия и в [178] для объяснения максимумов на кривых плавления Rb и Cs. Причем в обеих работах под двумя различными энергетическими состояниями системы подразумевались различные электронные состояния атомов церия в изоморфных кристаллических фазах [176,177] или рубидия и цезия в расплавах [178].

В случае же воды разные энергетические состояния будут отнесены к кластерам воды как в жидком, так и аморфном состояниях. Существование двух основных структурных состояний воды с различным ближним порядком подтверждается результатами как экспериментальных исследований структуры [20,179-183] и колебательных спектров [167,168], так и теоретических расчетов методами молекулярной динамики [19,20,24-29,170,171]. Все последующее рассмотрение свойств воды будет нами проводиться на феноменологическом уровне, что позволяет обойти вопрос о форме, топологии и размерах самих кластеров, принимая во внимание только их объемную концентрацию c . Отсутствие скачка термодинамического потенциала Гиббса G в точке стеклования T_g дает возможность использовать единое выражение для термодинамического потенциала G как в жидком, так и в аморфном состояниях воды, именуемых в дальнейшем неупорядоченным состоянием.

Выражение для термодинамического потенциала Гиббса такой системы можно представить в виде:

$$G = G_1 \times (1 - c) + G_2 \times c + U \times c(1 - c) + RT \times [c \ln c + (1 - c) \ln(1 - c)] \quad (5.3)$$

где G_1 и G_2 - потенциалы Гиббса "чистых компонентов", c и $(1-c)$ - их объемная концентрация, U - энергия смешения, $-R [c \times \ln c + (1-c) \times \ln(1-c)]$ - конфигурационная энтропия смешения.

За основное состояние ("компонент" с индексом 2) принято структурное состояние, соответствующее структуре фазы *lda* при атмосферном давлении и низких температурах. За возбужденное ("компонент" с индексом 1) - структурное состояние *hda* в области его термодинамической устойчивости при низких температурах. Концентрационно - зависимая часть термодинамического потенциала имеет вид:

$$G(c) = G - G_1 = (\Delta E^0 - T\Delta S^0 + P\Delta V^0) \times c + U \times c(1 - c) + RT \times [c \ln c + (1 - c) \ln(1 - c)] \quad (5.4)$$

где $\Delta E^0 = E_2 - E_1$; $\Delta S^0 = S_2 - S_1$ и $\Delta V^0 = V_2 - V_1$.

Важно отметить, что выражение (5.3) по форме внешне аналогично термодинамическому потенциалу $G(T, P, c)$ для обычных двухкомпонентных жидких и твердых регулярных растворов. Но, в отличие от растворов обычных двухкомпонентных систем, где c - внешний параметр, в рассматриваемой модели c является внутренним параметром и определяется минимизацией термодинамического потенциала G по c :

$$\frac{\partial G(c)}{\partial c} = (\Delta E^0 - T\Delta S^0 + P\Delta V^0) + (1 - 2c) \times U + RT \times \ln \frac{c}{1 - c} = 0 \quad (5.5)$$

Откуда получаем выражение для температуры фазового равновесия, учитывая, что первый член уравнения (5.5) в скобках на линии фазового равновесия тождественно обращается в ноль:

$$T_{eq} = \frac{U}{R} \times \frac{1-2c}{\ln \frac{1-c}{c}} \quad (5.6)$$

Будем считать величины ΔE^0 , ΔS^0 , ΔV^0 и U независимыми от T и P в пределах рассматриваемой T - P -области. Теперь для определения потенциала Гиббса $G(T, P, c)$, а следовательно, и всех других термодинамических свойств воды, достаточно располагать значениями лишь указанных выше четырех констант. Экспериментальное значение объемного эффекта фазового превращения $lda \Leftrightarrow hda$ при $T=77\text{K}$ и $P=0,55\text{ГПа}$ равно $4 \pm 0,3 \text{ см}^3/\text{моль}$ [14,17]. При 77K равновесное давление этого перехода равно $\sim 0,18 \div 0,20 \text{ ГПа}$ [17]. С корректировкой на равновесное давление константу ΔV^0 принимаем равной $-3,8 \text{ см}^3/\text{моль}$. Для корректировки значения ΔV^0 использованы данные о разности сжимаемостей lda и hda из работы [16,17]. Предварительная оценка значений параметров ΔE^0 , ΔS^0 и U произведена следующим образом. Экстраполяция линии равновесия lda - hda на атмосферное давление должна приходиться на температурный интервал, соответствующий наиболее сильным низкотемпературным аномалиям термодинамических свойств, которые находятся вблизи $225 \div 228 \text{ K}$ [151-156]. Зная наклон линии равновесия к оси давлений и величину скачка объема, определяем приближенное значение константы ΔS^0 : $0,9 \leq \Delta S \leq 1,3 \text{ кал/моль} \times \text{K}$. Экстраполяция линии равновесия к $T=0 \text{ K}$ задает величину давления, удовлетворяющую соотношению $P = \Delta E^0 / \Delta V^0$, из которого оцениваем значение параметра $\Delta E \approx 200 \div 300 \text{ кал/мол}$. Для нахождения U заметим, что в критической точке $c_1 = c_2 = 0,5$. Из выражения (5.6) для критической точки получаем соотношение: $T_{кр} = U/2R$. Принимая в первом приближении, что $T_{кр} \approx T_S = 228 \text{ K}$ (где T_S температура, определяемая из критической экспоненты (5.1)), получим $U = 906 \text{ кал/мол}$ [31].

Окончательные значения констант модели были нами определены коррекцией на оптимальное описание экспериментальных кривых

температурных зависимостей аномального объема, теплового расширения и сжимаемости при $P=1\text{атм}$ (см. ниже): $\Delta E^0=248\text{ кал/моль}$, $\Delta S^0=1.01\text{ кал/моль}\times\text{К}$, $\Delta V^0= -3.8\text{ см}^3/\text{моль}$, $U=914\text{ кал/моль}$. Эти величины и использовались во всех наших дальнейших расчетах [32].

5.5. Фазовая T - P -диаграмма метастабильной воды, рассчитанная на основе двухуровневой термодинамической модели.

Термодинамический потенциал неупорядоченной воды как функция c (уравнение 4) при фиксированных значениях T и P может иметь один или два минимума. Линия, вдоль которой выполняется условие $G_{\text{мин}}(c_1) = G_{\text{мин}}(c_2)$, является линией равновесия двух фаз - lda и hda . Минимум $G(c)$ при меньших значениях c соответствует фазе lda , минимум при больших значениях c соответствует фазе hda . В P - T -области, в которой G имеет только один минимум, есть область существования только одной фазы. Границами этих двух областей являются линии потери устойчивости одной из фаз, в которых один из минимумов вырождается.

Вдоль линии фазового равновесия:

$$G_1(T, P) = G_2(T, P) \quad \text{и} \quad \Delta E^0 - T\Delta S^0 + P\Delta V^0 = 0 \quad (5.7)$$

Следовательно, в принятом приближении линией равновесия двух аморфных фаз различной плотности lda - hda является прямая линия с наклоном к оси давления $dT/dP=\Delta V^0/\Delta S^0=-9\text{ К/ГПа}$, которая кончается в критической точке.

Для определения координат критической точки воспользуемся соотношением $T_{\text{кр}}=U/2R=230\text{ К}$. Подставляя это значение в (5.7) и используя найденные значения констант модели $\Delta E^0=248\text{ кал/моль}$, $\Delta S^0=1.01\text{ кал/моль}\times\text{К}$, $\Delta V^0= -3.8\text{ см}^3/\text{моль}$, найдем величину критического

давления $P_{кр}=0.0173$ ГПа (0,173 кбар). На линии потери устойчивости той или иной модификации один из минимумов исчезает. Условием вырождения одного из минимумов является:

$$\frac{\partial^2 G(c)}{\partial c^2} = -2U + \frac{RT}{c(1-c)} = 0 \quad (5.8)$$

На Рис.5.14 изображена рассчитанная метастабильная фазовая T - P -

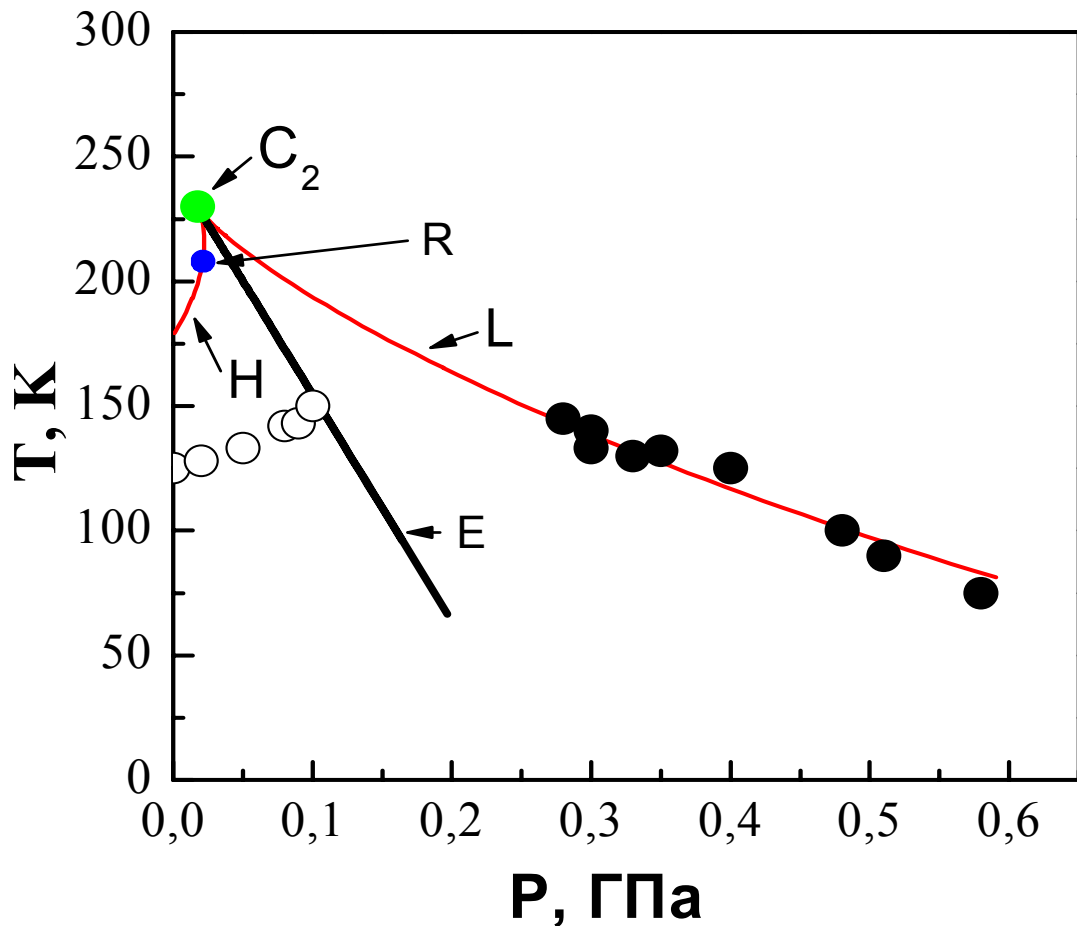


Рисунок 5.14. Метастабильная фазовая P - T -диаграмма воды. Черная прямая—линия равновесия $lda \leftrightarrow hda$ (E), красные кривые—спинодали (H для hda льда, L- lda льда), точки экспериментальные данные о фазовых превращениях $lda \rightarrow hda$ (черные точки) [19,148] и $hda \rightarrow lda$ [148] (светлые точки). C_2 -критическая точка, R-особая точка на спинодали.

диаграмма неупорядоченной жидкой и аморфной воды. Линия равновесия $lda \Leftrightarrow hda$ изображена жирной черной линией, кривые потери термодинамической устойчивости hda и lda обозначены красными линиями. На этом рисунке нанесены также экспериментальные данные о фазовых превращениях $lda \Rightarrow hda$ при повышении и $hda \Rightarrow lda$ при понижении давления и при нагревах той или иной аморфной фазы при постоянном давлении согласно работам [19,148].

На Рис.5.15 в качестве примера приведены кривые $G(c)$ при $T=180\text{K}$ и трех значений давления (изотермический срез P - T -диаграммы) 1атм., 0.072 ГПа, 0.15 ГПа, соответствующих пересечению изотермы с линиями потери устойчивости hda состояния (нижняя красная кривая), равновесия

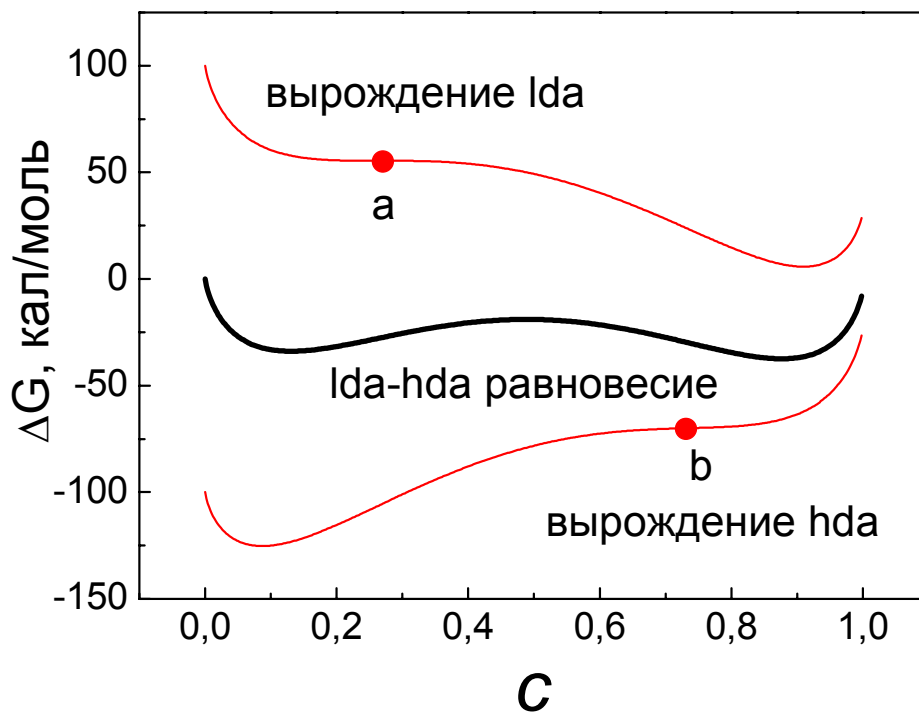


Рисунок 5.15. Кривые $G(c)$, рассчитанные для условия равновесия при $T=178\text{ K}$, $P=0,072\text{ ГПа}$ (черная кривая), потери устойчивости lda фазы $T=178\text{ K}$, $P=0,15\text{ ГПа}$ (верхняя красная кривая) и потери устойчивости hda фазы $T=178\text{ K}$, $P=1\text{ атм}$ (нижняя красная кривая). Точками a и b показаны точками перегиба, в которых выполняется условие (8) вырождения одного из минимумов термодинамического потенциала $G(c)$.

$lda \Leftrightarrow hda$ (черная линия) и потери устойчивости lda состояния (верхняя красная кривая). Точки а и б являются точками перегиба, в которых выполняется условие (5.8) вырождения одного из минимумов термодинамического потенциала.

5.6. Расчет аномалий термодинамических свойств переохлажденной воды. Сравнение с экспериментальными данными при $P=1$ атм.

В предлагаемой модели аномалии физических свойств воды определяются изменением внутреннего параметра $c(T,P)$ с температурой и давлением. Используя выражение (5.3) для $G(T,P,c)$ и условия минимизации G по c (5.4), определим зависимость параметра c от температуры и давления, затем рассчитаем вклад $c(T,P)$ в термодинамические свойства воды и, наконец, проведем сравнение рассчитанных аномалий с известными экспериментальными данными.

Из уравнения (5.4) найдем выражение для зависимости T и P от параметра c :

$$T = \frac{2Uc - (\Delta E^0 + U + P\Delta V^0)}{R \ln \frac{c}{1-c} - \Delta S^0} \quad (5.9)$$

и

$$P = \frac{2Uc - (\Delta E^0 + U) - T \times (R \ln \frac{c}{1-c} - \Delta S^0)}{\Delta V^0} \quad (5/10)$$

Эти два уравнения в неявном виде задают $c=f(T,P)$ и позволяют найти производные параметра c по температуре и давлению:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta V^0}{2U - \frac{RT}{c(1-c)}} \quad (5.11)$$

$$\left(\frac{\partial c}{\partial P}\right)_T = \frac{R \ln \frac{c}{1-c} - \Delta S^0}{2U - \frac{RT}{c(1-c)}} \quad (5.12)$$

Аномальная часть изменения объема прямо пропорциональна $\Delta c(T, P)$:

$$\Delta V(T, P) = \Delta V^0 \times \Delta c(T, P) \quad (5.13)$$

Аномальные части коэффициентов термического расширения $\Delta \alpha$ и изотермической сжимаемости $\Delta \gamma_T$ выражаются соответственно:

$$\Delta \alpha = \frac{\Delta V^0}{V} \left(\frac{\partial c}{\partial T}\right)_P \quad (5.14)$$

$$\Delta \gamma_T = \frac{\Delta V^0}{V} \left(\frac{\partial c}{\partial P}\right)_T \quad (5.15)$$

Для аномальной части теплоемкости имеем:

$$\Delta C_P = (\Delta E^0 + P\Delta V^0 + U - 2cU) \left(\frac{\partial c}{\partial T}\right)_P \quad (5.16)$$

При сравнении аномалий термодинамических свойств воды, рассчитанных по выражениям (5.13-5.16), с экспериментальными данными необходимо иметь в виду следующее. Удельный объем и теплоемкость являются аддитивными величинами, поэтому аномалии этих свойств, обусловленных изменением параметра c , правильно описываются выражениями (5.13) и (5.15), а за коэффициенты сжимаемости γ и теплового α расширения принимаются величины, определяемые через полный объем системы V , включающий как "нормальную" часть V_n , (при $c=\text{const}$), так и "аномальную" часть ΔV , обусловленную изменением c . Например, для полного значения величины теплового расширения α :

$$\alpha = \frac{1}{V} \times \frac{\partial V}{\partial T} = \frac{\partial(V_n + \Delta V)}{\partial T} = \frac{1}{V_n + \Delta V} \times \frac{\partial V_n}{\partial T} + \frac{\Delta V^0}{V_n + \Delta V} \times \frac{\partial c}{\partial T} \quad (5.17)$$

Можно показать, что в интересующем нас температурном интервале сильно выраженных аномалий первым членом можно пренебречь, и мы приходим к выражению (5.14) для описания аномального вклада. Аналогичным образом можно показать, что для сжимаемости выражение (5.15) соответствует ее аномальной части.

Для определения аномалий из экспериментальных данных обычно вначале по тем или иным соображениям выделяют область температур, где поведение системы определяется только "нормальной" компонентой. Затем эту нормальную компоненту экстраполируют по некоторому закону в область аномалий и разницу между экспериментально измеренной величиной и величиной, полученной экстраполяцией нормальной компоненты, и принимают за аномальную часть. В случае воды, казалось бы, следовало взять область температур, где c либо равно нулю (низкое энергетическое состояние, соответствующее *lda* фазе), либо равно единице (вода полностью возбуждена и находится в *hda* фазе). Однако, как будет показано ниже, при атмосферном давлении такой экспериментально достижимой области не существует, и вода при температурах 230÷350 К является раствором со значениями c , меняющимися в пределах от 0.3 до 0.6. Поэтому за нормальное состояние будем принимать состояние в интервале температур, где концентрация c изменяется минимально. При атмосферном давлении этому состоянию соответствует интервал температур 300К÷350К. Для выделения аномальных частей удельного объема (ΔV) и теплоемкости (ΔC_p) был принят именно этот интервал, из которого производилась экстраполяция "нормальной" компоненты указанных свойств на низкие температуры.

На Рис.5.16 изображена расчетная кривая и экспериментальные значения ΔV . Аномальная часть изменения объема воды с температурой выделена из экспериментально определенной общей зависимости $V=f(T)$ так,

как это указывалось выше, и на вставке Рис.5.16 показаны температурные зависимости полной и нормальной компонент удельного объема.

Теплоемкость воды при 300-350 К слабо зависит от температуры, поэтому за нормальную компоненту принята средняя величина C_p в этом интервале. Аномальную часть теплоемкости определили простым вычитанием нормальной компоненты из экспериментально измеренных низкотемпературных значений C_p . Рассчитанные и экспериментальные данные аномальной компоненты ΔC_p приведены на Рис.5.17.

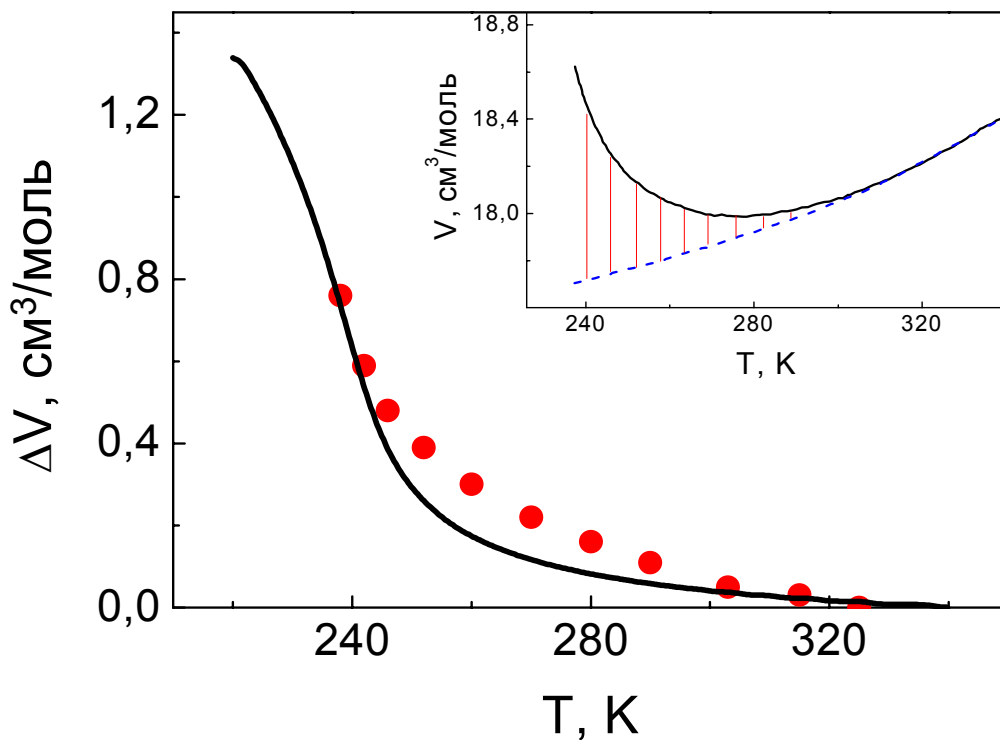


Рисунок 5.16. Рассчитанная (черная кривая) аномальная часть удельного объема воды ΔV , как функция температуры в сравнении с экспериментальными данными (красные точки). На вставке показаны экспериментальные данные по температурной зависимости полного удельного объема V воды [149], поведение нормальной компоненты (синий пунктир) и способ определения аномальной части (заштрихованная область красным цветом).

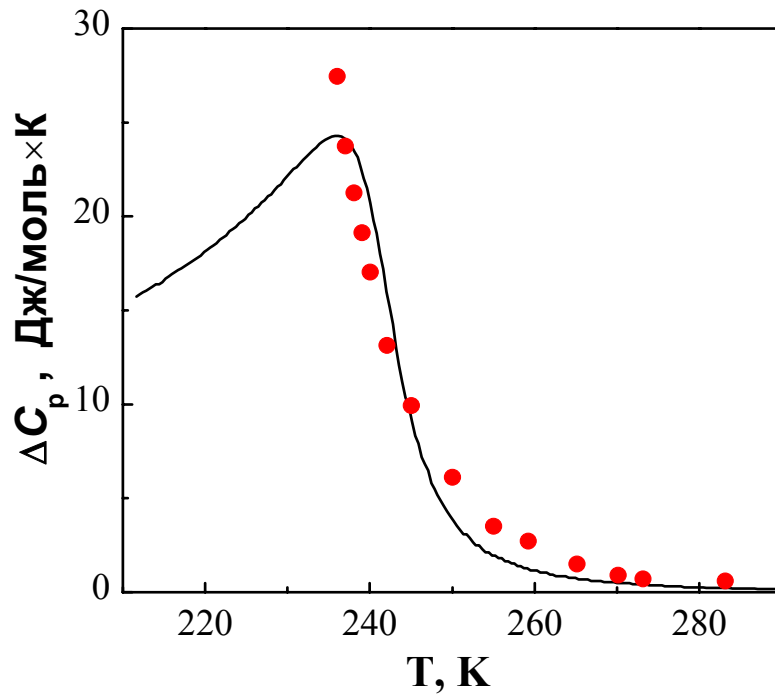


Рисунок 5.17. Рассчитанная аномалия теплоемкости ΔC_p (черная кривая), как функция температуры, в сравнении с экспериментальными данными (красные точки) [153].

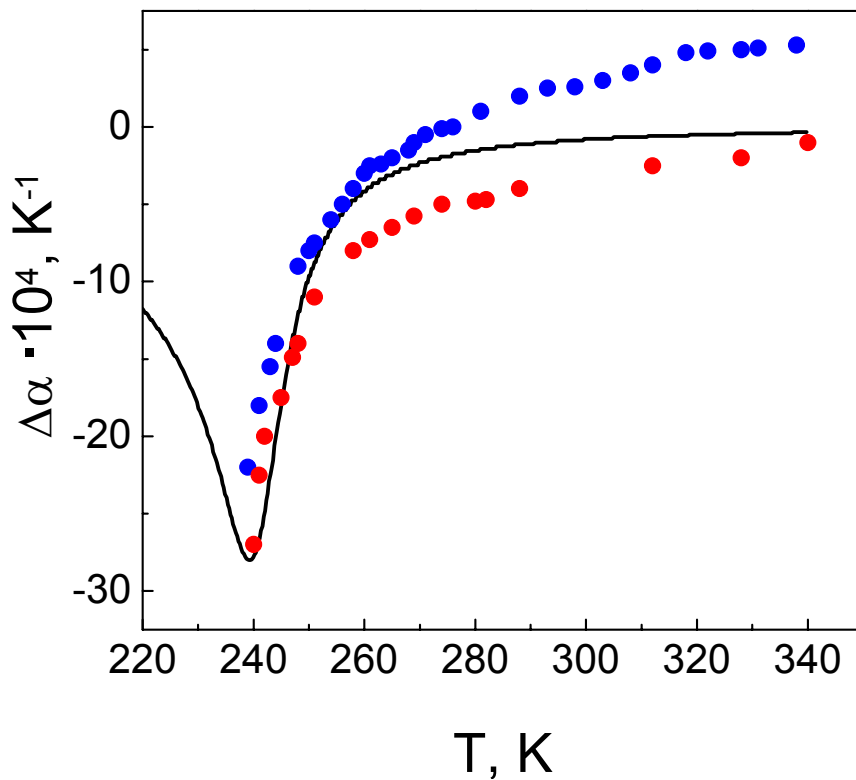


Рисунок 5.18. Рассчитанная аномальная часть коэффициента термического расширения $\Delta \alpha$ (черная кривая), как функция температуры, в сравнении с экспериментальными данными. Синие точки соответствуют экспериментально измеренному полному К.Т.Р. воды, красные точки-аномальная часть К.Т.Р [153].

На Рис.5.18 представлены расчетные и экспериментальные данные температурной зависимости аномальной части теплового расширения $\Delta\alpha$. На этом рисунке наряду с экспериментальными значениями аномальной части к.т.р., определенной в [153], так же показана температурная зависимость полной компоненты термического расширения.

Как видно из Рис. 5.16-5.18, рассчитанные зависимости не только качественно, но количественно хорошо описывают определенные из эксперимента аномальные части рассматриваемых характеристик ΔV , ΔC_p , $\Delta\alpha$. Отметим, что некоторое различие между величинами, рассчитанными и измеренными при температурах близи 273 К, легко может быть устранено варьированием вклада от нормальной компоненты.

5.7. Анализ влияния давления на аномальные свойства воды на основе двухуровневой термодинамической модели. Сравнение расчетных и экспериментальных данных по изотермической сжимаемости.

В настоящее время экспериментальные данные о поведении воды при высоких давлениях и температурах ниже точки плавления весьма скудны. Однако имеет смысл проанализировать поведение термодинамических свойств в этой T - P -области, исходя из предложенной модели.

Зависимости $\Delta\alpha=f(T)$ при различных P представлены на Рис.5.19(а). При повышении давления до величины $P_{кр}$ аномалия коэффициента теплового расширения сдвигается в сторону низких температур и концентрируется в более узком температурном интервале. Аналогичное поведение имеет место и для аномальной части теплоемкости ΔC_p (Рис.5.19(б)). При давлениях выше $P_{кр}$ оба коэффициента слабо меняются с температурой вплоть до точки фазового перехода $lda-hda$.

Для температурной зависимости изотермической сжимаемости $\Delta\gamma_T$ имеются экспериментальные данные для интервала давлений 0,01÷0,15 ГПа, приведенные в [152]. На рисунках 5.20(а,б,в,г) приведены

экспериментальные точки $\Delta\gamma_T$ при нескольких давлениях, и кривые изотермической сжимаемости, полученные расчетом в рамках нашей модели. Для экспериментальных данных нормальная компонента изотермической сжимаемости при различных давлениях определялась следующим образом. Нормальная компонента γ_T , определенная в работе [151,152], была аппроксимирована квадратичным полиномом по T с параметрами, зависящими от давления. Изменение этих параметров с давлением определялось в температурном интервале 320-340К [155], где, как следует из работы [152], нормальная компонента совпадает с полной величиной сжимаемости. Так как область аномалии сдвигается с давлением к низким температурам, то данная процедура в принципе должна достаточно корректно описывать изменение нормальной составляющей при различных

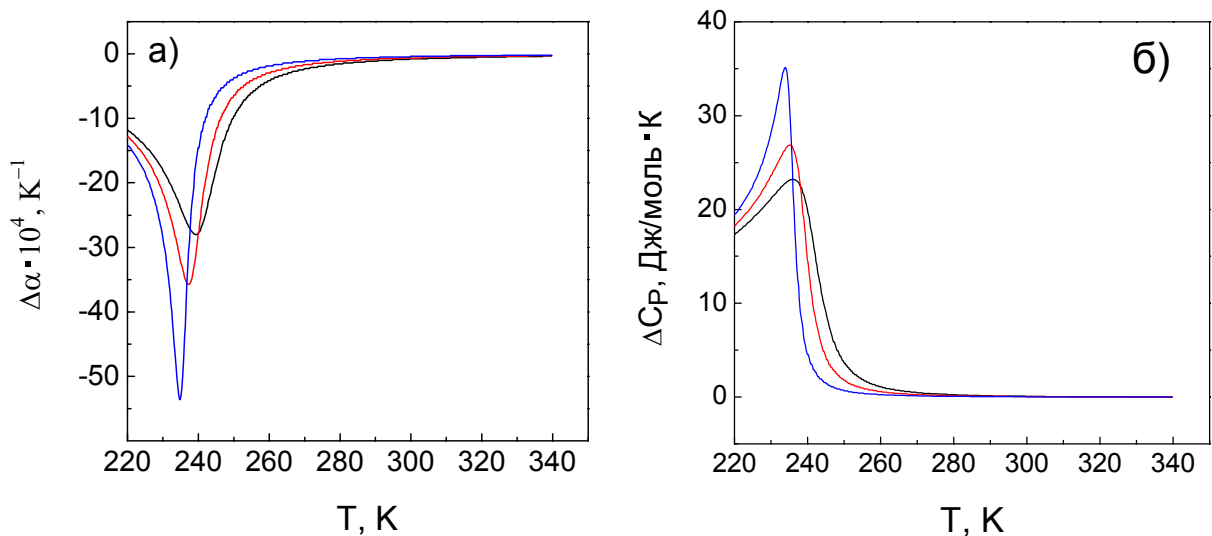


Рисунок 5.19. Температурные зависимости аномальных вкладов коэффициента термического расширения $\Delta\alpha$ и теплоемкости ΔC_p , рассчитанные при различных давлениях: черные кривые – $P=1$ атм; красные кривые – $P=0,005$ ГПа; синие кривые – $P=0,01$ ГПа.

давлениях.

Для давления $P=0,01$ ГПа (100 бар) наблюдается хорошее согласие между расчетом и экспериментом, тогда как при более высоких давлениях экспериментальные величины значительно отклоняются от расчетных,

полученных в рамках нашей модели. Эти расхождения вызваны, по-видимому, следующими обстоятельствами. Во-первых, с увеличением давления аномалии уменьшаются, а погрешности экспериментальных измерений увеличиваются. Во-вторых, выбор исходной нормальной

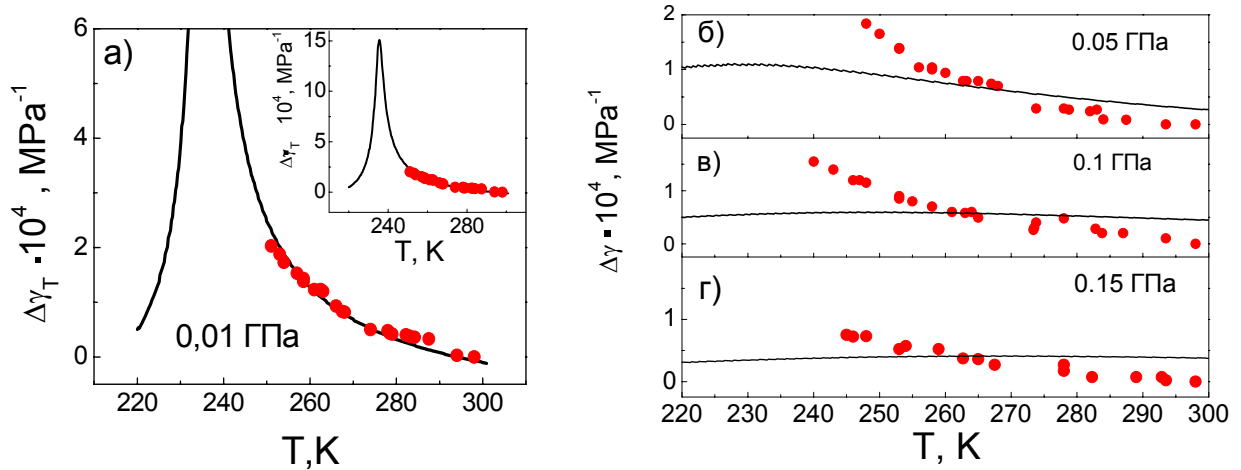


Рисунок 5.20(а,б,в,г). Температурные зависимости аномальной части изотермической сжимаемости воды $\Delta\gamma_T$. Черные кривые—расчет, красные точки—экспериментальные данные [152]. На вставке а) показан полный вид рассчитанной зависимости $\Delta\gamma_T(T)$ при давлении 0,01 ГПа.

компоненты и ее изменение с давлением в значительной степени условен. Так, даже для относительно невысокого давления $P=0,01$ ГПа, различие между величинами нормальных компонент, предлагаемых в работах [152], достигает $\sim 70\%$. Следовательно, нельзя претендовать на большую точность расчетов аномалий при высоких давлениях. Таким образом, описание аномалии воды при высоких давлениях пока может быть осуществлено лишь на качественном уровне. Однако рассчитанные нами аномалии при различных давлениях корректно описывают найденное из эксперимента стремление к уменьшению аномального вклада при $P \geq 0,05$ ГПа (Рис.5.20), что явно свидетельствует на близость координат критической точки к значениям $P_{кр}=0.0173$ ГПа и $T_{кр}=230$ К, вычисленных нами в рамках данной модели.

5.8. Анализ зависимости внутреннего параметра модели c от температуры и давления.

Как уже было указано выше, аномалии свойств воды как двухуровневой системы являются следствием изменения внутреннего параметра c при изменении температуры и давления. Рассмотрим подробнее особенности поведения параметра c в T - P области.

Исходя из фазовой P - T -диаграммы (Рис.5.14) в области давлений до 0,2 ГПа, можно выделить следующие барические интервалы, характеризующиеся двумя особыми точками C_2 и R , внутри которых решения уравнения (5) носят качественно подобный характер:

$$a - 1 \text{ атм} \leq P \leq P_{\text{кр}} = 0,0173 \text{ ГПа};$$

$$b - 0,0173 \text{ ГПа} < P < P_R = 0,0270 \text{ ГПа};$$

$$в - P_R = 0,0270 \text{ ГПа};$$

$$z - 0,0270 \text{ кбар} < P < 0,2 \text{ ГПа}.$$

На Рис.5.21(а) даны изобары c для давлений 1 атм и 0,0173 ГПа. При низких температурах в этой области давлений термодинамический потенциал $G=f(c)$ имеет два минимума. Решение $c(T)$ отвечающее меньшему минимуму G является равновесным решением (толстые линии) и при низких температурах это состояние соответствует аморфной модификации *lda*. Более высокому минимуму G соответствует метастабильное решение (тонкие линии), характеризующее *hda* фазу при низких температурах. С увеличением температуры параметр c , отвечающий равновесному решению, возрастает от нуля до некоторого значения c_{max} , которое не зависит от давления и является асимптотическим пределом c . Из уравнения (5.12) следует (в этом случае барическая производная равна нулю), что $c_{\text{max}}=1/[1+\exp(-\Delta S^0/R)]\approx 0,62$ [32].

Отметим, что наиболее сильные изменения параметра c при $P=1$ атм приходятся на область температур $220 \div 260$ К, тогда как при $T \geq 280$ К он слабо меняется с температурой. Величина параметра c , отвечающего метастабильному решению, уменьшается с температурой. При пересечении линии потери устойчивости для hda фазы метастабильное решение пропадает (точки $H1$ и $H2$), и далее имеется только один минимум функции G , соответствующей устойчивой при этих T и P lda фазы (Рис.5.21(а)).

В области давлений 0.0173 ГПа $< P < P_R = 0.0270$ ГПа (Рис.5.21(б)) при низких температурах так же, как и в предыдущем случае, имеются два

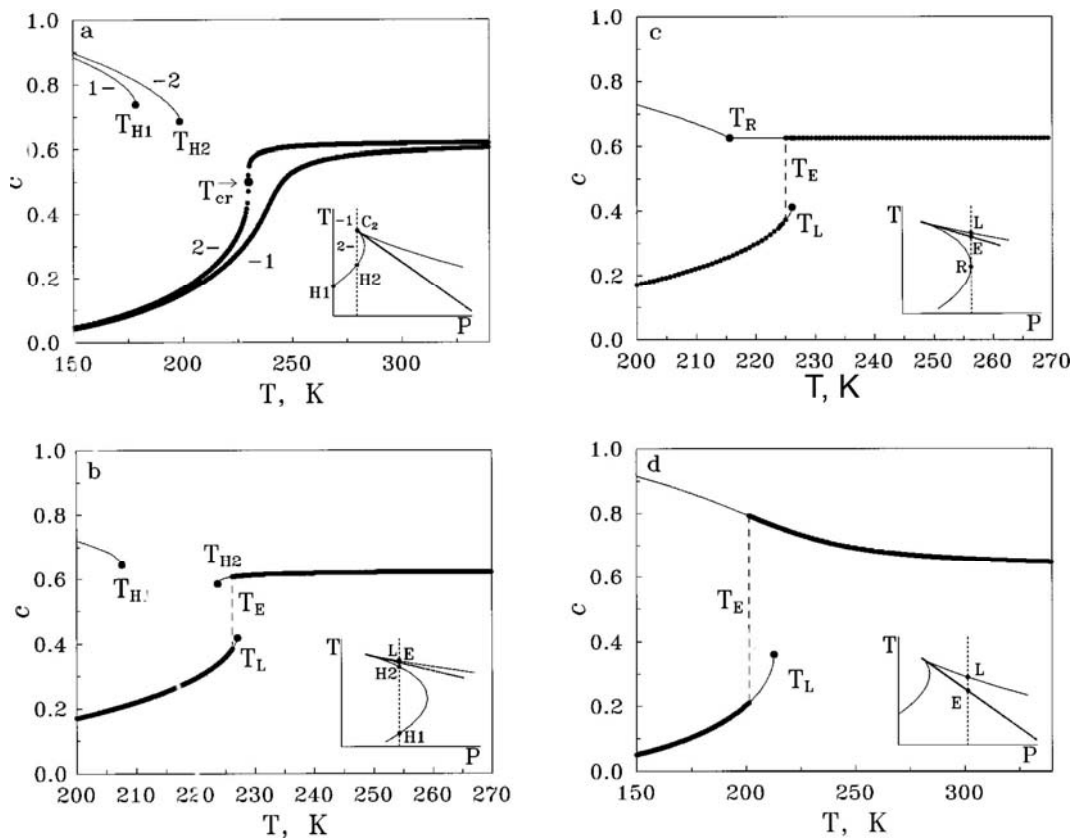


Рисунок 5.21(а,b,c,d). Температурные зависимости параметра c при различных характерных давлениях (см. текст): а)– $P=1$ атм; б)– $P=P_{кр}=0.0173$ ГПа; с)– $P=P_R=0.0224$ ГПа; д)– $P=0.05$ ГПа. Толстые линии соответствуют более стабильному hda или lda состоянию, тонкие– менее стабильному. Соответствующие изобарические сечения P – T -диаграммы показаны схематически на вставках каждого рисунка.

решения, ведущие себя аналогичным образом. При пересечении линии устойчивости в точке $H1$ метастабильное решение пропадает

(соответствующий минимум вырождается) и далее до точки H_2 имеется только одно решение. В точке H_2 при повторном пересечении линии потери устойчивости hda фазы опять появляется два минимума термодинамического потенциала G , которые отвечают двум решениям. В точке равновесия E оба минимума равны по величине, и эта точка отвечает фазовому переходу (пунктир на Рис. 5.21(б)). Выше этой точки происходит смена решений: теперь более высоким значениям параметра c отвечает более устойчивое состояние, а меньшим – менее устойчивое. При пересечении линии потери устойчивости для lda фазы (точка L) метастабильное решение пропадает и при высоких температурах имеется только один минимум в потенциале G . Заметим, что в этой области давлений зависимость параметра c для более устойчивого решения имеет S-образный характер, типичный для систем с критической точкой.

Давление $P_R = 0,0270$ ГПа (Рис.5.21(с)) является особым для данной модели, где ось температур уже не пересекает, а лишь касается линии потери устойчивости hda фазы в точке R (см. Рис.5.14) при $T=215$ К (жирная точка на пунктирной кривой). В области низких температур имеется также два решения, однако при касании линии потери устойчивости в точке R метастабильное решение не пропадает, а меняет наклон. Точка равновесия E отвечает фазовому переходу, и далее нижнее решение становится менее устойчивым и существует до точки L , а верхнее – более устойчивым. Причем после фазового перехода параметр c равен $\sim 0,65$ и не меняется с дальнейшим повышением температуры.

Типичные температурные зависимости параметра c при $P=0,1$ ГПа для барического интервала $0,0270$ ГПа $< P < 0,2$ ГПа представлены на Рис.5.21(d). При низких температурах опять имеется два решения, относительная устойчивость которых выше точки фазового равновесия E меняется местами, и в точке L нижнее решение пропадает.

Влияние давления на внутренний параметр c при фиксированной температуре может быть проанализировано аналогичным образом. В этом

случае следует учесть, что поведение $c(P)$ при $T=\text{const}$ характеризуется тремя температурными диапазонами, в каждом из которых параметр c ведет себя подобным образом: а – $T > T_{\text{кр}} = 230 \text{ K}$; б – $T_{\text{R}} = 179 \text{ K} < T < T_{\text{кр}}$; в – $T < 179 \text{ K}$.

5.9. Сравнительные структурные исследования аморфных *lda* и *hda* образцов льда, и льда, полученного скоростной закалкой воды при высоком давлении.

С ростом давления при комнатных температурах параметр c приближается к единице и при $P > 0,8-1,0 \text{ ГПа}$ вода становится практически гомогенной на кластерном уровне. В этой связи можно ожидать существенного изменения динамических характеристик воды при высоком давлении. В частности, хорошо известно, что вода имеет чрезвычайно низкую склонность к процессу стеклообразования. Во введении к этой главе указывалось, что для получения аморфного льда из жидкой фазы необходимо производить охлаждение воды со скоростями 10^6-10^7 K/сек [20,144,145]. Этот факт находит свое естественное объяснение в рамках гипотезы существования второй критической точки. Так как, температура стеклования воды составляет $\sim 130-140 \text{ K}$ [146,147], то при охлаждении при атмосферном давлении приходится проходить закритическую область $\sim 210-250 \text{ K}$, отвечающую наиболее сильным изменениям параметра c . В этой области температур система находится в состоянии с низкой термодинамической устойчивостью, поэтому скорость образования зародышей кристаллической фазы при этих температурах будет аномально высокой. Следовательно, для того чтобы избежать кристаллизацию, необходимо как можно быстрее пройти через закритическую область, что и наблюдается в эксперименте. Однако если достаточно далеко отойти от второй критической точки, то, во-первых, вода становится более гомогенной и, во-вторых, при охлаждении можно избежать пересечения линии потери устойчивости. В этом случае можно ожидать сильного понижения критической скорости стеклования

воды с увеличением давления, и возможность при умеренных скоростях охлаждения получения аморфного или сильно разупорядоченного кристаллического состояния. Расчет в рамках нашей модели показывает, что такие условия реализуются при $P > 0,7-0,8$ ГПа. С целью проверки этого предположения нами была проведена закалка D_2O воды при $P=1,28$ ГПа со скоростью ~ 10 К/сек [184]. Структура полученного образца (далее pq от pressure quenched ice), вместе с двумя аморфными модификациями льда (lda и hda) исследовалась нами нейтронографически при одних и тех же условиях. Детали нейтронографических измерений даны в Главе 1.

На Рис.5.22 приведены результирующие интенсивности $I(Q)$ образцов pq , hda и lda , как функции переданного импульса Q . Дифракционная картина для всех трех образцов является подобной при

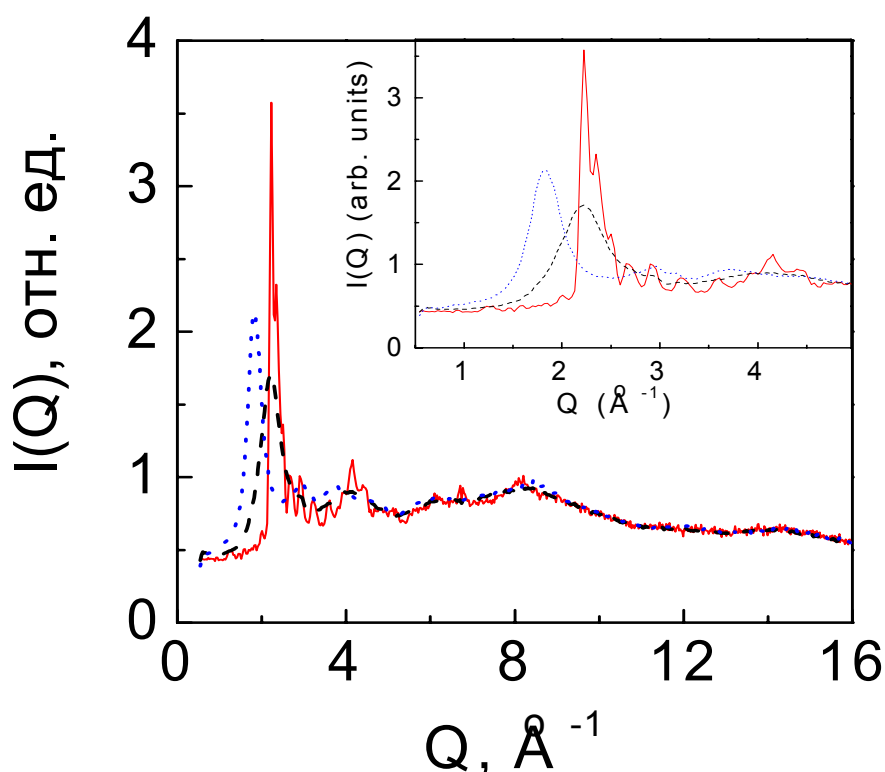


Рисунок 5.22. Зависимости интенсивности рассеяния нейтронов $I(Q)$ от переданного импульса Q для pq льда (красная кривая), hda льда (черный пунктир) и lda льда (синий пунктир). На вставке тем же цветом показаны $I(Q)$ исследованных образцов при $Q < 5 \text{\AA}^{-1}$.

$Q > 5 \text{ \AA}^{-1}$, что указывает на подобие молекулярно-структурных факторов, которые, в свою очередь, определяются внутримолекулярной структурой. При $Q < 5 \text{ \AA}^{-1}$ величины интенсивностей $I(Q)$ обусловлены, главным образом, межмолекулярной структурой, и эта область переданных импульсов детально показана на вставке Рис.5.22. В этой области Q можно выделить следующие существенные отличия исследованных нами образцов льда:

1– позиция первого пика для аморфных фаз льда *hda* и *lda* составляют 1.83 \AA^{-1} и 2.21 \AA^{-1} , что находится в хорошем согласии с данными других работ [19,20,180-183].

2– все пики для обеих аморфных фаз при $Q < 5 \text{ \AA}^{-1}$ являются сильно уширенными, что является типичным для дифракционной картины аморфного состояния.

В то же время, форма пиков *pq* льда в диапазоне $Q < 5 \text{ \AA}^{-1}$, несмотря на их значительное уширение по сравнению с типичной нейтронограммой микрокристаллического льда, больше соответствует нанокристаллическому, а не аморфному образцу. Анализ показывает, что прототипом *pq* льда является лед *XII* [185-187]. Причем положение первого пика *pq* льда практически совпадает с положением аналогичного пика аморфного *hda* льда.

Таким образом, сделанные предположения о понижении критической скорости закалки качественно подтверждаются данными исследованиями. При этом важно подчеркнуть, что по своему характеру разупорядочения закаленный образец значительно более близок к аморфному *hda* льду, чем к менее плотной аморфной *lda* модификации льда. Этот факт соответствует выводам, сделанным на основании данной модели и структурных данных о том, что структура воды при высоких давлениях соответствует структуре аморфного льда высокой плотности [19,22,23].

5.10. Обсуждение метастабильной фазовой P – T -диаграммы воды и структурного состояния воды в нормальном и переохлажденном состояниях.

Из всего изложенного выше следует, что предложенная нами простая феноменологическая модель не только дает вполне удовлетворительное качественное описание основных особенностей термодинамических свойств жидкой и аморфной воды, но находится в хорошем количественном согласии со всей совокупностью известных в настоящее время экспериментальных данных об аномалиях объема, теплового расширения, теплоемкости, сжимаемости переохлажденной воды при атмосферном давлении. Это объясняется большим различием атомных конфигураций ближнего порядка, объема и внутренней энергии двух основных состояний неупорядоченной воды (lda и hda), используемых в нашей модели, и относительно узким интервалом температур и давлений наиболее сильного проявления рассматриваемых аномалий, для которых предположение о постоянстве основных параметров модели (ΔV^0 , ΔE^0 , ΔS^0 и U) является вполне оправданным.

Надо заметить, что кластерные модели воды имеют давнюю историю. Впервые, еще в далеком 1891 году, Рентген предположил, что вода может состоять из двух различных компонент, сильно различающихся по плотности. Одной из первых кластерных моделей, по-видимому, следует считать модель "частичного заполнения", предложенную советским ученым Самойловым О.Я. [188]. Он предположил, что вода в основном имеет структуру, подобную гексагональному льду, полости которой (образованные гексагональными кольцами) частично заполнены H_2O молекулами. Одновременно Полинг [189] предложил схожую с Самойловым модель, которая носит название – клатратной модели. Основным структурным элементом этой модели является додекаэдр (такая структура присуща некоторым газогидратам [190]), образованный из 20 H_2O молекул, в полости

которого находится несвязанная вода. Додекаэдры связаны между собой, образуя пространственную сетку. Отметим также кластерную модель пяти состояний [191]. Данная модель постулирует существование в воде кластеров либо с различным числом водородных связей $1\div 4$, либо мономеров, несвязанных водородными связями. Далее авторы предположили, что процессы образования и разрушения водородных связей носят кооперативный характер, причем образование одной водородной связи понижает барьер для образования следующей Н-связи, что приводит к каскадному образованию кластеров 1го типа. Процесс разрушения таких кластеров характеризуется аналогичным сценарием. Возникновение и разрушение различных типов кластеров происходит постоянно, а равновесие характеризуется равенством динамических скоростей соответствующих структурных перестроек.

Наша двухуровневая термодинамическая модель содержит некоторые элементы моделей Самойлова и Полинга. Однако принципиальной ее особенностью является предположение о существовании регулярного раствора *lda* и *hda* кластеров в воде, которые при низких температурах образуют две аморфные модификации. Между этими модификациями имеет место фазовый переход Iго рода, заканчивающийся критической точкой (вторая критическая точка воды) при положительном давлении. Основной вывод, следующий из наших расчетов метастабильной фазовой *T-P* диаграммы воды, состоит в том, что все аномальные свойства переохлажденной воды обусловлены существованием второй критической точки, закритической области и спинодалей.

Впервые гипотеза о существовании второй критической точки воды была высказана в работах по молекулярно динамическому моделированию (МДС) воды при низких и умеренных температурах [24-26]. Из сравнения нашей диаграммы (Рис.5.14) и диаграммы авторов [24-26] видно, что оба расчета дают одну и ту же качественную картину. На обеих фазовых диаграммах: 1) есть линия фазового равновесия первого рода,

заканчивающаяся в критической точке; 2) критическая точка расположена в области положительных давлений, близких к атмосферному; 3) область существования каждой из фаз ограничена спинодалями, имеющими на обеих диаграммах подобные формы. Однако координаты критической точки, полученной в наших расчетах ($P_{кр}=0,0173$ ГПа и $T_{кр}=230$ К), и МДС расчетов ($P_{кр}=0,19$ ГПа и $T_{кр}=228$ К) существенно отличаются. Экспериментальные данные Мишима [192,193] указывают на то, что для обычной воды критическая точка находится в области давлений $\sim 0,05$ ГПа и температур ~ 223 К, а для дейтерированного аналога эти параметры составляют $\sim 0,05 \pm 0,02$ ГПа и $\sim 230 \pm 5$ К, что весьма близко к нашим расчетам. К аналогичным выводам пришли недавно авторы [194,195], которые, используя скейлинговую теорию критических явлений и термодинамическую модель, подобно нашей двухуровневой модели, рассчитали координаты второй критической точки воды, составившие $P_{кр}=0,027$ ГПа и $T=232$ К.

В соответствии с предлагаемым нами подходом, структура жидкого состояния рассматривается как регулярный раствор двух компонент, где концентрация плотной компоненты описывается параметром $c(T,P)$. Температурная зависимость этого параметра при атмосферном давлении, рассчитанная в рамках данной двухуровневой модели, приведена на Рис.5.23 сплошной черной линией. Наиболее резкие изменения этого параметра приходятся на интервал температур $210 \div 250$ К, где как раз и наблюдаются сильные аномалии физических свойств. При $T > 270$ К параметр $c(T)$ слабо зависит от температуры и по своей величине близок к 0.6. Таким образом, вода при нормальных условиях может рассматриваться как смесь *lda* и *had* кластеров, находящихся в примерном отношении 2:3.

Концентрацию *lda* и *had* фазовых состояний в воде при различных температурах и давлениях, т.е. параметр $c(T,P)$ можно оценить из структурных данных. Такие расчеты были сделаны Беллиссент-Фунель (Bellissent-Funel) [23]. Она представила полную парную корреляционную

функцию воды в виде суперпозиции парных корреляционных функций аморфного льда низкой и высокой плотностей в соответствии с выражением:

$$d_L(r, T, P) = c(T, P) \{d_L^{\text{HDA}}(r, T, P)\} + (1 - c(T, P)) \{d_L^{\text{LDA}}(r, T, P)\} \quad (2)$$

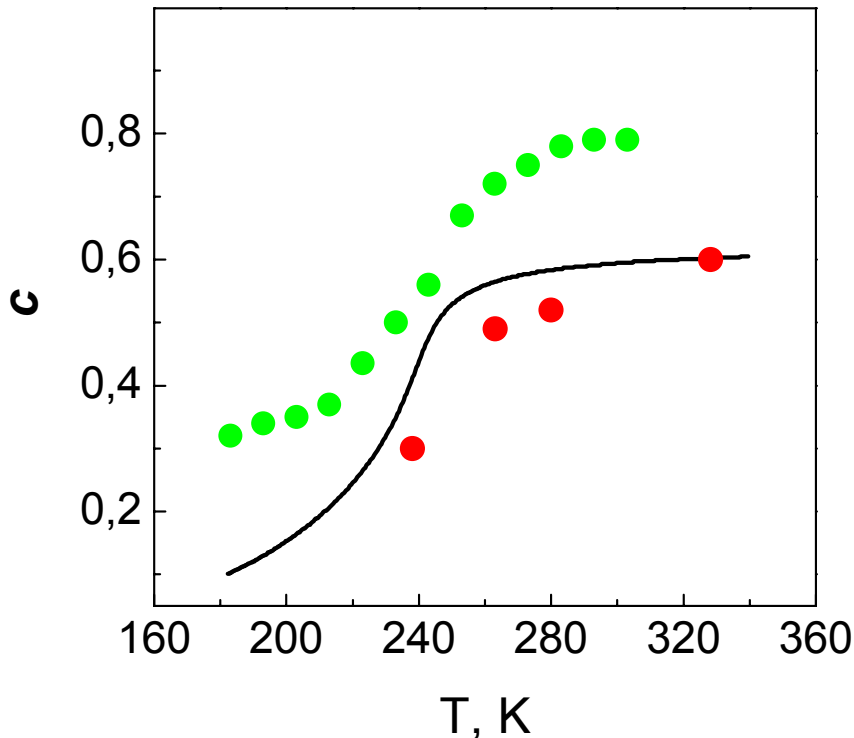


Рисунок 5.23. Температурная зависимость концентрации кластеров с *hda* типом ближнего порядка согласно нашим расчетам (сплошная черная кривая), нейтронографическим экспериментальным данным (красные точки) [23] и экспериментальным данным ИК спектроскопии (зеленные точки) [196].

Значения параметра c , рассчитанные при $P=1$ атм в соответствии с выражением (2) показаны точками на Рис.5.23. Как видно, имеется достаточно хорошее не только качественное, но количественное согласие между двумя расчетами, базирующимися на существенно различных подходах. Причем в области комнатных температур и термодинамическая модель, и расчеты на основании структурных данных приводят к одной и той же величине параметра c близкой к 0.6. На этом рисунке также нанесены

данные работы [196], где методом ИК-спектроскопии авторы измерили популяцию кластеров с *lda* и *hda* структурным типом в переохлажденной воде, находящейся в нанопорах. В этом случае количественное согласие с нашими расчетами несколько хуже, однако нельзя не отметить качественное согласие наших данных и спектроскопических данных о резком росте концентрации кластеров *hda*-типа в диапазоне температур 220÷280 К [197].

В ряде более ранних работ предлагалось ввести понятие о некотором воображаемом идеальном состоянии воды - "naïve water" [154] или "normal water"[155], а аномалии рассматривать, как отклонение от этого идеального состояния. Однако, как следует из наших расчетов и экспериментальных данных [23,196,197] (Рис.5.23) эти представления являются ошибочными. При нормальных условиях вода является смесью двух основных типов кластеров со структурным типом близким к аморфным *lda* и *hda* льдам, и при охлаждении воды ниже точки кристаллизации начинает существенно возрастать концентрация кластеров с более "рыхлой" структурой (*lda*-подобных кластеров), приводя к аномалиям различных физических свойств.

В заключение отметим, что используемая нами термодинамическая модель, как впрочем, и любая феноменологическая модель, не в состоянии решить все вопросы и, в частности, вопрос о размерах кластеров. Этот весьма сложный для экспериментального наблюдения вопрос был недавно исследован с использованием методов малоуглового рентгеновского рассеяния (small-angle X-ray scattering (SAXS)), рентгеновского поглощения (X-ray absorption spectroscopy (XAS)) и рентгеновского рамановского рассеяния (X-ray Raman scattering (XRS)) [198]. В результате исследований было установлено, что в воде имеются области с двумя типами неоднородностей плотности (сравни с двумя типами кластеров различной плотности) с примерно одинаковым размером $\sim 1\div 2$ нм.

5.11. Выводы к Главе 5.

Используя метод дифракции нейтронов в реальном масштабе времени, было найдено, что в процессе отогрева метастабильного льда высокого давления *VIII* при атмосферном давлении наблюдается его аморфизация, причем аморфное состояние является смесью двух модификаций *lda* и *hda*. Полная последовательность превращений, найденная нами при таком отогреве, выглядит следующим образом:

лед *VIII* ($\sim 130 \div 135$ K) \rightarrow смесь *lda*+*hda* ($\sim 150 \div 160$ K) \rightarrow лед *I_C* (~ 235 K) \rightarrow лед *I_h*

Калориметрические исследования свидетельствуют, что кинетика образования аморфных льдов *lda* и *hda* зависит от скорости нагрева, и для наблюдения *hda* состояния необходимо производить нагрев метастабильного льда *VIII* со скоростями более $1 \div 2$ K/мин.

Методом неупругого рассеяния нейтронов показано, что кристаллическим аналогом аморфного льда высокой плотности (*hda* модификация) является лед высокого давления *VI*. Полученные нами данные о колебательном спектре *hda* льда показывают, что первый акустический пик *hda* льда находится при 9 мэВ, что в пределах экспериментальной ошибки совпадает с положением первого пика акустической моды льда *VI*. Низкоэнергетическая отсечка либрационной зоны *hda* льда составляет ~ 52 мэВ, что также в пределах экспериментальной ошибки совпадает с аналогичной отсечкой для льда *VI*. Эти данные позволяют заключить, что *hda* лед имеет самоклатратную структуру, представляющую собой две взаимопроникающие сетки водородных связей, которые не связаны между собой водородными связями.

Для расчета метастабильной фазовой *P-T*-диаграммы воды и ее аномальных свойств в области переохлаждения предложена термодинамическая двухуровневая модель. Впервые в качестве двух

компонент регулярного раствора были рассмотрены не отдельные атомы, а кластеры, соответствующие ближнему порядку двух типов аморфных льдов: аморфного льда низкой (*lda*) и высокой (*hda*) плотностей. Найдено, что линия $lda \Leftrightarrow hda$ фазового равновесия заканчивается в критической точке с координатами $P_{кр}=0,0173$ ГПа и $T_{кр}=230$ К. Выполнен расчет температурных зависимостей всех экспериментально измеренных на сегодняшний день аномалий термодинамических свойств воды в области ее переохлажденного состояния при нормальном давлении. Основной вывод, следующий из наших расчетов метастабильной фазовой T - P диаграммы воды состоит в том, что все аномальные свойства переохлажденной воды обусловлены существованием второй критической точки, закритической области и спинодалей. Установлено, что при температурах выше точки плавления ($T > 273$ К, $P = 1$ атм.) параметр $c(T)$, характеризующий концентрацию более плотных кластеров, слабо зависит от температуры и по своей величине близок к 0.6. Таким образом, вода при нормальных условиях может быть рассмотрена как смесь *lda* и *hda* кластеров, находящихся в примерном отношении 2:3.

Глава 6.

Нанокристаллизация и аморфизация Cu_2O при высоком давлении в результате химического распада.

6.1. Введение.

Несмотря на то, что возможность аморфизации кристаллического тела под давлением была известна еще в 60-е годы, именно после открытия аморфного льда высокой плотности в 1984г. (см. введение к Главе V) пошел настоящий бум по изучению этого явления. Исходной гипотезой механизма твердофазной аморфизации под давлением была модель «холодного плавления» [16,17,21], впервые предложенная для объяснения аморфизации льда под давлением.

Для веществ, где такой механизм аморфизации может иметь место, фазовые P - T -диаграммы должны обладать следующими общими особенностями: наличием по крайней мере двух кристаллических модификаций, сильно различающихся по удельному объему; линии плавления менее плотной фазы имеют вид кривых с максимумом или отрицательным наклоном к оси давлений, а кривые плавления более плотной фазы имеют положительный наклон. В соответствии с такой топологией фазовых P - T -диаграмм процесс аморфизации обычно связывают с потерей устойчивости кристалла к дальнему порядку при пересечении экстраполированной в метастабильную область кривой плавления [17,21]. Если точка пересечения кривой плавления расположена ниже температуры стеклования T_g этого материала, а кинетика полиморфного превращения заторможена, происходит аморфизация образца. Процесс твердофазной аморфизации, осуществляемый таким образом, может рассматриваться, как "плавление" кристаллической фазы ниже T_g , сопровождающееся потерей

дальнего порядка при сохранении химического состава исходной кристаллической фазы.

Однако возможны и другие причины твердофазной аморфизации веществ под давлением, например, деструкция (распад) химического соединения и этот сценарий аморфизации был впервые предложен нами в работе [199].

Если соединение становится термодинамически неустойчивым по отношению к своему исходному составу при воздействии давления, то может существовать температурный интервал, в котором кристаллизация продуктов такого распада заторможена, тогда процесс деструкции останавливается на первоначальной стадии, приводя к потере и дальнего, и ближнего порядков. Термодинамическим стимулом такого процесса аморфизации будет член $\Delta P \Delta V$ в потенциале Гиббса, где ΔP – отклонения от равновесного давления соответствующий химической реакции, а ΔV – разность удельных объемов соединения и его конечных продуктов деструкции.

Для исследования процессов деструкции твердого тела при воздействии на него высокого давления важным является подбор модельных объектов. Идея выбора таких соединений состоит в следующем. Пусть имеется бинарное вещество АВ с удельным объемом V_{AB} (для многокомпонентного вещества анализ идентичный, но более сложный). Если сумма удельных объемов отдельных компонент А (V_A) и В (V_B) меньше V_{AB} , то, очевидно, что под действием давления такая система будет становиться неустойчивой по отношению к распаду. При этом возможны два сценария: либо произойдет полиморфный фазовый переход в более плотную модификацию АВ соединения, либо будет иметь место химический распад $AB \rightarrow A + B$. Поэтому при выборе объекта, имеющего склонность к химическому распаду, необходимо предварительно провести сравнительный волюметрический анализ исходного соединения и возможных продуктов распада. Такой анализ показал, что наиболее простым и удобным объектом,

представляющим интерес с точки зрения изучения процессов химического распада и предраспада под давлением, является закись меди Cu_2O .

При нормальных условиях Cu_2O имеет высокосимметричную структуру (пр.гр. $Pn3m$), в которой можно выделить две взаимопроникающие решетки: одна объемцентрированная, составленная из атомов кислорода, другая—гранецентрированная, образованная атомами меди (Рис. 6.1). Такая «открытая» структура предполагает фазовые переходы в более плотные модификации при воздействии на нее давления. Исследования по влиянию давления на фазовые превращения в Cu_2O были проведены в ряде работ [200-202], в которых действительно было обнаружено возникновение более

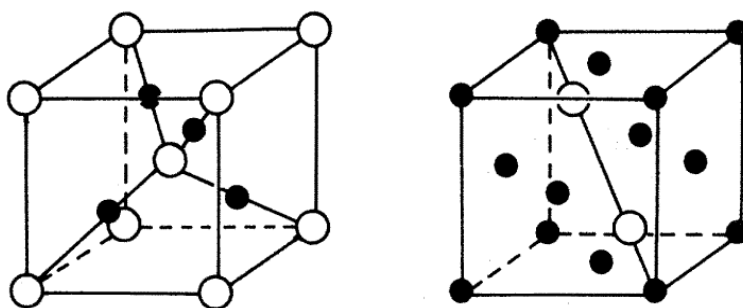


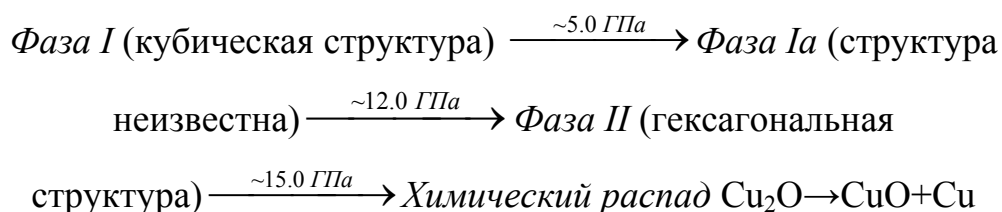
Рисунок 6.1. Кристаллическая структура Cu_2O . Светлые кружочки—атомы кислорода, темные—меди. Слева показана объемцентрированная кислородная подрешетка, справа—гранецентрированная подрешетка меди.

плотных полиморфных модификаций при $P > 5$ ГПа.

Впервые новые фазы высокого давления Cu_2O были обнаружены авторами работы [200]. Давление генерировалось в камере с алмазными наковальнями, а для идентификации фазовых переходов авторы использовали оптические наблюдения и рентгеновскую дифракцию. Оптические исследования показали, что при $P \approx 5$ ГПа меняется цвет образца. Рентгеновская дифракция в этой области давлений показывает уширение линий, которое авторы связали с фазовым переходом, сопровождающимся

искажениями исходной кубической решетки. Однако прямых доказательств структурного перехода ими получено не было.

При $P=12$ ГПа образец становился непрозрачным, а рентгенографические данные указывали на значительные структурные перестройки. Эти факты однозначно свидетельствовали об образовании новой фазы высокого давления, атомная структура и электронные свойства которой существенно отличаются от атомной структуры и электронных свойств исходной фазы. При давлениях свыше 15 ГПа, по мнению авторов, исходное соединение претерпевает химический распад. Полная последовательность фазовых превращений, обнаруженная авторами [200], имела вид:



где обозначения фаз соответствуют ссылке [202], в которой были представлены более детальные структурные исследования Cu_2O при комнатной температуре и давлениях до 24 ГПа.

В другой работе по исследованию фазовых превращений в Cu_2O при комнатной температуре и высоких давлениях авторы для идентификации структуры использовали энерго-дисперсионный метод, позволяющий фиксировать не только сам факт структурной перестройки, но и проводить анализ атомной структуры [202]. На Рис.6.2(а) показаны барические зависимости межплоскостных расстояний Cu_2O . В отличие от данных работы [200], авторы [202] вплоть до 10 ГПа не обнаружили каких-либо структурных изменений, т.е. исходная фаза I по их мнению является стабильной в этой области давлений. При $P > 10$ ГПа наблюдается кардинальное изменение рентгеновской дифракции, отвечающее переходу в новую фазу высокого

давления II. Следующий полиморфный переход авторы [202] зафиксировали при $P=18$ ГПа (фаза III). Этот фазовый переход сопровождается уменьшением числа структурных пиков, что свидетельствует о повышении симметрии кристаллической решетки. На Рис.6.2(б) приведена барическая зависимость удельного объема V/V_0 . Видно, что при фазовых переходах $I \rightarrow II$ и $II \rightarrow III$ удельный объем уменьшается скачком на 3.7% и 11.1%,

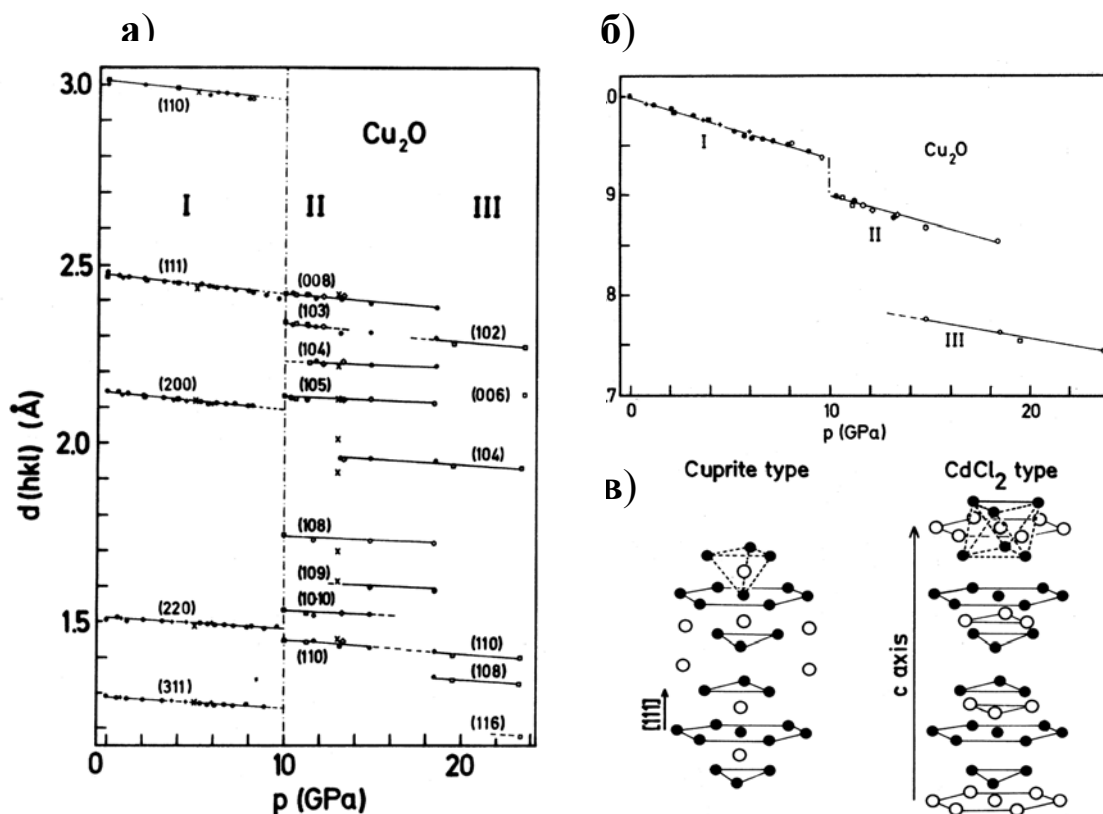
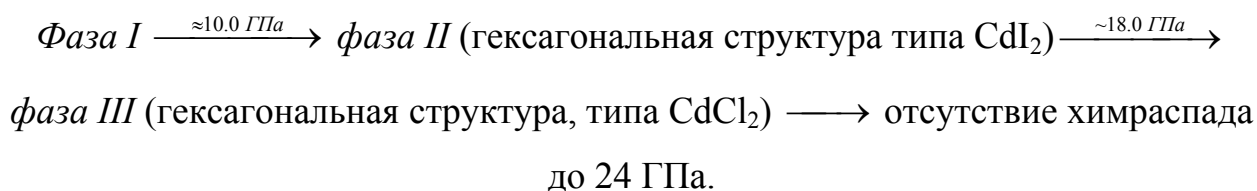


Рисунок 6.2. Барические зависимости межплоскостных расстояний (а) и удельного объема (б). На рисунке (в) приведено сравнение основных структурных мотивов исходной купратной фазы и новой фазы высокого давления типа CdCl_2 . Светлые кружочки-атомы кислорода, темные-меди. Данные работы [202].

соответственно. Структурный анализ новых фаз высокого давления, выполненный в [202], показал, что обе фазы имеют гексагональную симметрию. Рефлексы фазы III хорошо описываются в рамках структуры типа CdCl_2 . На Рис.6.2(в) показано сравнение атомной структуры исходной фазы (купратная структура) и фазы высокого давления III (структура типа CdCl_2). Видно, что в гексагональной фазе упаковка атомов меди аналогична купратной фазе (но их кристаллографическое расположение в этих фазах

различное), а основные изменения атомной структуры связаны с кислородной подрешеткой. В кубической решетке слои из атомов кислорода чередуются со слоями из атомов меди, тогда как в структуре фазы высокого давления имеются соседние слои меди, неразделенные кислородным слоем. Такое расположение кислородных атомов приводит к значительному повышению плотности фазы *III* по сравнению с исходной фазой *I*. В фазе *II* упаковка атомов меди иная, чем в фазах *I* и *III*, и в качестве структурного прототипа этой фазы может быть рассмотрена структура CdI_2 . При сбрасывании давления с 24 ГПа до атмосферного образец возвращался в исходную фазу *I*, что позволило авторам [202] сделать вывод об отсутствии химического разложения соединения Cu_2O при воздействии на него давления до 24 ГПа при комнатной температуре. Таким образом, последовательность фазовых переходов, зафиксированная в [202] имела вид:



Однако для целей наших исследований больший интерес представляют данные о поведении закиси меди при высоких давлениях и температурах выше комнатной, где наблюдается химический распад в Cu_2O . Проведенные авторами [203] термодинамические оценки свидетельствовали, что положение линии равновесия реакции $\text{Cu}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CuO} + \text{Cu}$ при 20°C (293К) соответствует давлению ~ 4 ГПа, а наклон этой линии составляет ~ 250 К/ГПа, т.е. в $P(\text{ГПа})-T(\text{К})$ плоскости она весьма близка к вертикальной линии. Экспериментально определенные Белашом И.Т. и др [203] линии распада $\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{CuO} + \text{Cu}$ и обратного синтеза $\text{CuO} + \text{Cu} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}$ при давлениях до 9 ГПа и температурах $T < 400^\circ\text{C}$ (673 К) показаны на Рис.6.3. Здесь кружочки представляют данные опытов о разложении, а квадраты – о синтезе закиси меди. Светлые кружочки и квадраты соответствуют однофазному (Cu_2O),

двухцветные–трехфазному ($\text{Cu}_2\text{O}+\text{CuO}+\text{Cu}$) и черные–двухфазному ($\text{CuO}+\text{Cu}$) состояниям. Пунктирной линией нанесена кривая равновесия,

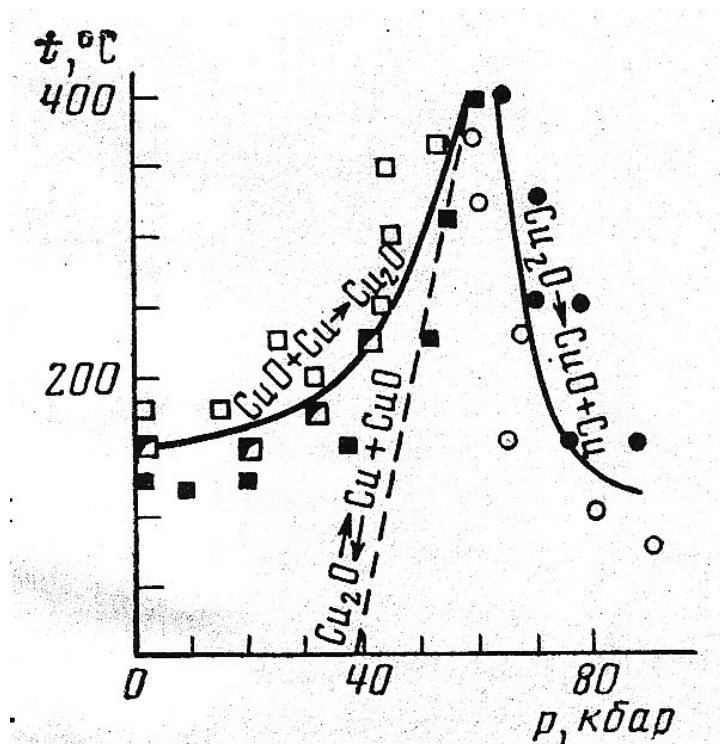


Рисунок 6.3. P - T диаграмма закиси меди в области реакций распада $\text{Cu}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CuO} + \text{Cu}$ и обратного синтеза $\text{CuO} + \text{Cu} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}$, согласно работе [203].

рассчитанная из термодинамических данных, сплошными линиями–кинетические кривые разложения и обратного синтеза Cu_2O . Из рисунка видно, что выше 8–9 ГПа (80–90 кбар) экспериментальные кривые распада и синтеза сильно выполаживаются, так что соответствующие температуры реакций не опускались ниже 60–70⁰С.

Таким образом, на момент начала настоящих исследований имелось противоречие между данными работ [200] и [202] как в идентификации цепочки структурных фазовых переходов в Cu_2O , так и в вопросе распада при комнатной температуре. Другой важной задачей, на решение которой были направлены наши исследования, было изучение Cu_2O по мере приближения к линии распада (предраспадная область) и в области кинетического распада, где термодинамическая устойчивость соединения сильно понижена и можно ожидать особого поведения структуры.

6.2. Нанокристаллизация Cu_2O , протекающая при термобарических обработках вблизи кривой химического распада этого соединения.

Исследования структурных изменений закиси меди в предраспадной области проводили на камерах высокого давления типа “тороид” (см. Главу I). В качестве исходных образцов брался микрокристаллический порошок Cu_2O с размером зерна 5-10мкм. Барическая обработка Cu_2O проводилась

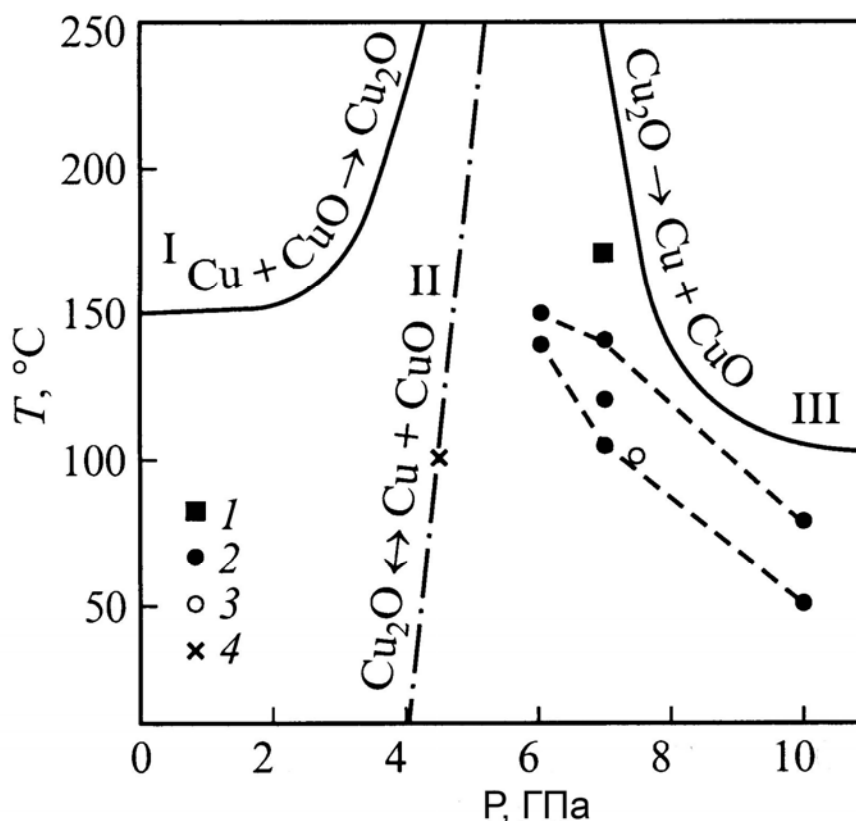


Рисунок 6.4. Фазовая T - P -диаграмма Cu_2O . Сплошные линии - экспериментальные данные о разложении и синтезе закиси меди, пунктир - расчетная линия равновесия реакции $\text{Cu}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Cu} + \text{CuO}$ [203]. Данные настоящей работы: точка (1) на данном рисунке отвечает условиям термобарической обработки, при которой наблюдался распад, точки (2) отвечают образованию нанокристаллической структуры при квазигидростатических давлениях, точка (3) - образованию нанокристаллической структуры при гидростатическом давлении, точка (4) - сохранению исходной микроструктуры Cu_2O . Штриховыми линиями ограничена P - T -область, соответствующая условиям получения нанокристаллического состояния.

при давлениях до 10 ГПа и температурах 80-170⁰С. Образец выдерживался при определенных *T-P*-условиях в течение различных временных промежутков от 20 минут до 3 суток. Затем температура понижалась до комнатной и камера высокого давления разгружалась. Полученный компактный образец исследовался методами рентгеновской дифракции и электронной микроскопии.

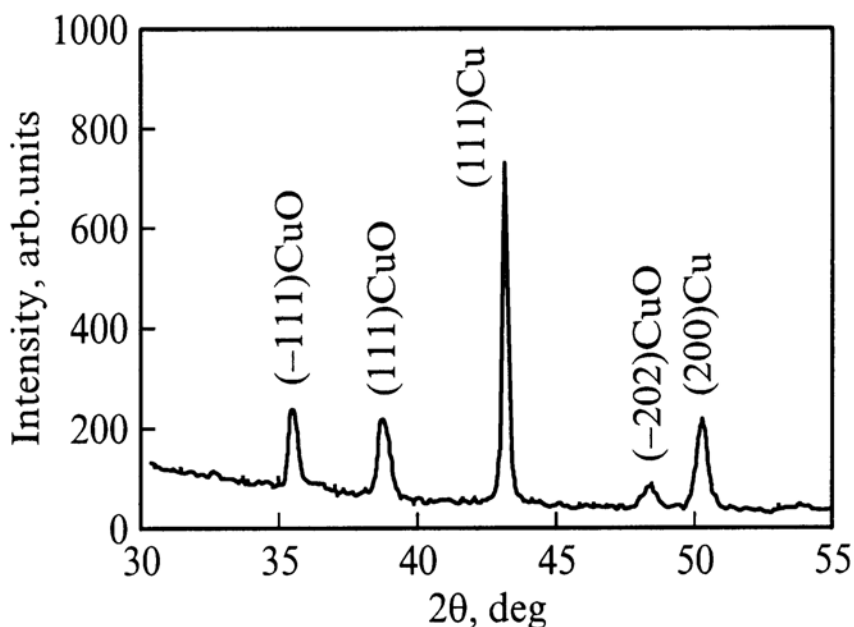


Рисунок 6.5. Дифрактограмма образца, полученного после распада при $P=7$ ГПа и $T=473$ К (170⁰С).

Как указывалось во введении, процессы разложения Cu_2O и обратного синтеза при давлениях до 8 ГПа детально исследовались в работе [203]. Для получения экспериментального подтверждения распада закиси меди при высоком давлении нами вначале была проведена термобарическая обработка Cu_2O при $T=473$ К (170⁰С) и $P=7$ ГПа (точка на Рис.6.4). Структурные исследования (Рис.6.5) подтвердили, что действительно распад имеет место вблизи линии, установленной авторами [203], и образец становится двухфазным, состоящим из Cu и CuO. Все последующие термобарические обработки (заштрихованная область на Рис.6.4) были проведены при P , T -условиях ниже кинетической линии распада, полученной в [203].

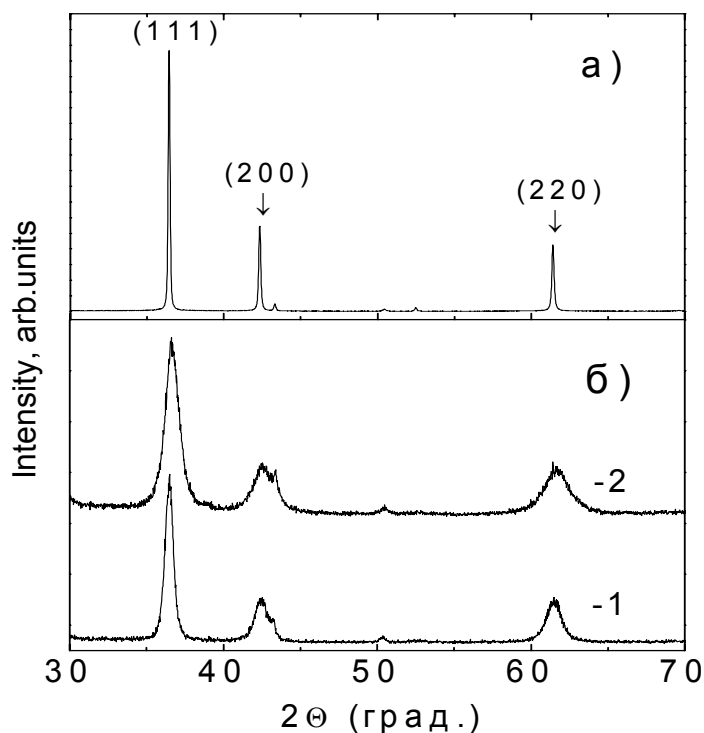


Рисунок 6.6. Дифрактограммы исходного образца (а) и образцов после термобарической обработки (б): 1– $P=7.1$ ГПа, $T=100^{\circ}\text{C}$; 2– $P=7.0$ ГПа, $T=140^{\circ}\text{C}$.

На Рис.6.6(б) показаны дифрактограммы образцов после их термобарических обработок вблизи линии распада. Для сравнения на этом же рисунке приведена дифрактограмма исходного Cu_2O (Рис.6.6(а)). Как видно из Рис.6.6(а,б), после обработки положение всех пиков сохранилось, однако их интенсивность резко уменьшилась, а полуширина значительно увеличилась. Если полуширины наиболее интенсивных пиков на дифрактограмме исходного образца были порядка $2\theta = 0.1-0.2^{\circ}$, то после обработки они составили $1-1.5^{\circ}$. При одном и том же давлении с ростом температуры пики становятся более широкими. Аналогичное влияние на характер изменения дифрактограмм оказывает повышение давления при фиксированной температуре. Следует заметить, что при термобарических обработках левее линии равновесия $\text{Cu}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CuO} + \text{Cu}$ (кривая II на Рис.6.4) дифракционные картины исходного и обработанного Cu_2O практически совпадали и заметного уширения линий не наблюдалось. Таким образом,

можно было предположить, что термобарическая обработка приводит либо к разупорядочению атомов в пределах данной структуры, либо к уменьшению размера кристаллитов.

Реальная структура образца после термобарической обработки была исследована методом электронной микроскопии. На Рис.6.7 приведены характерные светлопольное и темнопольное изображения исследованного образца, полученные в электронном микроскопе. На микрофотографиях видны нанокристаллы размером 5-20 нм, отвечающие исходной фазе

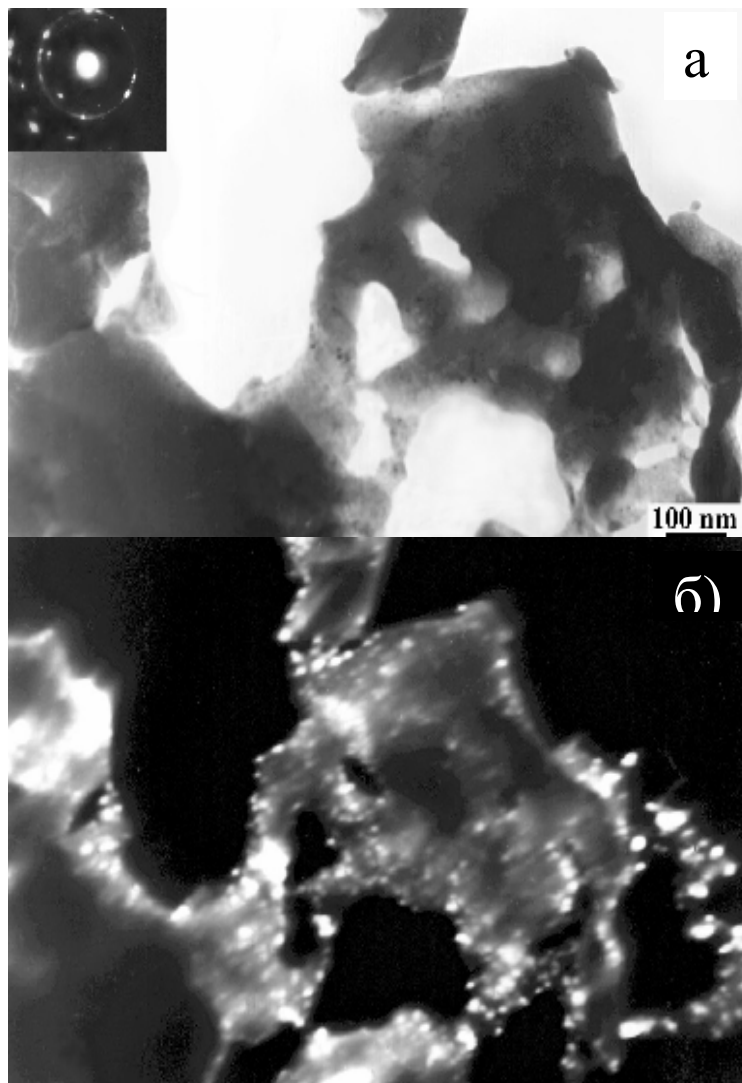


Рисунок 6.7. Светлопольное (а) темнопольное (б) изображения Cu_2O образца при нанокристаллизации. На вставке рисунка (а) показана электроннограмма данного образца.

соединения Cu_2O . Причем электронная дифракция (вставка на Рис.6.7) не выявила присутствия включений аморфной фазы в образце. Учитывая, что размер исходных кристаллитов составлял 5-10 мкм, можно заключить, что в результате термобарической обработки происходит существенное уменьшение размера кристаллитов и образец становится в значительной степени нанокристаллическим.

Исходя из открытой структуры Cu_2O (см. введение к этой главе), уже можно было ожидать образование более плотной кристаллической фазы под давлением. На это также указывали исследования упругих свойств Cu_2O , согласно которым сдвиговые модули C_{44} и $C_{11}-C_{12}$ заметно смягчаются при комнатной температуре с ростом давления [204]. Поэтому можно было бы предположить, что образование нанокристаллического состояния есть результат механической неустойчивости системы вблизи полиморфного фазового перехода. Однако, как показывают детальные структурные исследования, выполненные нами (см. следующий параграф) и в работах [200,202], первый полиморфный фазовый переход в Cu_2O имеет место при $P=10$ ГПа, тогда как измельчение кристаллической структуры наблюдается уже при $P \geq 5$ ГПа.

Известно много методов получения нанокристаллического состояния путем пластической деформации (перемалывание, экструзия и т.д.). При прессовании порошков наиболее сильные пластические деформации происходят на начальных стадиях компактирования, обычно в интервале давлений порядка 1-2 ГПа. Но именно в этой области нами не наблюдалось существенного изменения размера зерна в образцах закиси меди. Уменьшение зерна кристаллитов Cu_2O происходит только при давлениях выше линии равновесия $\text{Cu}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CuO} + \text{Cu}$. Поэтому наблюдаемая нанокристаллизация в результате термобарической обработки не была вызвана обычной пластической деформацией.

Таким образом, при пересечении линии равновесия химической реакции $\text{Cu}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CuO} + \text{Cu}$ соединение Cu_2O является метастабильным по отношению к своему исходному химическому составу. Причем по мере отклонения от этой линии равновесия и приближении к линии распада исходная фаза будет становиться все менее и менее устойчивой, что приводит к появлению целой P - T -области, где соединение становится нанокристаллическим. В этой связи важно подчеркнуть, что полученное нанокристаллическое состояние, согласно данным рентгеновской дифракции и электронной микроскопии, является однофазным. Нам не удалось обнаружить ни кристаллических, ни аморфных включений других фаз, следовательно, даже начальная стадия распада (предраспад) не сопровождается образованием зародышей новых фаз. Причем переход в нанокристаллическое состояние наблюдался во многих экспериментах, и эта область заштрихована на фазовой P - T -диаграмме. Отметим также тот факт, что термобарическая обработка проводилась в квазигидростатических условиях. Поэтому можно предположить, что в процессе образования нанокристаллов сдвиговые напряжения играют существенную роль.

Итак, полученные в настоящих исследованиях экспериментальные данные однозначно свидетельствуют, что в области своего метастабильного состояния соединение Cu_2O становится нанокристаллическим при воздействии на него давления вблизи кривой распада. Насколько нам известно, данный факт наблюдался впервые. Исходя из представленных данных, можно ожидать образование аморфной фазы в непосредственной близости от линии распада при определенных значениях T и P - параметров. Такие исследования нами были выполнены в камере с алмазными наковальнями, и эти результаты представлены в параграфе 4.4.

6.3. Структурные фазовые переходы в Cu_2O при воздействии высокого давления при комнатной температуре.

Приведенные в предыдущем параграфе экспериментальные результаты показали, что термобарическая обработка Cu_2O вблизи кривой распада приводит к нанокристалличности исходно микрокристаллических образцов. Эти исследования, важные сами по себе и позволившие получить массивные нанокристаллические образцы, не дают ответа на ряд весьма существенных вопросов.

На каком этапе идет нанокристаллизация:

- *при повышении давления при комнатной температуре;*
- *при поднятии температуры при высоком давлении и выдержке при этих условиях;*
- *при сбросе давления;*

Какие особенности в структурном поведении Cu_2O могут иметь место при нагреве этого соединения при существенно более высоких давлениях?

Для ответа на эти и другие вопросы необходимо было провести структурные исследования "in situ", которые мы осуществили на синхротроне в Гренобле (ESRF, Grenoble, France) с использованием алмазных наковален (экспериментальные подробности см. в Главе I). Эти исследования проводились при комнатной температуре и давлениях до 11 ГПа, а в качестве среды, передающей давление, использовался силикон. В данном случае гидростатика имела место до давления ~ 5 ГПа (этот факт контролировался по полуширине линии люминесценции рубина), а при больших P с учетом большой пластичности твердого силикона режим становился квазигидростатическим.

Из Рис.6.8 видно, что брэгговские рефлексы (200), (220) и (311) исходной кубической фазы I начинают расщепляться при $P > 0.7$ ГПа, указывая на фазовый переход типа смещения.

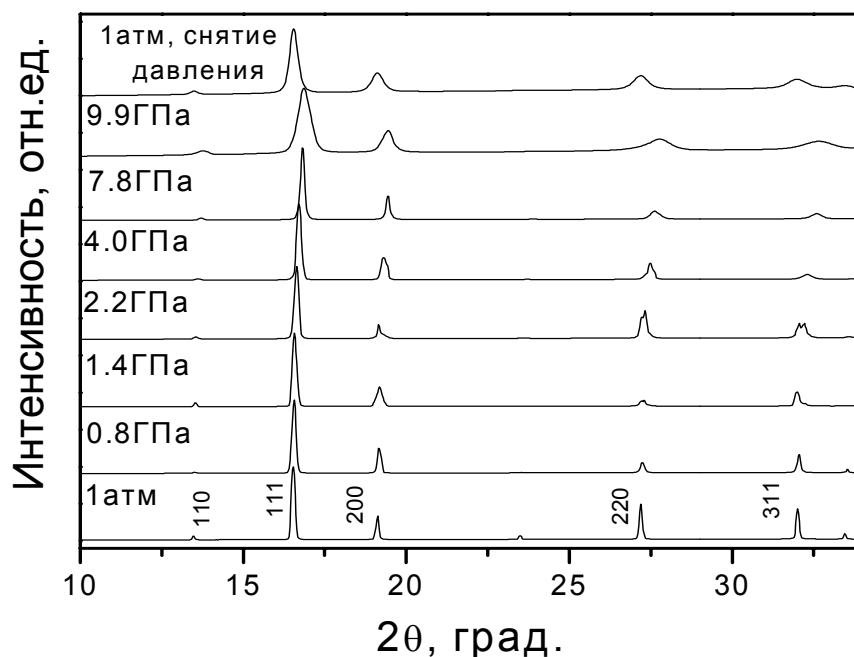


Рисунок 6.8. Дифрактограммы Cu_2O при различных давлениях при комнатной температуре. Для некоторых отражений указаны их (hkl) индексы.

Расщепление пиков, хорошо наблюдаемое в квазигидростатическом режиме, может быть интерпретировано как тетрагональное искажение исходной кубической решетки. Все дифракционные пики искаженной структуры могут быть проинденцированы в рамках пространственной группы $P4_2/nnt$ ($Z=2$), которая является подгруппой исходной кубической фазы. На Рис.6.10 показаны экспериментальная, расчетная и разностная дифрактограммы Cu_2O при давлении $P=5.7$ ГПа (Рис.6.9). Расчет проводился по методу Ритвельда с использованием программы FULLPROF и пример деталей структурного расчета, полученного в рамках этой программы, представлен в Таблице 6.1.

Таблица 6.1. Структурные параметры Cu_2O , рассчитанные при давлении $P=5.7$ ГПа.

Rietveld refinement

$P4_2/nmm$ (no. 134)

$a=4.1937$ (3) Å, $c=4.2435$ (7) Å

$\text{Cu}(x,y,z)$: 0, 0, 0

$V=74.633$ Å³

$\text{O}(x,y,z)$: 0.25, 0.75, 0.25

$D_{\text{cal}}=6.142$ g cm⁻¹

$\lambda=0.7019$ Å

$\eta=0.43$ (6)

$2\theta=10.0 - 34.03^\circ$

$U=0.184$ (1)

Data points : 883

$V=1.532$ (4)

Bragg positions : 16

$W=-0.152$ (8)

Parameters: 10

$R_{p(\text{conv.})}=8.3\%$

$R_{wp(\text{conv.})}=6.9\%$

$R_{exp(\text{conv.})}=9.47\%$

$R_{\text{Bragg}}=1.75\%$

$R_F=0.98\%$

GoF=0.73

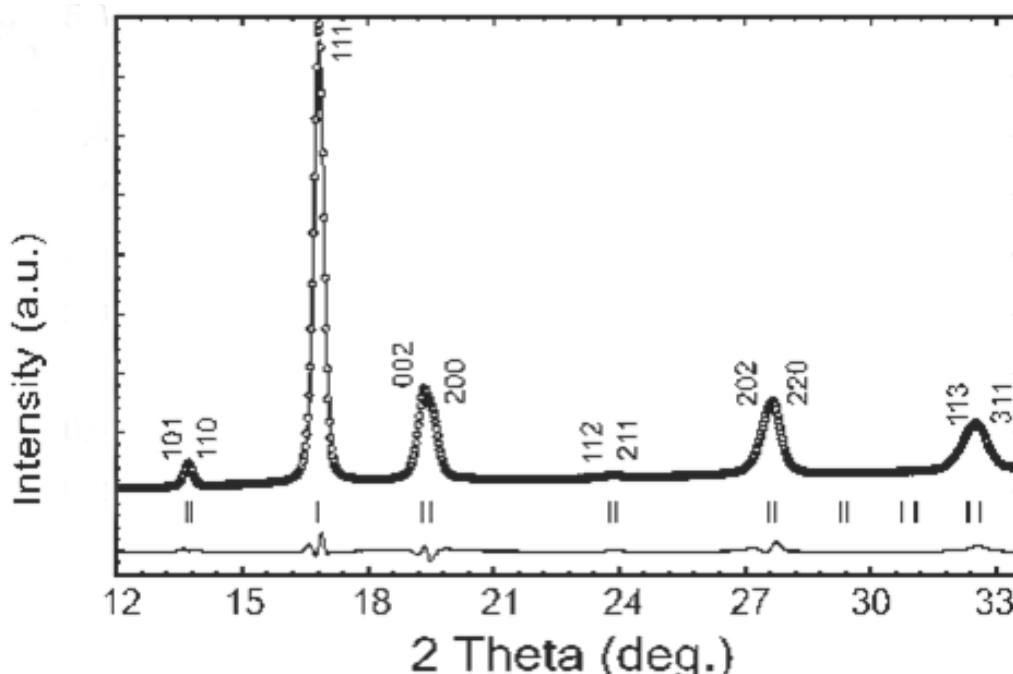


Рисунок 6.9. Пример расчета дифрактограммы Cu_2O , полученной при 5.7 ГПа. Светлые кружочки—экспериментальные данные, сплошная кривая—расчет, нижняя сплошная кривая—разностный спектр. Штрихи показывают положение рассчитанных рефлексов.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о существовании фазового перехода I→Ia, который впервые наблюдали авторы работы [200] и существование которого было подставлено под сомнение в работе [202]. Относительное изменение объема при фазовом переходе I→Ia составило $\Delta V/V \approx 1\%$.

Согласно [200] при $P > 10$ ГПа начинается фазовый переход Cu_2O в гексагональную фазу II. Наши данные свидетельствуют, что в области давлений ~ 10 -14 ГПа образец находится в двухфазном состоянии, а переход в гексагональную фазу II завершается только к 14 ГПа. При давлениях $P \geq 8.5$ ГПа наблюдается сильное уширение всех рефлексов (Рис.6.8). Из общих соображений можно было предположить, что это уширение связано либо с возникновением микронапряжений при приближении к точке фазового перехода, либо с нанокристаллизацией, подобно той, что мы наблюдали при термобарических обработках (см. предыдущий параграф). Для выяснения, какой из вышеперечисленных механизмов ответственен за наблюдаемое уширение линий, нами были детально проанализированы дифрактограммы образцов при $P \geq 8.5$ ГПа (верхние кривые на Рис. 6.8).

Анализ проводился в рамках модели Вилльямсона-Холла (Williamson-Hall), в основу которого положено предположение, что уширение пиков за счет изменения размеров зерна Δ_L и за счет микронапряжений (деформаций) Δ_ϵ различным образом зависит от величины Брэгговского угла θ . Для Δ_L эта зависимость имеет вид:

$$\Delta L = \frac{K\lambda}{L \cos \theta} \quad (6.1)$$

где L – рентгеновский размер зерна кристаллита; λ – длина рентгеновской волны излучения; K – константа, зависящая от формы пика и огранки кристаллитов (типичное значение $K=0,9$).

С другой стороны, уширение линий, связанное с микронапряжениями, можно написать как:

$$\Delta_{\varepsilon} = C\varepsilon \tan \theta \quad (6.2)$$

где ε – величина микродеформаций и C – некоторая константа, характеризующая неоднородность деформаций.

В работе [205] было предположено, что полное уширение Δ_S того или иного рефлекса может быть представлено как сумма этих двух вкладов:

$$\Delta_S = \Delta_L + \Delta_{\varepsilon} \quad (6.3)$$

Далее, откладывая по оси ординат значение $\Delta_S \cos \theta$, по оси абсцисс $\sin \theta$, можно графически определить оба вклада: наклон прямой, проведенной через построенные точки, будет давать деформационный вклад, а величина отсечки по оси ординат – вклад от размера кристаллитов. Здесь следует отметить, что данный метод не позволяет точно количественно рассчитать указанные вклады, однако качественно он дает вполне корректные результаты.

На Рис. 6.10 показаны Williamson-Hall зависимости для двух давлений

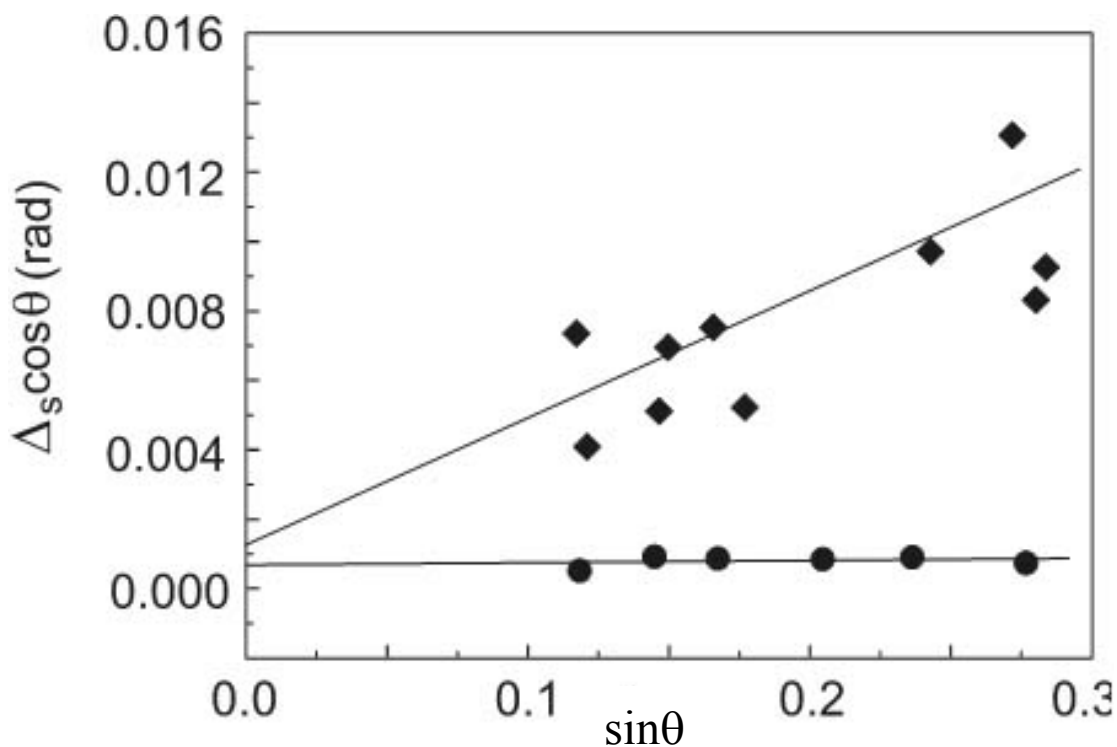


Рисунок 6.10. Williamson-Hall зависимости для различных рефлексов Cu_2O в условиях негидростатического воздействия давления. Кружочки соответствуют рефлексам на дифрактограмме снятой при $P=0.3$ ГПа, ромбики – при $P=9.9$ ГПа.

0.3 ГПа и 9.9 ГПа. Из рисунка следует, что при $P=9.9$ ГПа средний размер когерентной области рентгеновского рассеяния примерно в два раза меньше, чем при $P=0,3$ ГПа. Причем этот сдвиг находится в пределах экспериментальной погрешности по определению полуширины, поэтому можно предположить, что уширение пиков в Cu_2O при давлениях $P \geq 8,5$ ГПа в основном обусловлены микронапряжениями [206]. Этот эффект, по-видимому, обусловлен генерацией большого количества структурных дефектов, связанной с реконструктивным фазовым переходом Ia \rightarrow II и с изменением последовательности упаковки Cu-содержащих слоев из ABCABC... типа в исходной структуре (фаза Ia является ее слабым искажением) к ABAB... в гексагональной структуре фазы II. Аналогичное превращение мы обсуждали в случае фазового перехода во льду (см. Главу V).

Следовательно, наблюдаемое при высоких давлениях $P \geq 8.5$ ГПа и комнатной температуре уширение дифракционных спектров в Cu_2O обусловлено в большей степени возникающими в образце микронапряжениями из-за реконструктивного фазового перехода Ia \rightarrow II. Это является принципиальным отличием от процесса нанокристаллизации, который был нами надежно установлен при термобарических обработках закиси меди вблизи линии распада.

6.4. Аморфизация Cu_2O вследствие химической деструкции при высоком давлении.

Как было показано в параграфе 4.2, нагрев соединения Cu_2O при давлениях 5-9 ГПа в области его метастабильности приводит к нанокристаллизации. Причем область образования нанокристаллических состояний находится вблизи кинетической линии распада $\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{CuO} + \text{Cu}$, а при температурах выше этой линии образец становился двухфазным с характерными размерами кристаллитов $\sim 10-50$ мкм. При этом, исходя из

общих соображений, можно было ожидать, что, вообще говоря, процесс распада может включать в себя и нанокристаллическую или даже аморфную стадию продуктов распада ($\text{CuO}+\text{Cu}$), которая нами не наблюдалась в силу быстрой кинетики при исследованных давлениях в опытах по термобарическому воздействию. С ростом давления кинетика процесса распада может снижаться, поэтому представлял интерес проведение структурных исследований Cu_2O при его нагреве при более высоких давлениях.

Такие исследования были нами выполнены с использованием алмазных наковален, позволяющих осуществить внешний нагрев до ~ 673 К. Структурные измерения Cu_2O были выполнены на пучке Swiss-Norway группы ESRF синхротрона в Гренобле. Длина волны рентгеновского излучения составила $\lambda=0.07109$ нм. Давление генерировалось алмазными наковальнями через рениевую гasketу с диаметром рабочего отверстия ~ 100 мкм. В качестве репера давления использовалась золотая проволока, расположенная вблизи центра отверстия в гasketе. Для исключения рефлексов от гasketы, пучок коллимировался через щели диаметром 60-80 мкм и камера выставлялась так, чтобы он полностью попадал в рабочее отверстие гasketы, захватывая небольшой участок реперного золота. Рентгеновские спектры были записаны в виде двумерного изображения, которое затем могло быть переведено в одномерные угловые (или межплоскостные) зависимости, соответствующим интегрированием.

Повышение давления до 30 ГПа осуществляли при комнатной температуре с шагом ~ 10 ГПа. В каждой точке образец выдерживался в течение часа, для устранения возникающих в процессе нагрузки неравновесных деформаций гasketы. В районе 11 ГПа наблюдался фазовый переход в гексагональную фазу II, описанную в [202]. При давлении 21 ГПа дифракционная картина опять менялась, что указывало на переход в фазу III, и эта фаза оставалась стабильной до 30 ГПа. В работе [202] было установлено, что фаза III, так же как и фаза II, является гексагональной, но с

другим, более плотным типом упаковки атомов меди. Проведенный нами структурный анализ показал, что данные при комнатной температуре и давлении 30 ГПа (дифрактограмма 1 на Рис.6.11) хорошо интерпретируются в рамках простой гексагональной структуры с параметрами ячейки $a=5.86 \text{ \AA}$, $c=18.78 \text{ \AA}$. В этой связи отметим, что фазовые состояния Cu_2O при давлениях выше 4-5 ГПа являются метастабильными, так как при этих давлениях соединение Cu_2O должно распадаться. Как известно, в области метастабильности могут реализовываться различные фазовые состояния в

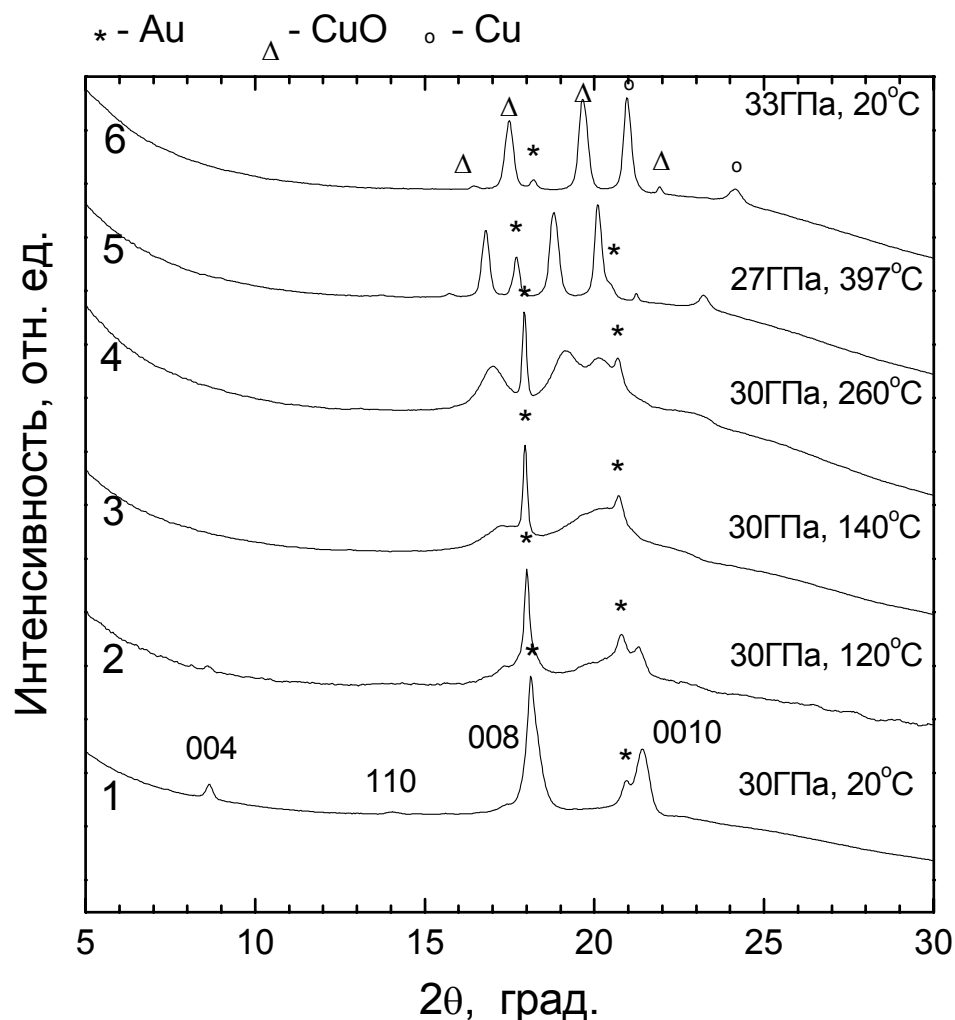


Рисунок 6.11. Дифрактограммы Cu_2O при давлении $P \approx 30$ ГПа и различных температурах. Для гексагональной фазы высокого давления III показаны (hkl) индексы.

зависимости от условий термобарического нагружения таких, как: степень гидростатичности, величина исходного зерна, скорость нагружения и т.д. Поэтому различие в полученных структурах нами и авторами [202] возможно и обусловлено различиями в условиях создания давления. Предложенная нами структура аналогична структуре фазы III Cu_2O , описанной в [202] с параметрами решетки $a=2.82 \text{ \AA}$, $c=19.04 \text{ \AA}$ (при $P=18 \text{ ГПа}$), но мы наблюдали сверхструктурные рефлексy, указывающие на дополнительное упорядочение в базисной гексагональной плоскости, приводящие к удвоению решетки по параметру a . Важно подчеркнуть, что степень негидростатичности в нашем случае была небольшая, что четко видно по малой ширине линии золота. При нагреве до 120C интенсивность кристаллических рефлексов падает, они уширяются (кривая 2, Рис.6.11). Причем слева от наиболее интенсивного рефлекса появляется широкое плечо, интенсивность которого растет с температурой. При $T=140\text{C}$ кристаллические рефлексy гексагональной фазы пропадают, и дифрактограмма образца представляет собой два широких гало, отвечающих аморфному состоянию (кривая 3 Рис.6.11). Отметим, что положение максимумов гало в аморфной фазе несколько сдвинуто по сравнению с положениями ближайших пиков гексагональной фазы. Причем относительная интенсивность первого максимума меньше, чем следующего, тогда как в гексагональной фазе ситуация обратная. Данные факты свидетельствуют о том, что ближний атомный порядок в аморфной фазе существенно иной, чем в гексагональной структуре. С ростом температуры происходит постепенное увеличение интенсивности первого максимума, а его полуширина уменьшается. При температурах выше $240\text{-}260\text{C}$ второй максимум расщепляется на два широких пика (кривая 4 Рис.6.11) с близкими значениями интенсивностей. Кроме того, при этих условиях появляется еще ряд слабых пиков, указывающих на начало процесса кристаллизации. Оценка величины размера кристаллитов из полуширины первого максимума дает при этих условиях характерный размер зерна $\sim 7 \text{ нм}$, что типично для нанокристаллического состояния. При дальнейшем повышении температуры

наблюдается только количественное изменение дифрактограммы, а именно, уменьшение полуширины всех рефлексов и увеличение их интенсивности по отношению к рефлексам от золота. При $T=400\text{C}$ полуширина наблюдаемых рефлексов от образца становится сравнимой с полушириной рефлексов от золота (кривая 5 Рис.6.12), что свидетельствует о завершении процесса кристаллизации. Следует заметить, что с ростом температуры происходит увеличение диаметра рабочего отверстия гasketты и, как следствие, некоторое падение давления. Для компенсации этого эффекта мы в процессе нагрева повышали величину усилия, приложенного к алмазам ячейки. Однако при высоких температурах такая компенсация становится методически сложной, поэтому дифрактограмма образца при 400C была снята при несколько меньшем значении давления $P=27$ ГПа. При охлаждении до комнатной температуры при этом давлении дифракционная картина принципиально не менялась (кривая 6 Рис.6.11), за исключением сдвига всех рефлексов в сторону больших углов 2θ , связанных как с уменьшением температуры, так и с повышением давления из-за уменьшения диаметра отверстия гasketты (давление при этом возросло до 33 ГПа). При снятии давления при комнатной температуре принципиальных изменений дифракционного спектра также не происходило.

Проведенный анализ при атмосферном давлении показал, что продукты кристаллизации соответствуют кристаллической смеси CuO и Cu . В этой области температур и давлений оба соединения не испытывают фазовых переходов [207,208], поэтому и не наблюдалось каких-либо изменений дифракционной картины в процессе понижения температуры с 400C до 20C и при последующем снятии давления. На Рис.6.11 (кривая 6) указаны положения пиков для меди и оксида меди при охлаждении ячейки с высокой температуры при $P=33$ ГПа.

Таким образом, при нагреве Cu_2O под давлением 30 ГПа нами наблюдалась следующая последовательность фазовых превращений [209]:

гексагональная фаза $\rightarrow(140\text{C})\rightarrow$ *аморфное состояние* $\rightarrow(260\text{C})\rightarrow$
нанокристаллическое состояние $\text{CuO}+\text{Cu}\rightarrow(\sim 400\text{C}) \rightarrow$ *кристаллическая смесь* $\text{CuO} + \text{Cu}$

Характер изменения спектра при $T \geq 140\text{C}$ позволяет предположить, что и аморфное, и тем более нанокристаллическое состояния образуются вследствие химической реакции распада Cu_2O на смесь $\text{CuO} + \text{Cu}$. При низких температурах распад ограничивается потерей химического порядка (диспропорционированием закиси меди), приводя к аморфизации, а при $T \geq 240\text{-}260^\circ\text{C}$ начинает идти рост нанокристаллических зародышей меди и оксида меди. Возможно, что в некоторой области температур, в силу различия в диффузионных подвижностях, одна из компонент начнет кристаллизоваться, а другая будет оставаться аморфной. Однако при давлении 30 ГПа этот температурный интервал, по-видимому, оказался весьма мал, чтобы можно было наблюдать такой процесс при варьировании температуры в пределах 20-40 градусов.

Качественный анализ интенсивностей показывает, что интенсивности линий аморфной фазы близки к интенсивностям линий образовавшихся конечных фаз. Но интенсивности двух самых сильных линий гексагональной фазы, хотя по положению близки к положению пиков аморфной фазы, не совпадают с их интенсивностями. Из этого можно сделать вывод, что ближний порядок аморфной фазы отличается от структурного мотива гексагональной фазы. Распад Cu_2O в данном случае происходит в аморфную фазу близкую, с точки зрения ближнего порядка, по структурным мотивам, к конечным продуктам распада: CuO и Cu .

6.5. Обсуждение результатов.

Суммируя вышеприведенные наши экспериментальные результаты и данные работ [200-202] по воздействию давления при различных

температурах на Cu_2O , можно предположить следующую фазовую P - T -диаграмму, которая представлена на Рис.6.12 [203].

При относительно небольших давлениях ~ 1 -2 ГПа при комнатной температуре исходная кубическая фаза I переходит в тетрагональную фазу Ia. Впервые на возможность структурных изменений в Cu_2O в этой области давлений было указано в работе Kolliomaki и др. [200], однако Werner и др. [202] поставили под сомнение этот факт. Наши исследования однозначно свидетельствует, что фазовый переход $I \rightarrow \text{Ia}$ действительно имеет место и сопровождается небольшими структурными искажениями. Давления больше 10-12 ГПа приводят к стабилизации гексагональной фазы II, а больше 18-22 ГПа к возникновению другой, более плотной гексагональной фазы III.

Термобарические обработки Cu_2O вблизи кривой распада при $P \leq 10$ ГПа

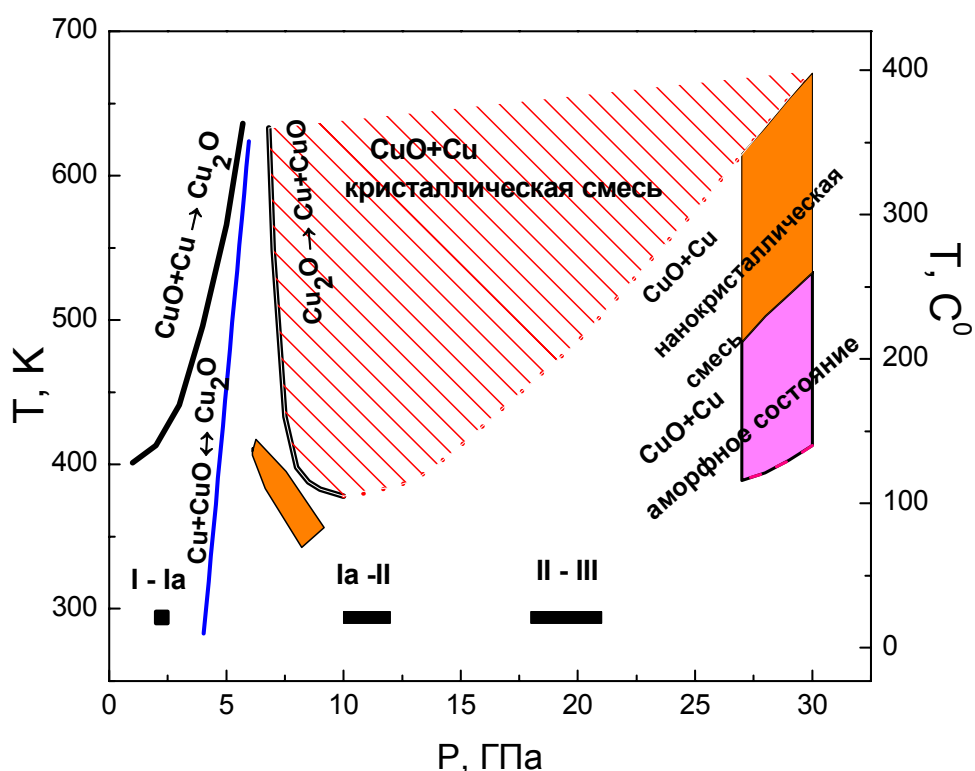


Рисунок 6.12. Фазовая P - T диаграмма соединения Cu_2O в области его стабильных и метастабильных состояний, а также в области распада и предраспада.

показали, что имеется весьма большая P - T -область, где это соединение

переходит в нанокристаллическое состояние. Отметим, что при давлениях выше линии равновесия $\text{Cu}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CuO} + \text{Cu}$ ($\sim 4\text{-}5\text{ ГПа}$) соединение Cu_2O становится термодинамически метастабильным по отношению к процессу распада $\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{CuO} + \text{Cu}$, однако в силу замедленной кинетики распад не идет при комнатной температуре. Вместо распада в области метастабильности наблюдается ряд полиморфных превращений с уменьшением объема. В результате термодинамический стимул к распаду, который обусловлен членом $P\Delta V$ в термодинамическом потенциале, понижается, и соединение Cu_2O существует в широком барическом интервале. При нагреве Cu_2O в области умеренных давлений при $P \leq 10\text{ ГПа}$ [203,210,211] кинетика химического распада и диффузионная подвижность продуктов распада (CuO и Cu) весьма высокая, так что сразу образуются кристаллические фазы CuO и Cu . При высоких давлениях $\sim 30\text{ ГПа}$ распад начинается примерно при тех же температурах, что и при давлениях $7\text{-}10\text{ ГПа}$, однако диффузионная подвижность CuO и Cu компонент существенно ниже, чем в области умеренных давлений. В результате при температурах $140\text{-}220\text{ C}$ процесс распада ограничивается только потерей ближнего химического порядка в пределах одной-двух координационных сфер, что и приводит к аморфному состоянию. При дальнейшем нагревании подвижность атомов возрастает и идет процесс образования и роста зародышей кристаллических фаз CuO и Cu . Вначале образуются нанокристаллы с размером зерен порядка 7 нм , а при высоких температурах $T \geq 400\text{ C}$ происходит образование кристаллитов макроскопического ($\sim 0.1\text{-}1\text{ мкм}$) размера. Интересно отметить, что полуширина рефлексов в области существования нанокристаллического состояния при $T = 260\text{-}350\text{ C}$ слабо меняется с температурой. Таким образом, и аморфное состояние, и нанокристаллическое имеют достаточно широкие температурные интервалы кинетической устойчивости.

Возможность аморфизации вследствие химического распада была нами впервые экспериментально показана на примере Cu_2O . Впоследствии этот механизм аморфизации был обнаружен для соединений $\text{Zr}(\text{WO}_4)_2$ [211],

$\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$ [212], Na_3ONNO_3 [213], $\text{Hf}(\text{WO}_4)_2$ [214] и недавно для SiH_4 [215]. В последнем случае была проведена уникальная работа по исследованию SiH_4 в области мегабарных давлений. Надо заметить, что доказательства механизма аморфизации вследствие химического распада являются весьма трудоемкими. Это прежде всего связано с тем, что продукты распада могут иметь иную неизвестную структуру, чем при нормальных условиях, что существенно затрудняет рентгенофазовый анализ. В этом смысле можно сказать, что нам повезло с выбором Cu_2O , так как структура его продуктов распада (CuO и Cu) стабильна вплоть до давлений $P \geq 47$ ГПа и температур $T \leq 1073$ К (700°C) [207,208].

6.6. Выводы к Главе 6.

Показано, что в Cu_2O небольшие давления $\sim 1\text{-}2$ ГПа стабилизируют новую фазу высокого давления I_a , которая образуется вследствие тетрагональных искажений исходной кубической структуры. Определены структурные параметры этой фазы.

Подтвержден факт распада Cu_2O при давлениях выше линии равновесия реакции $\text{Cu}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CuO} + \text{Cu}$ ($P \approx 4\text{-}5$ ГПа) и температурах $T > 100^\circ\text{C}$. Методом термобарической обработки показано, что вблизи кинетической кривой распада имеется широкая область в P - T -плоскости, где соединение Cu_2O становится нанокристаллическим.

На основе проведенных структурных исследований было установлено, что при нагреве Cu_2O до температуры $\sim 140^\circ\text{C}$ при давлении 30 ГПа это соединение переходит в аморфное состояние, устойчивое вплоть до $\sim 260^\circ\text{C}$. При дальнейшем повышении температуры вначале наблюдается нанокристаллизация с последующей полной кристаллизацией образца в двухфазную смесь Cu и CuO . Данные исследования являются первым экспериментальным доказательством возможности твердофазной аморфизации при высоком давлении вследствие деструкции вещества.

Глава 7.

Фазовые переходы и аморфизация редкоземельных молибдатов при высоком давлении. Эффект памяти стекла.

7.1. Введение.

В настоящее время наряду с продолжающимися исследованиями фазовых переходов кристалл-кристалл большое внимание уделяется изучению твердофазной аморфизации под давлением. Сотни различных веществ со всевозможными видами атомной связи были получены в аморфном состоянии путем обработки давлением. Их список включает в себя элементы (Ge, Si, C, и др.), соединения различных типов (H_2O , SiO_2 , SnI_4 , LiKSO_4 , и др.), сплавы (Cd-Sb, Zn-Sb, Al-Ge, и др.), и этот список быстро удлиняется [34,35,216]. Удивительно разнообразие объектов, условий и особенностей самих явлений твердотельной барической аморфизации. В одних веществах аморфизация – процесс необратимый: аморфное состояние сохраняется вплоть до атмосферного давления, в других – превращение кристалл- аморф протекает обратимо, в третьих – обратимость или необратимость и даже само наличие аморфизации зависит от условий эксперимента. Так в GeO_2 и в Cs_2HgCl_4 аморфизация не наблюдается в гидростатических условиях в том же интервале давлений, где она протекает в квазигидростатике [34].

Различаются и термодинамические стимулы аморфизации: это или заторможенное полиморфное превращение (как в случае льда см. Главу 5), или замороженный распад на различные химические компоненты (как в случае закиси меди (см. Главу 6).

Однако, несмотря на активные исследования в этом направлении, многие особенности аморфизации, индуцированные давлением, остаются

невьясненными. Например, неясна связь между термобарическими стимулами, механизмом разрушения кристаллической решётки и структурой возникающего аморфного состояния. Поэтому представлял интерес провести систематическое исследование роли исходного состояния (моно-, поликристалла), негидростатических компонент давления (деформации) и температуры на переходы кристалл→аморф и аморф→кристалл на группе веществ, близких по кристаллической структуре и физическим свойствам.

В качестве удобных объектов таких исследований являются редкоземельные молибдаты с общей формулой $R_2(\text{MoO}_4)_3$, где $R = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$, образующие изоструктурный ряд при атмосферном давлении. Все указанные выше молибдаты кристаллизуются при $1110 \leq T \leq 1180^\circ\text{C}$ (в зависимости от иона R) в β -фазу с тетрагональной решёткой (пр.гр. $P-42_1m$). Ниже $800-900^\circ\text{C}$ термодинамически стабильной является α -фаза с моноклинной структурой (пр.гр. $C2/c$). Но вследствие низкой диффузионной подвижности металлических ионов и большого объёмного эффекта (α -фаза на $\sim 20\%$ плотнее β -фазы) кинетика перехода в стабильное фазовое состояние при охлаждении заторможена. Поэтому при охлаждении β фазы даже с невысокими скоростями эта фаза легко переохлаждается. В области метастабильности β фазы при температурах $418 \div 508 \text{ K}$ наблюдается подгрупповой переход в орторомбическую β' фазу (пр.гр. $Pba2$), сопровождаемый слабыми структурными изменениями [217].

Впервые аморфизация в этом классе веществ была обнаружена в кристалле $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$. Брикнер (Brigner) [218], исходя из предположения, что высокое давление должно способствовать превращению менее плотной метастабильной β' фазы в более плотную стабильную α -фазу, осуществил барическую обработку молибдата гадолиния до давлений $6,5 \text{ ГПа}$ при температурах $T \leq 673 \text{ K}$ (400°C) [218]. Однако полученные им результаты свидетельствовали, что термобарическая обработка поликристаллического образца $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ при $P \approx 6,5 \text{ ГПа}$ и $T \leq 673 \text{ K}$ приводила не к полиморфному

фазовому переходу, а к образованию аморфного состояния, названного π -фазой, которое сохранялось при разгрузке. Плотность π -фазы составила 5.187 г/см^3 , что является промежуточным значением между плотностями β' (4.555 г/см^3) и α (5.647 г/см^3) фаз.

Работа Брикенера по аморфизации $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ долгое время оставалась единственной по фазовым превращениям под давлением в этом классе веществ. В 90-е годы практически одновременно нашей группой и группой известного специалиста в физике высоких давлений Джаяраман (A. Jayaraman) были продолжены исследования как кристалла $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$, так и ряда других изоструктурных ему кристаллов семейства редкоземельных молибдатов.

Джаяраман и др. [219], используя метод неупругого рассеяния света (Рамановское рассеяние) и рентгеновскую дифракцию, провели исследования в алмазных наковальнях по воздействию давления при комнатной температуре на фазовые переходы в кристалле $\text{Tb}_2(\text{MoO}_4)_3$. Они нашли, что процессу аморфизации в этом кристалле предшествует полиморфный переход в новую фазу высокого давления при $P \approx 2.3 \text{ ГПа}$ (в литературе эта фаза обозначается как *HPP*- или δ -фаза). При давлениях больших $\sim 6.2 \text{ ГПа}$ все узкие линии рамановского спектра исчезали и оставались три широких полосы, соответствующие внутренним колебательным модам MoO_4 тетраэдра (Рис.7.1а). При сбросе давления до 1 атм спектральная картина практически не менялась. На основе этих данных авторы сделали вывод, что кристалл $\text{Tb}_2(\text{MoO}_4)_3$ при $P \approx 6.2 \text{ ГПа}$ переходит в аморфное состояние, которое сохраняется при сбросе давления.

Наряду со спектроскопическими исследованиями, Джаяраман и др. провели рентгеноструктурные исследования кристалла $\text{Tb}_2(\text{MoO}_4)_3$ при различных давлениях. Полученные ими рентгеновские спектры, измеренные энерго-дисперсионным методом, оказались весьма плохого качества из-за люминесцентных вкладов от ионов Tb и Au (датчик давления) (Рис.7.1б), что

не позволило авторам даже определить параметры решетки фазы высокого давления. Однако факт аморфизации кристалла $Tb_2(MoO_4)_3$ эти исследования также подтверждали.

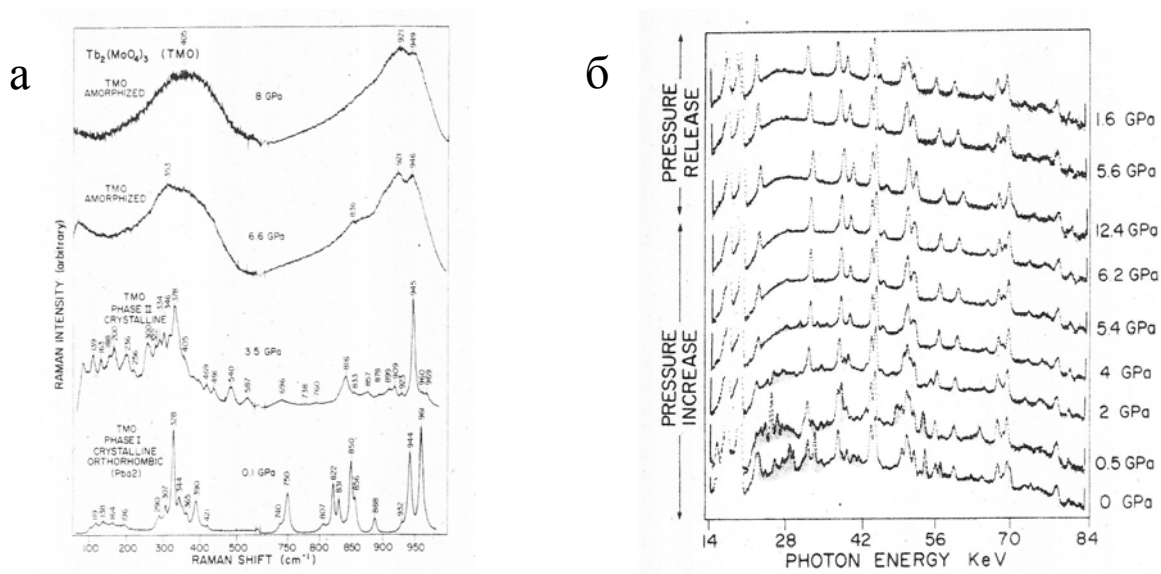


Рисунок 7.1. Рамановские спектры (а) и дифрактограммы (б) $Tb_2(MoO_4)_3$ при различных давлениях в области аморфизации этого соединения согласно данным работы [219]. Заштрихованные пики на рисунке 7.1(б) в диапазоне 22-35 КэВ соответствуют дифракции от образца $Tb_2(MoO_4)_3$, остальные-люминесценции ионов Tb и Au (датчик давления).

Практически одновременно со статьей по молибдату тербия этими же авторами были опубликованы результаты спектроскопических и рентгеновских исследований фазовых превращений при высоких давлениях в кристалле $Gd_2(MoO_4)_3$ [220]. Качественно эти результаты оказались идентичны тем, что эти авторы нашли при исследовании молибдата тербия, хотя количественно давления переходов несколько отличались. На основе исследований кристаллов $Gd_2(MoO_4)_3$ и $Tb_2(MoO_4)_3$ Джаяраман и др., вслед за Бриксером, сделали вывод о том, что аморфизация в этой группе соединений связана с кинетически затрудненным полиморфным переходом $\beta(\beta')' \rightarrow \alpha$. Исходя из этого вывода, они предположили, что α фаза не будет переходить в аморфное состояние при воздействии на нее высокого давления.

Для проверки этого предположения Джаяраман и др. провели исследования по влиянию давления на фазовые переходы в кристаллах $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Tb}_2(\text{MoO}_4)_3$, находящихся при нормальных условиях в α фазе [221]. Образцы молибдата неодима были исходно синтезированы в α фазе, а для получения α -фазы молибдата тербия авторы вначале переводили образец в аморфное состояние, прикладывая давление выше 6.2 ГПа к β' фазе, а затем нагревали аморфный образец до 700°C , где он переходил в α -фазу. Вопреки сделанным ранее предположениям, оба образца становились аморфными при воздействии на них давления свыше 13 ГПа (для α фазы $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$) и свыше 18 ГПа (для α фазы $\text{Tb}_2(\text{MoO}_4)_3$) [221]. Эти неожиданные результаты плохо объяснялись в рамках модели о кинетически заторможенном $\beta(\beta)' \rightarrow \alpha$ переходе, поэтому Джаяраман и др. предложили другой сценарий аморфизации в редкоземельных молибдатах. Согласно их модели, переход в аморфное состояние связан с ориентационным и позиционным разупорядочением MoO_4 тетраэдров. При этом происходит частичное изменение кислородной координации атомов молибдена с четырех до пяти. Подобный механизм аморфизации был впоследствии подтвержден при компьютерном моделировании в работах [222-224]. Эти результаты, наряду с другими, будут подробно обсуждаться в конце данной Главы.

7.2. Аморфизация поликристаллических образцов семейства редкоземельных молибдатов при барической обработке и термическая область стабильности аморфного состояния.

Для выяснения особенностей аморфизации других изоструктурных кристаллов семейства редкоземельных молибдатов нами были проведены исследования по влиянию давления на структурное состояние соединений $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Tb}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Sm}_2(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{TbGd}(\text{MoO}_4)_3$ [199]. Исследования

проводили методами термобарической обработки и "in situ" в алмазных наковальнях.

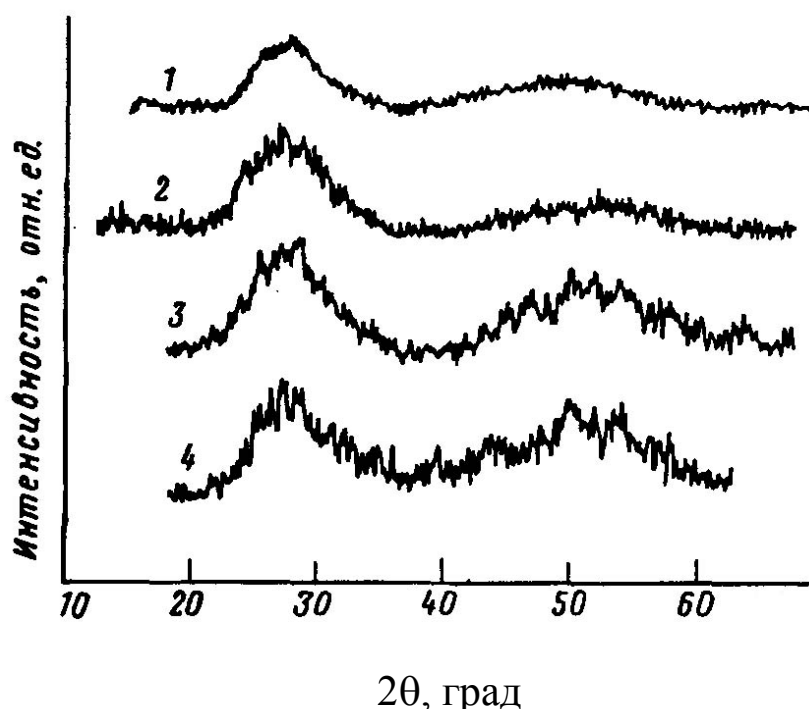


Рисунок 7.2. Дифрактограммы аморфных модификаций редкоземельных молибдатов: 1– $\text{Sm}_2(\text{MoO}_4)_3$, 2– $\text{Tb}_2(\text{MoO}_4)_3$, 3– $\text{TbGd}(\text{MoO}_4)_3$, 4– $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$.

Барическую обработку образцов осуществляли в камере высокого давления типа "тороид" при давлениях до 9 ГПа и комнатной температуре. Время выдержки в этих условиях варьировалось от 2 часов до 7 суток. На Рис.7.2 представлены дифрактограммы соединений $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Tb}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Sm}_2(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{TbGd}(\text{MoO}_4)_3$ после барических обработок при $P=7$ ГПа. На всех рентгенограммах наблюдаются два широких пика, свидетельствующих об аморфизации этих соединений. Положения максимумов этих пиков совпадают (в пределах экспериментальной точности) для всех исследованных соединений и составляют 0.323 ± 0.002 нм для первого максимума и 0.180 ± 0.001 нм для второго. При аморфизации наблюдается изменение цвета образцов $\text{Tb}_2(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{TbGd}(\text{MoO}_4)_3$ с бесцветного на желтый и бледно-желтый, соответственно, у соединения $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ с

бесцветного на серый, а у $\text{Sm}_2(\text{MoO}_4)_3$ изменения цвета не происходит, и эти образцы в кристаллическом и аморфном состояниях имели желтый цвет.

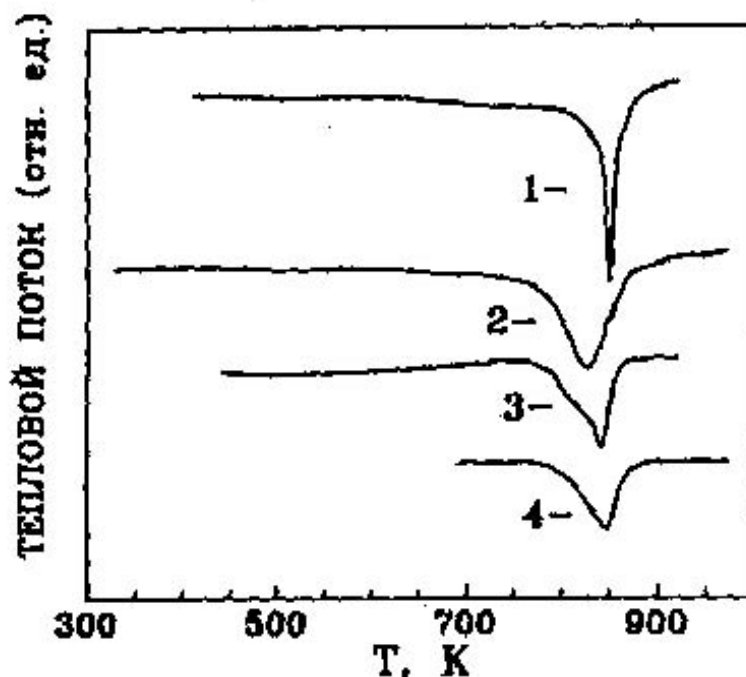


Рисунок 7.3. Калориметрические зависимости процесса кристаллизации: 1– $\text{Sm}_2(\text{MoO}_4)_3$, 2– $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$, 3– $\text{Tb}_2(\text{MoO}_4)_3$, 4– $\text{TbGd}(\text{MoO}_4)_3$.

При нагреве аморфной фазы на калориметрических зависимостях наблюдается значительное тепловыделение с началом при температуре 510–560⁰С (в зависимости от редкоземельного катиона) (Рис.7.3), обусловленное кристаллизацией образцов. Значение теплот кристаллизации составляют 30.6, 28.3, 21.2 и 19.8 кДж/моль для $\text{Sm}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{TbGd}(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Tb}_2(\text{MoO}_4)_3$ соответственно. При последующих циклах нагрева высокотемпературный экзотермический пик на калориметрических зависимостях отсутствует, однако появляется пик, соответствующий сегнетоэлектрическому переходу $\beta' \rightarrow \beta$. Если по величине известного из литературы [225] теплового эффекта $\beta' \rightarrow \beta$ перехода вычислить массу превращающейся β' -фазы, то она составит ~50-60% от массы образца, заложенного в калориметр, что указывает на многофазность образца после перехода из аморфного состояния в кристаллическое. Действительно, на

рентгенограммах исходно аморфных $\text{Re}_2(\text{MoO}_4)_3$ образцов после их первого нагрева до температур $\sim 700^\circ\text{C}$ (970 K) идентифицируются линии, относящиеся к α и β' фазам, а также дополнительные линии, которые могут быть приписаны их окислам Re_2O_3 и MoO_3 . Отметим, что нагрев производился до температур, меньших, чем температура полиморфного превращения $\alpha \rightarrow \beta$, равная $\sim 880^\circ\text{C}$ [217]. Следовательно, β фаза образовалась из аморфного состояния в области ее метастабильности. Этот процесс будет детально рассмотрен в п.7.4.

7.3. Спектры возбуждения люминесценции и спектры люминесценции аморфной и кристаллических фаз молибдата европия.

Для выяснения особенностей фазовых превращений при нагреве аморфной фазы нами были исследованы спектры люминесценции и спектры возбуждения люминесценции как аморфного, так и различных кристаллических состояний. Следует заметить, что редкоземельные элементы являются весьма эффективными в качестве структурно-чувствительных меток, так как свечение R^{3+} катионов обусловлено переходами внутри $4f^N$ электронной конфигурации. Данные электронные переходы в значительной степени заэкранированы внешними замкнутыми $5s^2$ и $5p^6$ электронными оболочками, что обуславливает малую ширину линий в спектрах люминесценции. Энергия взаимодействия $4f$ электронов с кристаллическим полем значительно больше, чем ширина электронных переходов между $4f^N$ состояниями, что приводит к существенным изменениям спектральных характеристик Re^{3+} - ионов при изменении локальной симметрии образца [226-228]. Поэтому можно было ожидать кардинальных изменений в спектрах люминесценции и возбуждения люминесценции при структурных перестройках аморф-кристалл. В качестве объекта исследования был выбран молибдат европия ($\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$), свечение которого обусловлено электронными переходами в ионе европия и находится

в красной области видимого света. Так как $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ не исследовался вместе с другими молибдатами (см. предыдущий параграф), то вначале нами были отработаны барические режимы аморфизации этого соединения и проведена структурная аттестация аморфного состояния.

Аморфную фазу получали барической обработкой при комнатной температуре поликристаллического образца $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$, исходно находящегося в β' фазе (Рис.7.4). Давление обработки составило ~ 9 ГПа, время выдержки 3-5 часов. Для выяснения фазового состава полученный компактный образец исследовался рентгенографически и методом электронной спектроскопии. Найдено, что после барической обработки вместо узких рефлексов, соответствующих β' фазе, на дифрактограмме появляются два широких гало, аналогичных тем, что нами наблюдались для других соединений семейства $\text{Re}_2(\text{MoO}_4)_3$ при их переходе в аморфное состояние (Рис.7.2). Отметим сложный характер максимума первого гало, которое, как оказалось позднее, связано с небольшим количеством нанокристаллических включений фазы высокого давления, ответственных за

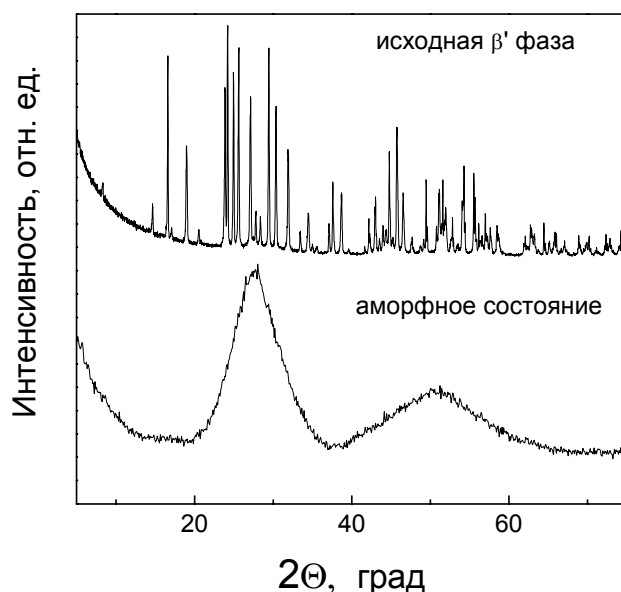


Рисунок 7.4. Дифрактограммы исходной кристаллической β' -фазы $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ и аморфной фазы, полученной воздействием высокого давления.

«эффект памяти стекла» (см. параграф 7.9).

Светлопольное изображение аморфной фазы, полученное в электронном микроскопе, показано на Рис.7.5. На представленной микрофотографии и электронной дифракции от этого участка видна только аморфная компонента без каких-либо кристаллических включений. Однако сканирование по всему образцу показало, что наряду с аморфным

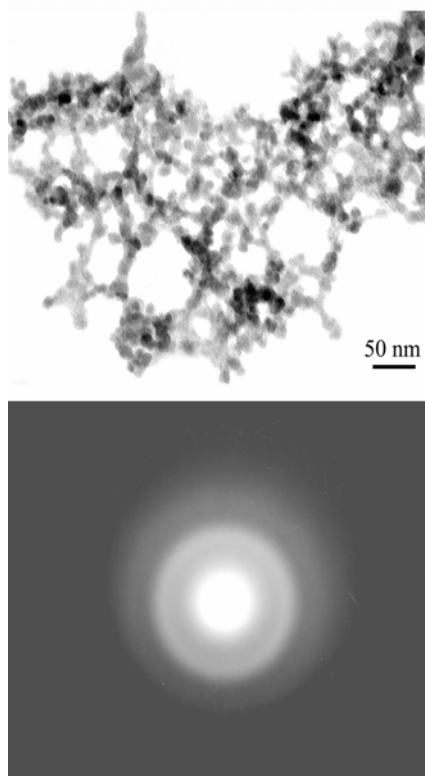


Рисунок 7.5. Светлопольное изображение в электронном микроскопе аморфной фазы $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$. На нижнем рисунке показана электроннограмма одного из участков исследуемого образца.

состоянием имеются нанокристаллические частицы, доля которых мала. Этот факт хорошо коррелирует с рентгеновскими данными (Рис.7.4.). Оценки показывают, что доля таких включений не превышает 5-7% и, следовательно, их вклад в исследуемые спектральные характеристики незначителен.

Спектры возбуждения люминесценции (СВЛ) и люминесценции исходной кристаллической β' фазы и аморфной фазы приведены на Рисунках 7.6 и 7.7. Спектры возбуждения основных полос ($\lambda_{\text{max}} = 614.3$ и 616.4 нм)

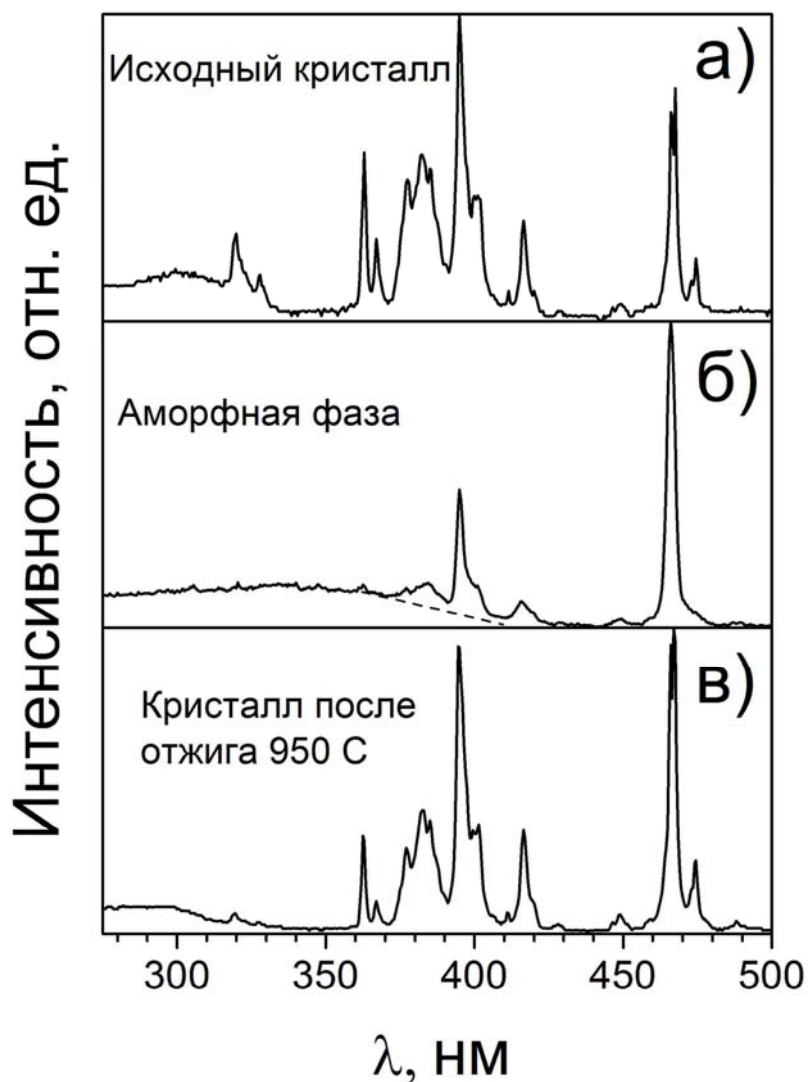


Рисунок 7.6. Спектры возбуждения люминесценции различных фазовых состояний $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$. а)- исходная β' -фаза, б)- аморфная фаза, в)- кристалл после отжига при 950°C .

люминесценции β' фазы $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ можно представить в виде суперпозиции двух спектральных кривых (Рис.7.6а) [229-231]:

1)–спектра, соответствующего резонансному возбуждению ионов европия (Eu^{3+}). Этот спектр состоит из ряда узких линий, среди которых наиболее интенсивными являются полосы с $\lambda_{\text{max}} = 320, 363.7, 366.7, 377.1, 382.5, 395, 416.5, 465, 467.5$ и 475 нм;

2)–нерезонансного возбуждения свечения (Eu^{3+}) –спектральной зависимости возбуждения внутрицентрового свечения Eu^{3+} в результате рождения при освещении образца электронно – дырочных пар и последующей рекомбинации их на Eu^{3+} .

При переходе в аморфное состояние наблюдается значительное изменение спектра возбуждения люминесценции соединения $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ (Рис.7.6б). Главные отличия СВЛ аморфной фазы от СВЛ кристаллической заключаются в отсутствии провала в области длин волн 330 - 360 нм и исчезновении ряда резонансных пиков. Как видно из рисунка 7.6(а,б), в аморфных ЕМО свечение эффективно возбуждается при энергиях меньших ширины запрещенной зоны кристалла. Причем нерезонансная составляющая спектра возбуждения аморфного молибдата европия существенно сдвигается в область меньших энергий по сравнению с кристаллическим образцом, и ее длинноволновый край находится при $\lambda \sim 410\text{нм}$ (пунктир на Рис.7.6(б)).

После отжига аморфного молибдата европия при температуре 950°C в течение 7 часов образец, согласно данным рентгеноструктурного анализа, вновь переходит в кристаллическое состояние. На дифрактограммах появляются узкие линии, свидетельствующие об обратном переходе в β' фазу. Спектр возбуждения люминесценции отожденного образца практически полностью совпадает со СВЛ исходного образца (Рис.7.6(в)). Длинноволновый край нерезонансного возбуждения свечения Eu^{3+} вновь сдвигается в область больших энергий к длинам волн $\sim 330\text{ нм}$ (спектр 2). В спектре 1 появляются все резонансные линии, восстанавливается тонкая структура полос, а положение всех полос спектра возбуждения люминесценции отожденного образца в пределах экспериментальной ошибки совпадает с положением аналогичных полос СВЛ исходного кристаллического образца.

Спектр люминесценции β' фазы молибдата европия при возбуждении светом с $\lambda_{\text{max}}=395\text{ нм}$ соответствует одной из самых интенсивных полос в спектре возбуждения люминесценции и содержит в исследованной нами

спектральной области 605-630 нм 7 полос, наиболее интенсивными из которых являются полосы с $\lambda_{\max}=612.2$, 614.3 и 616.5 нм (Рис.7.7(а)). При переходе в аморфное состояние спектр люминесценции, так же как и СВЛ, кардинально изменяется. Вместо 7 линий появляется одна широкая полоса с

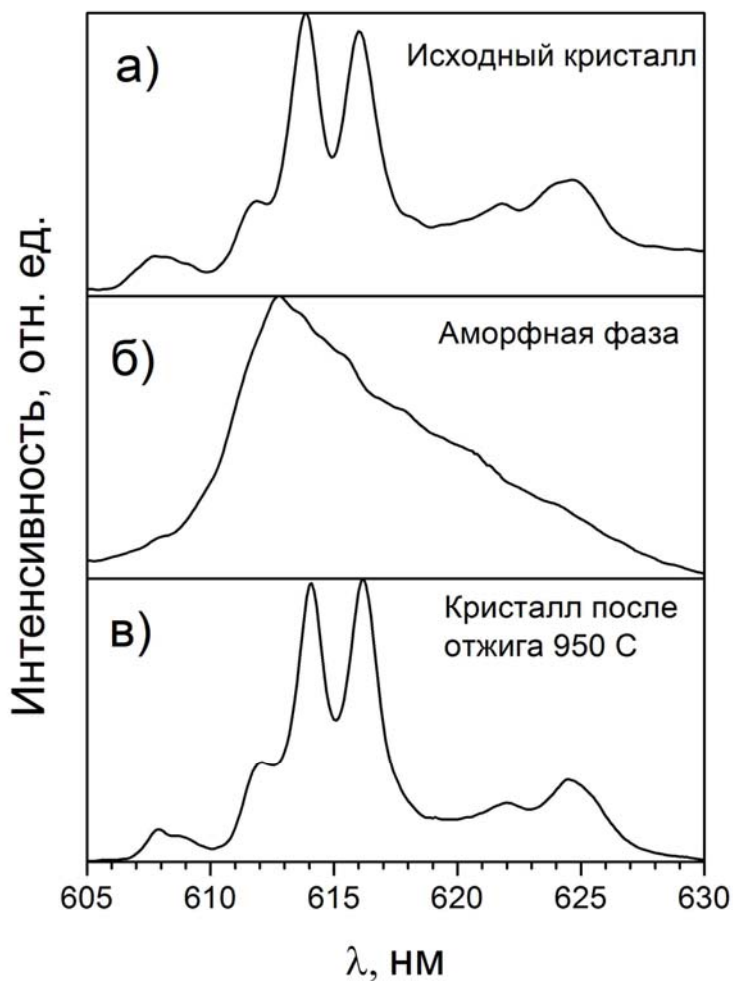


Рисунок 7.7. Спектры люминесценции различных фазовых состояний $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$. а)- исходная β' -фаза, б)- аморфная фаза, в)- кристалл после отжига при 950°C .

максимумом при 613.5 нм. При обратном переводе образца из аморфного в кристаллическое состояние путем отжига при 950°C в течение 7 часов происходит восстановление всех 7 линий в спектре люминесценции, причем

их положения с точностью до ошибки эксперимента совпадают с исходным СЛ кристаллического ЕМО (Рис.7.7(в)).

Свечение редкоземельных ионов можно стимулировать как светом с энергией, соответствующей резонансному возбуждению Eu^{3+} - центров, в области энергий, меньших красной границы фундаментального поглощения (E_k) образца, так и фотонами с энергией большей ширины оптической щели (E_k), когда рождаются электронно – дырочные пары, которые, рекомбинируя на редкоземельных ионах, вызывают внутрицентровую люминесценцию Eu^{3+} - ионов. При этом свет с энергией $E > E_k$ поглощается приповерхностными слоями, а фотоны с $E < E_k$ проникают вглубь образца. С другой стороны, проведенные нами спектроскопические исследования свидетельствуют, что красная граница оптического поглощения аморфной фазы, β' фазы и α фазы существенно различаются (~395 нм, 312 нм и 350 нм, соответственно). Очевидно, что при таких различиях в величине границы оптического поглощения можно, меняя длину волны возбуждающего света, следить по спектрам люминесценции за изменением ближнего порядка как на поверхности, так и в объеме образца. Эта методика была нами применена для детального исследования фазовых превращений аморфного образца $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ при его отогреве при атмосферном давлении.

7.4. Структурные превращения при отжиге аморфного молибдата европия.

Исследования проводились на аморфных образцах $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$, подвергнутых ступенчатому отжигу на воздухе в интервале температур 450 – 950⁰С. Вначале образец выдерживался в течение 6 часов при $T = 450^0\text{C}$ и затем охлаждался до комнатной температуры. После этого производились спектральные и рентгеноструктурные исследования отожженного образца. Затем этот же образец выдерживался при $T = 500^0\text{C}$ 6 часов, снова охлаждался

для проведения экспериментов и так далее. Исходя из значений границы оптического поглощения, при возбуждении образца светом с длиной волны меньше 312 нм, это излучение будет поглощается приповерхностным слоем всех модификаций $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ и в спектре люминесценции должны проявляться спектральные полосы аморфной и обеих кристаллических фаз $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$. При возбуждении образца с длинами волн от 312 до 350 нм в поглощении участвуют α фаза и аморфная фаза, поэтому в спектре люминесценции должны проявляться полосы только этих модификаций. При возбуждении образца в одной из резонансных полос (395, 466 нм), для которых образец $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ является прозрачным независимо от его структурного состояния, будет возбуждаться весь объем и наблюдается свечение всех фаз. Таким образом, возбуждая образец светом с $\lambda = 275, 330, 395$ нм, можно исследовать процесс зарождения одной структурной модификации внутри другой при отжиге аморфной фазы $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$.

На Рис.7.8 представлены спектры люминесценции β' фазы, аморфного образца и образцов, полученных после ступенчатого отжига аморфной фазы молибдата европия. Как видно из рисунка, после отжига аморфного образца при температурах 550, 700 и 900⁰С спектры люминесценции практически не зависят от длины волны возбуждающего света. Этот факт указывает на фазовую гомогенность образца как на поверхности, так и в объеме. Причем после отжига при температурах 550 и 900⁰С спектр люминесценции этих образцов совпадает со спектром люминесценции исходной β' фазы. Рентгеноструктурные исследования подтверждают, что после таких отжигов образец находится в β' фазе. Отжиг аморфного образца при 700⁰С приводит к существенному изменению спектра люминесценции образца по сравнению с аморфной фазой и β' фазой. Рентгеноструктурный анализ свидетельствует, что в этом случае образец перешел в α фазу.

Следует отметить, что ближний порядок при отжиге в 500⁰С, соответствующий β' - фазе, возникает одновременно как на поверхности, так и в объеме образца, о чем свидетельствует совпадение спектров

люминесценции при возбуждении светом с $\lambda_{\max} = 275, 395$ нм. Однако при возбуждении свечения светом с $\lambda_{\max} = 330$ нм в объеме образца проявляется α фаза. В некоторых образцах на поверхности и в объеме ближайшее окружение одной части ионов Eu^{3+} имеет структуру, соответствующую β' - фазе, другой – α фазе. Отметим также, что фиксируемая при комнатной температуре рентгеновскими методами и методами оптической спектроскопии β' фаза при отжигах выше 173°C [217] соответствует переходу образца в β фазу.

Исходя из спектральных и рентгеноструктурных данных, можно

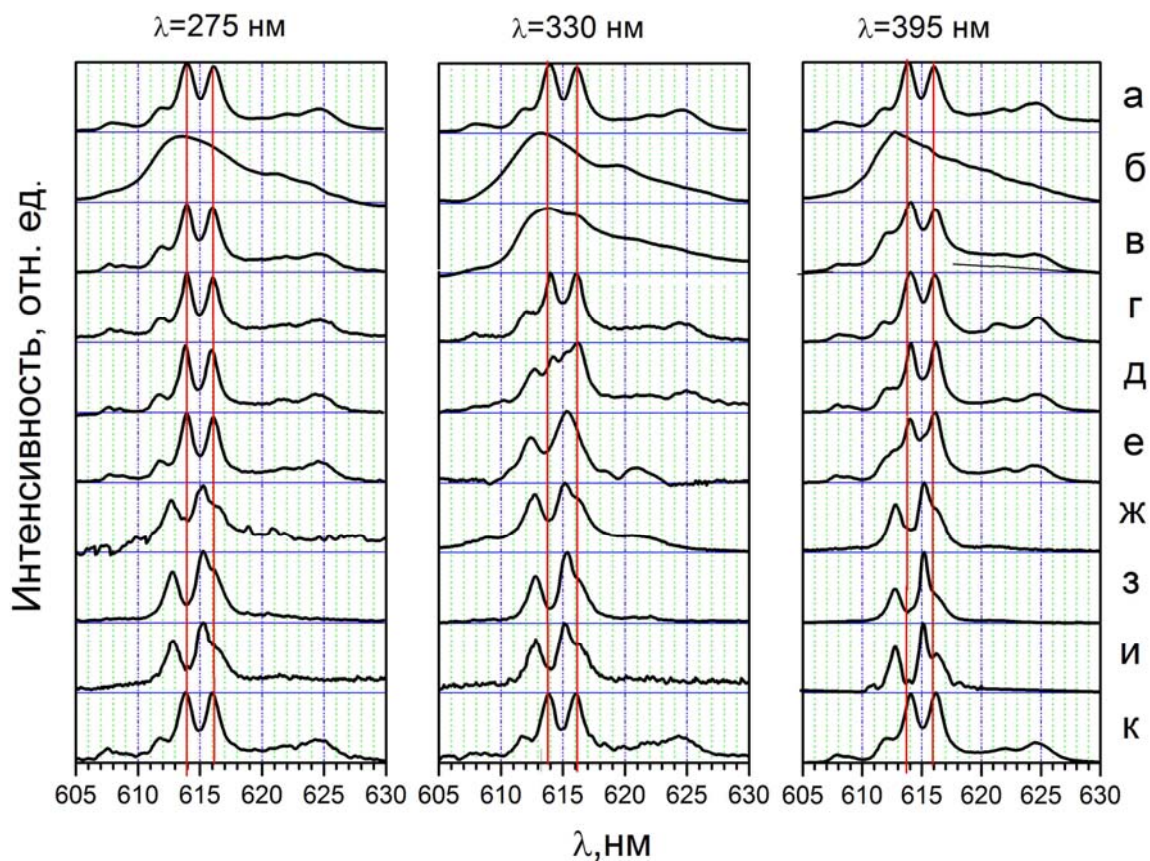


Рисунок 7.8. Спектры люминесценции исходной β' фазы (а), аморфной фазы (б) и образцов, полученных в процессе отжига аморфного состояния, при различных температурах: в)- 500°C , г)- 550°C , д)- 600°C , е)- 650°C , ж)- 700°C , з)- 750°C , и)- 850°C , к)- 950°C . Вверху указаны длины волн возбуждения света.

заключить, что последовательность образования кристаллических фаз молибдата европия при отжиге аморфного состояния имеет вид:

аморфное состояние $\rightarrow (550^{\circ}\text{C})$ β фаза (метастабильная при $T < 881^{\circ}\text{C}$) $\rightarrow (700^{\circ}\text{C})$ α фаза (термодинамически стабильная при $T < 881^{\circ}\text{C}$) $\rightarrow (\sim 881^{\circ}\text{C})$ β фаза.

Таким образом, в процессе отжига метастабильная аморфная модификация вначале переходит в метастабильную кристаллическую β фазу (при комнатной температуре β' фаза) и только при более высокой температуре отжига в стабильную α -фазу. Подобная последовательность превращений хорошо соответствует правилу Онзагера: *при своем движении из метастабильного состояния в стабильное система может проходить через все промежуточные метастабильные фазы.*

7.5. Сравнительные исследования низкотемпературной теплоемкости аморфного и кристаллического молибдата европия.

Одной из универсальных особенностей проявления беспорядка в конденсированных средах является низкотемпературное поведение стекол [232-235]. Так, при $T \leq 30 \div 50$ К температурная зависимость теплоемкости и ряд других свойств различных диэлектрических стекол (например: теплопроводность, скорость звука и др.) существенно отличается от известных для кристаллических твердых тел и в этом смысле является аномальной. Это различие носит как количественный характер (теплоемкость стекол при этих температурах в несколько раз выше теплоемкости своих кристаллических аналогов), так и качественный. Функциональная зависимость теплоемкости для стекол совершенно иная, чем для диэлектрического кристалла, которая при низких температурах описывается законом Дебая. Более того, характер температурной зависимости теплоемкости слабо чувствителен к химическому составу, наличию примесей

и предыстории стекла, что и позволяет говорить об универсальности их низкотемпературных свойств.

Аномальные низкотемпературные свойства неупорядоченных материалов были обнаружены и экспериментально исследованы в основном на классических стеклах, получаемых закалкой из расплава. При таком способе получения материал наследует основные элементы неупорядоченности атомарной структуры жидкости, проявляющиеся в универсальных низкотемпературных аномалиях.

Несмотря на довольно большое число работ, посвященных твердофазной аморфизации при воздействии высокого давления, изучение физических свойств получаемых аморфных состояний было сконцентрировано в основном на исследовании их транспортных характеристик [34,35,216]. В литературе отсутствуют данные о низкотемпературных теплофизических свойствах таких аморфных фаз, что не позволяет проводить сравнение с аналогичными свойствами канонических стекол. В этой связи возникал естественный вопрос: в какой степени образцы, получаемые методом твердофазной аморфизации под давлением, по своим физическим свойствам идентичны классическим стеклам, получаемым закалкой из жидкой фазы?

Для выяснения этого вопроса нами было проведено измерение низкотемпературной теплоемкости кристаллического и аморфного (полученного под давлением) соединения $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$. Выбор именно молибдата европия был обусловлен отсутствием у трехвалентного ион Eu магнитного момента. Это существенно облегчает анализ поведения теплоемкости при низких температурах, так как в этом случае не нужно учитывать магнитного вклада, и возможные различия между упорядоченным (кристаллическим) и неупорядоченным (аморфным) состояниями будут целиком связаны с различием в колебательных спектрах (электронный вклад отсутствует, т.к. этот материал диэлектрик).

Измерения теплоемкости были выполнены на калориметре релаксационного типа в температурном интервале 4.5–30 К. Описание использованного нами калориметрического метода измерений даны в работе [236].

На Рис.7.9 представлены температурные зависимости C_{total}/T^3 . Экспериментально измеренная теплоемкость (C_{total}) кристаллического и аморфного образцов $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ показана на вставке Рис.7.9. Измеренная теплоемкость кристалла (кривая 1) при температурах $T \leq 7.5$ К описывается кубической зависимостью дебаевского типа $C = C_0 \times T^3$, где $C_0 \approx 1.06 \times 10^{-6}$ J/gr \times K⁴ и, следовательно, температура Дебая равна $\theta_D \approx 126$ К.

Температурная зависимость C_{total}/T^3 для аморфного материала (кривая

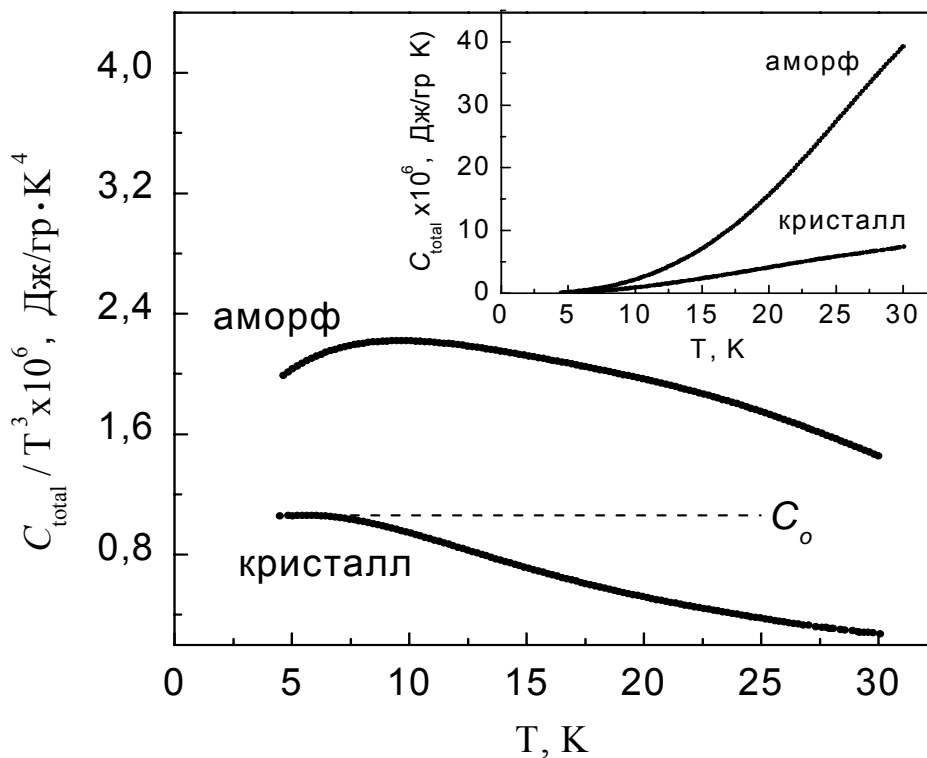


Рисунок 7.9. Температурные зависимости C_{total}/T^3 для кристаллического и аморфного образцов $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$. Пунктир показывает значение константы C_0 в законе Дебая для кристаллического образца. На вставке приведены экспериментально измеренные зависимости $C_{\text{total}}(T)$.

2) существенно отличается от температурной зависимости для кристаллического образца. Причем при температуре $T \approx 10$ К имеется пик, наличие которого является типичным для различных диэлектрических стекол.

Как указывалось выше, все диэлектрические стекла проявляют низкотемпературные аномалии, имеющие универсальный характер. Обычно выделяют два температурных интервала аномалий: $T < 1$ К и $1 \div 3 < T < 30 \div 50$ К. Общий подход к описанию низкотемпературных теплофизических свойств стекол был дан в работах [235,237-239], где были рассмотрены двоямные и одноямные потенциалы, возникающие вследствие “дефекта” (локального смягчения) упругих модулей. Предложенная в этих работах модель мягких атомных потенциалов позволила описать многие свойства стекол в широком диапазоне температур.

В данной работе измерения теплоемкости были проведены в интервале температур, отвечающих более высокотемпературной области аномалий в стеклах. Для этого интервала температур модель мягких атомных потенциалов помимо фононов указывает на существование других возбуждений—квазилокальных гармонических осцилляторов. При температурах порядка нескольких градусов Кельвина плотность состояний этих возбуждений пропорциональна четвертой степени энергии, а связанная с ними добавочная теплоемкость $C_{ex} \propto T^5$. Быстрорастущая с энергией плотность состояний гармонических осцилляторов приводит к тому, что при некоторой энергии E_d гармонические осцилляторы становятся делокализованными, их плотность состояний начинает линейно зависеть от энергии, а теплоемкость $C_{ex} \propto T^2$. Поэтому на зависимости $C_{ex}/T^3 = (C_{total} - C_{Deb})/T^3$ (где C_{Deb} – фононная часть теплоемкости) появляется максимум при $T_{max} \approx E_d/5$.

Обычно для анализа величины избыточной теплоемкости C_{ex} , используют экспериментальные данные по упругим свойствам аморфного состояния [237,240]. По этим данным рассчитывают значение C_0 и за

значение избыточной теплоемкости принимают разность $C_{ex} = C_{total} - C_o \times T^3$. Для $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ температура Дебая невысока ($\theta \approx 130$ К), и в данном случае такое вычисление C_{ex} становится заведомо некорректным при температурах выше $\theta/10 \approx 13$ К. Кроме того, в настоящее время отсутствуют экспериментальные данные, позволяющие рассчитать величину C_o в законе Дебая. В этой связи была проведена следующая обработка экспериментальных данных.

В области температур $4.5 \div 7.5$ К теплоемкость кристалла пропорциональна кубу температуры. Так как разупорядочение приводит к смягчению упругих модулей, а значит увеличению температуры Дебая, то естественно считать, что и фононная часть теплоемкости аморфной фазы при $T \leq 7.5$ К также должна меняться $\propto T^3$. Кроме фононов в аморфной фазе при этих температурах имеются гармонические возбуждения, вклад которых в теплоемкость $\propto T^5$. Следовательно, в интервале температур $4.5 \div 7.5$ К теплоемкость C_{total} аморфной фазы может быть описана выражением:

$$C_{total} = C_o \times T^3 + C_5 \times T^5 \quad (7.1)$$

Обработка экспериментальных данных с использованием выражения (7.1) дала следующие значения констант: $C_o \approx 1.94 \times 10^{-6}$ J/gr \times K⁴ и $C_5 \approx 4.71 \times 10^{-9}$ J/gr \times K⁶. Таким образом, для аморфного молибдата европия величина C_o превышает аналогичную величину для кристаллической модификации, что означает более высокую температуру Дебая, а, следовательно, корректность использования кубического члена в выражении (7.1). Из аналитического выражения для C_o и экспериментальных данных по относительному изменению плотности $\Delta\rho/\rho \approx 0.14$ при аморфизации $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ [218] можно оценить отношение средней скорости звука в кристаллическом и аморфном молибдате европия $V_s(\text{кр})/V_s(\text{ам}) \approx 1.27$, что является типичным для подобных соотношений в канонических стеклах.

Далее нами было принято, что при температурах выше 7.5 К фононная часть теплоемкости в аморфной фазе имеет ту же самую функциональную зависимость, как и в кристалле, но умноженную на отношение $C_0(\text{ам})/ C_0(\text{кр})$. В соответствии с этим предположением избыточная теплоемкость аморфного состояния для всего интервала измерений была определена, как: $C_{\text{ex}} = C_{\text{total}}(\text{ам}) - C_{\text{total}}(\text{кр}) \times C_0(\text{ам})/ C_0(\text{кр})$. Температурная зависимость величины C_{ex}/ T^3 показана на Рис.7.10 в двойном логарифмическом масштабе.

При таком выделении C_{ex} пик смещается в сторону более высоких температур ($T_{\text{max}} \approx 24$ К) по сравнению с его положением на зависимости

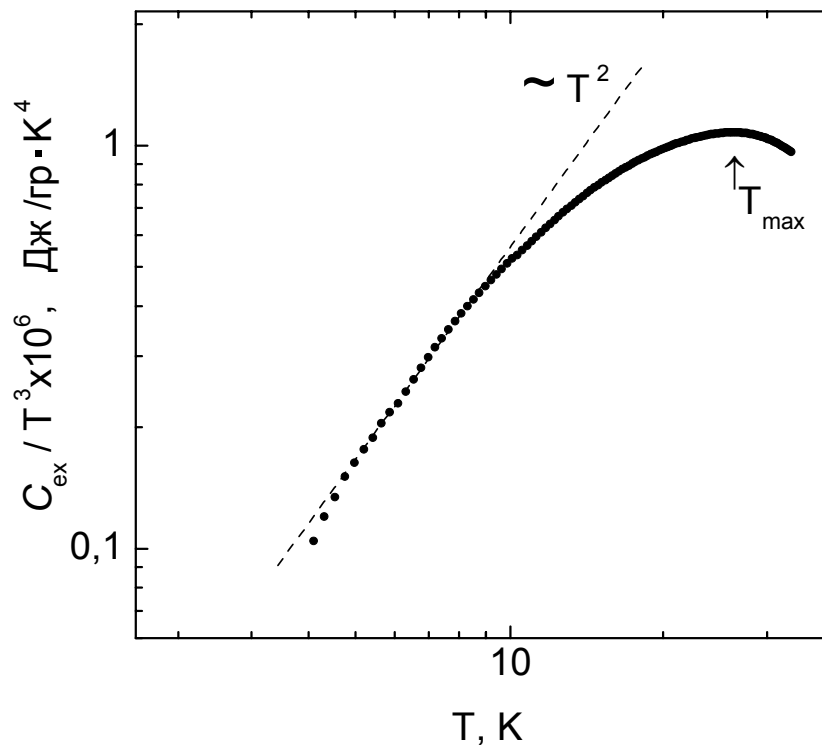


Рисунок 7.10. Температурная зависимость избыточной теплоемкости аморфного состояния C_{ex}/ T^3 в двойном логарифмическом масштабе. Прямая линия показывает экстраполяцию $C_{\text{ex}} \propto T^5$

$C_{\text{total}}(\text{ам})/ T^3$ (Рис.7.9, кривая 2). Как видно из рисунка 7.10, интервал, где $C_{\text{ex}} \propto T^5$ расположен при $T \leq 9.5$ К, а затем до пика теплоемкость меняется гораздо медленнее с температурой. Справа от пика показатель степени в температурной зависимости теплоемкости становится меньше трех, что согласуется с выводами модели мягких атомных потенциалов.

Таким образом, особенности низкотемпературной теплоемкости аморфного $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ хорошо описываются в рамках модели мягких атомных потенциалов, развитой для канонических стекол, и в этом отношении продукт твердофазной аморфизации является подобным диэлектрическим стеклам, получаемым закалкой из жидкости.

7.6. “In situ” исследования фазовых превращений в редкоземельных молибдатах в камере с алмазными наковальнями.

Для выяснения особенностей процесса аморфизации редкоземельных молибдатов нами были проведены структурные исследования соединений $\text{Sm}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ при высоком давлении с использованием синхротронного излучения. Измерения были выполнены на пучке Swiss-Norway группы ESRF синхротрона в Гренобле. Давление генерировалось алмазными наковальнями через гasketу с диаметром 150 мкм. Исследования проводили на порошках, указанных выше соединений, при комнатной температуре и давлениях до 13 ГПа (130 кбар). Величину давления определяли по сдвигу линии люминесценции рубина. Образцы $\text{Sm}_2(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ исследовались только в квазигидростатическом режиме без передающей давления среды. Влияние степени гидростатичности на фазовые превращения было изучено на примере $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$, где помимо квазигидростатического эксперимента были так же проведены исследования с использованием в качестве среды передающей давление смесь спиртов этанол-метанол в пропорции 4:1. Таким образом, соединение $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ было изучено в условиях квазигидростатики (без среды передающей давление) и в условиях чистой гидростатики (смесь спиртов).

На рисунках 7.11-7.13 приведены наиболее характерные дифрактограммы соединений $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Sm}_2(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$, полученные в квазигидростатических условиях при различных давлениях

[241]. Как видно из этих рисунков, процесс аморфизации для всех кристаллов имеет качественно подобный вид. Схожий характер трансформации дифракционных спектров исследуемых образцов указывает на идентичность структурных изменений в процессе аморфизации. Проведенный нами анализ свидетельствует, что можно выделить три различных барических интервала, характеризующих различные фазовые состояния данных соединений в исследованной области давлений.

На первом участке при $P \leq 2.0$ ГПа дифракционная картина соответствует β' фазе и с ростом давления наблюдается лишь уменьшение параметров решетки. В области давлений 2.0-2.5 ГПа на дифрактограммах появляются дополнительные рефлексы, свидетельствующие о фазовом переходе в новую δ фазу. Отметим, что помимо изученных нами соединений, аналогичный фазовый переход в той же области давлений наблюдался в работе [219], где методом Рамановской спектроскопии (см. введение) исследовался образец $Tb_2(MoO_4)_3$, что указывает на изоструктурность δ фазы высокого давления для всех редкоземельных молибдатов.

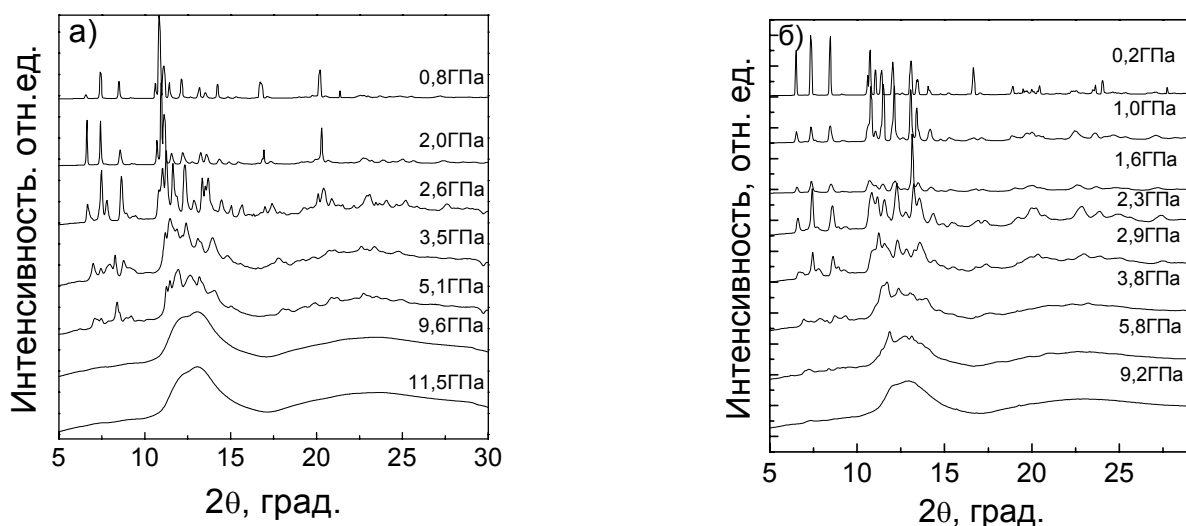


Рисунок 7.11. Эволюция дифракционных спектров $Gd_2(MoO_4)_3$ (а) и $Sm_2(MoO_4)_3$ (б) при повышении давления в условиях квазигидростатики. При каждом давлении спектр нормировался на величину наиболее интенсивного пика.

На втором участке, после фазового перехода $\beta' \rightarrow \delta$, при $2.5 \text{ ГПа} \leq P \leq 60 \text{ ГПа}$ с ростом давления наблюдается постепенное уширение кристаллических рефлексов и увеличение интенсивности фона. Кристаллические рефлексы для всех исследованных соединений практически пропадают к давлениям 7-8 ГПа, и соединения становятся аморфными. Однако точно определить T - P условия перехода в аморфное состояние сложно из-за сильно размытого характера этого превращения. В аморфном состоянии первое гало имеет комплексный вид, указывающей на структурную неоднородность в первой координационной сфере. При

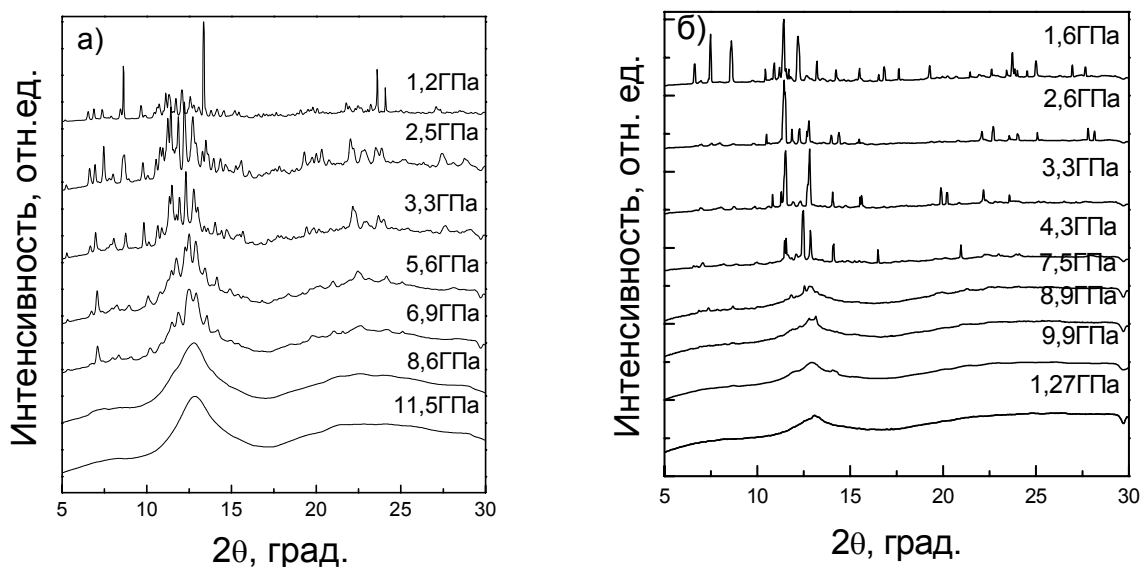


Рисунок 7.12. Эволюция дифракционных спектров $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ при повышении давления в условиях квазигидростатики (а) и гидростатики (б). При каждом давлении спектр нормировался на величину наиболее интенсивного пика.

дальнейшем повышении давления до 13 ГПа (третий участок) соединения остаются в аморфном состоянии, и наблюдается лишь некоторое изменение формы первого гало.

В гидростатическом режиме, когда средой, передающей давление, служила смесь спиртов, аморфизация также имела место, однако изменение дифракционных спектров было несколько иным, чем в

квазигидростатическом режиме (Рис.7.14). Кристаллические рефлексy в этом случае слабо уширялись, вплоть до перехода в аморфное состояние и с давлением лишь возрастала интенсивность фона. При снятии давления, независимо от степени гидростатичности и типа соединения, аморфное состояние сохранялось до атмосферного давления. Эти исследования показывают, что процесс аморфизации слабо зависит от степени гидростатичности, однако наличие негидростатических компонент оказывает влияние на реальную структуру образца. Аморфное состояние является существенно неоднородным по структуре ближнего порядка, что видно по форме первого, наиболее интенсивного пика.

7.7. Фазовый переход $\beta' \rightarrow \delta$ и структура δ -фазы высокого давления.

Таким образом, для понимания особенностей аморфизации в этом классе веществ весьма важным является расшифровка структуры δ -фазы высокого давления. Расшифровка структуры этой фазы оказалась весьма непростой задачей из-за ухудшения рентгеновских спектров в результате первых стадий аморфизации, которые происходят практически сразу после перехода в δ -фазу. Поэтому вначале необходимо было точно определить давление перехода $\beta' \rightarrow \delta$ с тем, чтобы провести структурные исследования как можно ближе к этой точке перехода и тем самым уменьшить влияние рентгеновского рассеяния от аморфных включений.

Для выяснения области барической стабильности исходной β' фазы нами были проведены измерения диэлектрической проницаемости ϵ монокристаллического образца $Gd_2(MoO_4)_3$ вдоль оси c при давлениях до 3.5 ГПа (Рис.7.13). Измерения проводили на частоте 1кГц при комнатной температуре в камере высокого давления типа тороид. В качестве среды, передающей давление, использовалась силиконовая жидкость. Как видно из

Рис.7.13, при $P_{\beta'-\delta}=2,0\pm 0.02$ ГПа наблюдается скачкообразное изменение ϵ ,

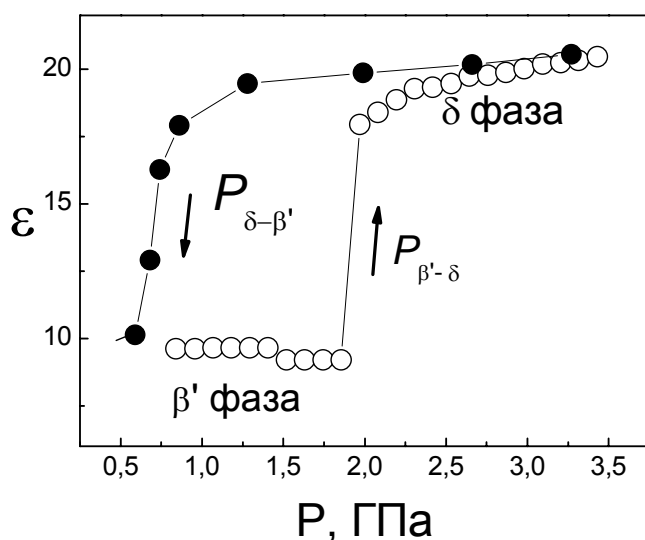


Рисунок 7.13. Барическая зависимость диэлектрической проницаемости ϵ монокристаллического образца $Gd_2(MoO_4)_3$, измеренная вдоль полярной оси c .

свидетельствующее о фазовом переходе I-го рода β' фаза \rightarrow δ фаза. Величина диэлектрической проницаемости возрастает примерно в 2 раза, что указывает как на значительный объемный эффект, так и на возможные процессы структурного разупорядочения в δ -фазе. При понижении давления наблюдается обратный переход $\delta \rightarrow \beta'$, сопровождающийся значительным гистерезисом по давлению (~ 1 ГПа). Оптические и рентгеноструктурные

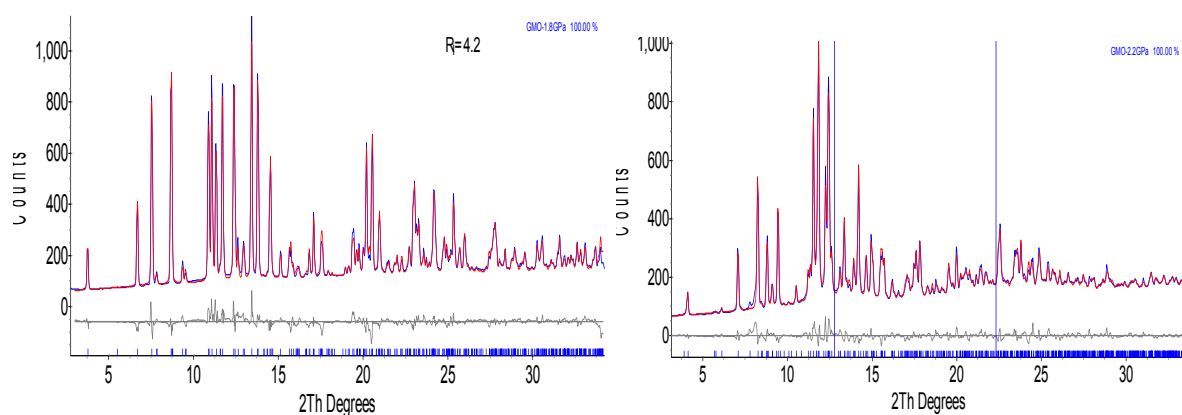


Рисунок 7.14. Дифрактограммы (красные кривые) $Gd_2(MoO_4)_3$ β' фазы (слева) и δ фазы (справа). Черные кривые соответствуют разностному спектру, синие штрихи- расчетным значениям рефлексов в рамках, приведенных в Таблице 7.1 пространственных групп.

исследования показали, что при таком циклировании образец остается монокристаллическим с исходной кристаллографической ориентацией.

Определение структуры δ -фазы проводилось на порошке соединения $Gd_2(MoO_4)_3$ при давлении 2,2 ГПа. На Рис. 7.14 приведены порошковые дифрактограммы (сканы) $Gd_2(MoO_4)_3$, полученные при давлениях $P=1.8$ и 2.2 ГПа. Видно, что спектр при 1,8 ГПа хорошо описывается в рамках структуры β' фазы (см. Таблицу 7.1). Из Рис.7.14 видно присутствие некоторого фона от аморфной составляющей, несмотря на то, что структурные исследования δ -фаза проводились вблизи точки фазового перехода $\beta' \rightarrow \delta$.

Проведенный нами анализ показал, что при переходе в δ -фазу ($P=2.2$ ГПа) симметрия остается орторомбической, но происходит удвоение периода ячейки в направлении $[001]$. Объемный эффект в расчете на одну формульную единицу при этом переходе составляет $\Delta V/V_{\beta'}=(V_{\delta}-V_{\beta'})/V_{\beta'}=15\%$,

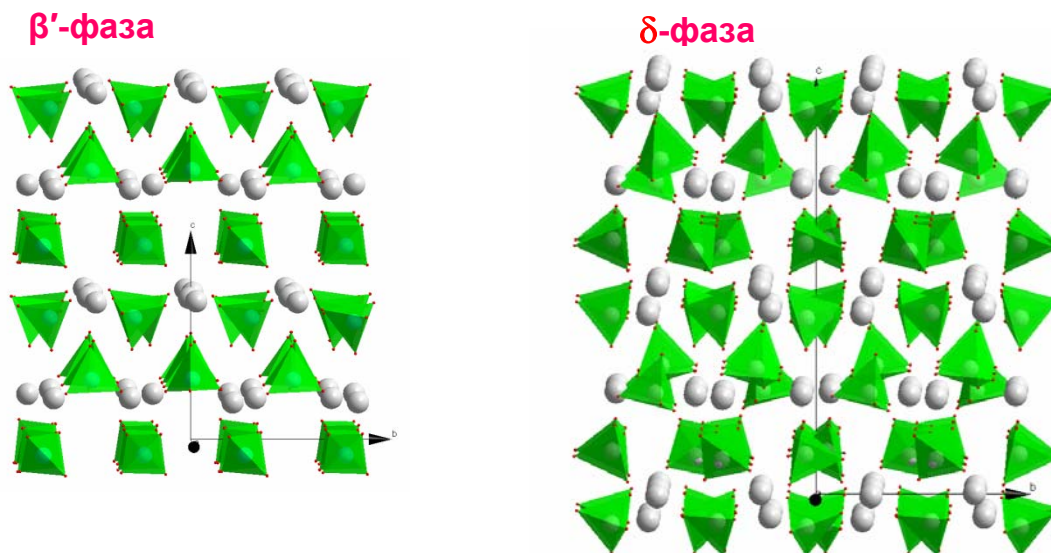


Рисунок 7.15. Проекция структур β' и δ фаз вдоль направления $[100]$ (ось a).

что хорошо согласуется с ранее сделанными оценками [242,243]. На Рис. 7.15 приведены проекции структур обеих фаз вдоль направления $[100]$. Видно, что помимо удвоения ячейки переход в δ -фазу сопровождается частичным

позиционным разупорядочением атомов гадолиния и ориентационным разупорядочением MoO_4 тетраэдров. При этом появляются соседние пары MoO_4 тетраэдров, имеющие общие ребра.

Таблица 7.1. Структурные параметры $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$, полученные при высоком давлении для β' и δ фаз.

Фаза	Пр. гр	Параметры ячейки, Å	Объем ячейки	плотность	R фактор
β' фаза	<i>Pba2</i> (No. 32)	a = 10.247 (1) b = 10.312 (1) c = 10.660 (1)	1126.36 Å ³	4.684 гр/см ³	4,2%
δ фаза	<i>Pca21</i> (No. 29)	a = 9.470 (1) b = 10.342 (1) c = 19.511 (1)	1910.86 Å ³	5.522 гр/см ³	12,3%

7.8. Аморфизация монокристаллических образцов редкоземельных молибдатов.

Имеющиеся в литературе данные свидетельствуют, что процесс аморфизации поликристаллических и монокристаллических образцов может существенно различаться как по величине давления аморфизации, так и по характеру самого процесса аморфизации [34,35,216]. Для выяснения возможных различий в поведении поликристаллических и монокристаллических образцов редкоземельных молибдатов такие исследования были проведены нами на примере монокристаллов $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$.

Вначале была изучена барическая зависимость параметров решетки и удельного объема β' фазы молибдата европия. “In situ” измерения проводили в алмазных наковальнях на дифрактометре KUMA KM6-CN, позволяющем осуществлять автоматическое сканирование и определение дифракционных рефлексов. Для исходной β' фазы зависимости параметров решетки и объема ячейки от давления, определенные в этих экспериментах, представлены на Рис.7.16(а,б). Видно, что имеется анизотропия сжимаемости вдоль полярной оси c и в перпендикулярной ей плоскости, в которой зависимости $a(P)$ и $b(P)$ имеют близкие наклоны. Наблюдаемая анизотропия, по-видимому, обусловлена более плотным расположением MoO_4 тетраэдров

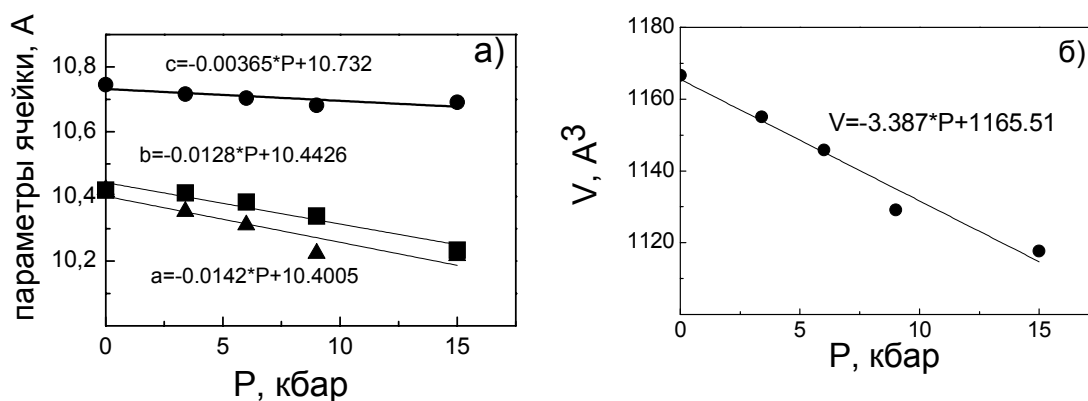


Рисунок 7.16. Барические зависимости параметров ячейки (а) и объема (б) для β' фазы кристалла $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$. Значки на рис. 2а соответствуют: треугольники - a параметру, квадраты – b параметру и кружочки – c параметру. Прямыми линиями показаны линейные подгонки соответствующих величин.

вдоль оси c . В линейном приближении объемная сжимаемость β' фазы $\chi = -(1/V_0) \partial V / \partial P$ составила $\sim 3 \times 10^{-11} \text{ м}^2/\text{н}$, что является типичным значением для сложных оксидов на основе молибдатов и вольфраматов.

Влияния более высоких давлений на структурное состояние монокристаллических образцов $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ проводили с использованием метода термобарической обработки. Эксперименты при высоком давлении осуществлялись в камере типа “тороид” при комнатной температуре и давлении 9 ГПа. Как следует из исследования поликристаллических образцов

редкоземельных молибдатов, при этом давлении образцы полностью переходили в аморфное состояние (см. параграф 4.5). Исследования проводили на ориентированных монокристаллических пластинках размером $3.0 \times 4.0 \times 1.0 \text{ мм}^3$, развитая поверхность которых была параллельна плоскости (100) или (001) («а» и «с» срезы, соответственно). Структурная аттестация образцов осуществлялась на рентгеновском дифрактометре Siemens D-500 с использованием монохроматизированного $\text{Cu-K}\alpha$ излучения. В качестве среды, передающей давления, использовался силикон.

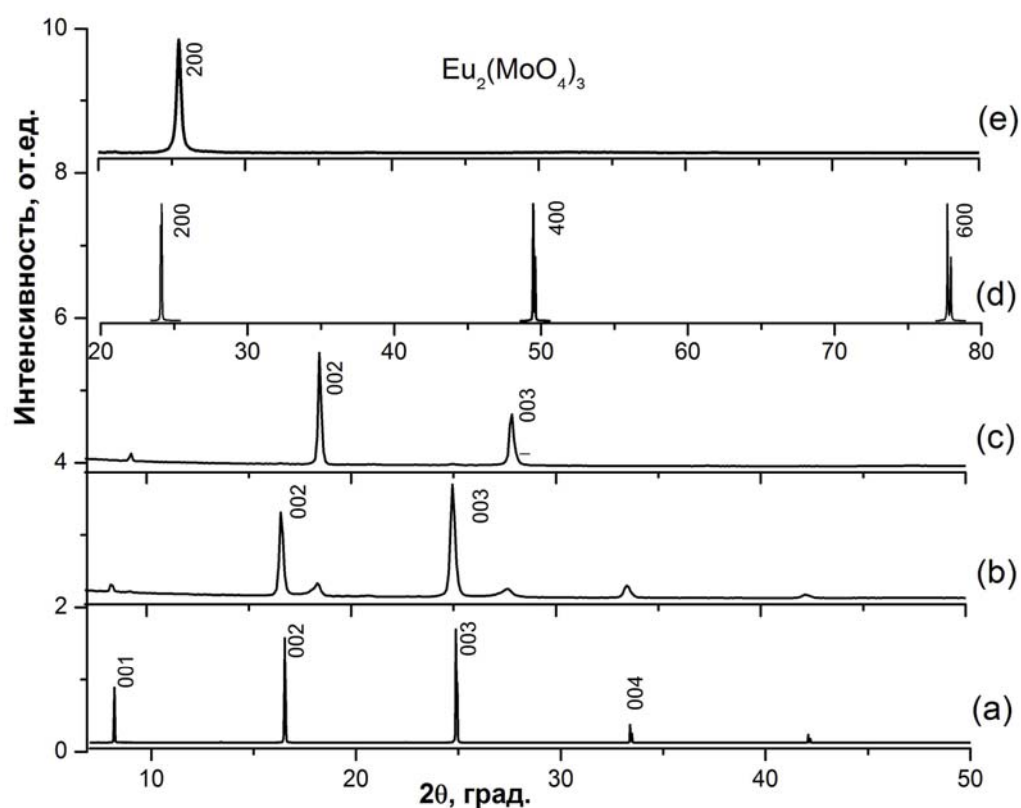


Рисунок 7.17. Дифрактограммы монокристаллических образцов $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ после воздействия давления 9 ГПа (подробности в тексте).

На Рис. 7.17(a,b,c,d,e) показаны дифракционные спектры от монокристаллических а и с срезов в широком интервале углов дифракции. Рис. 7.17(a) соответствует исходному состоянию с среза. Рис. 7.17(b) отображает дифракционный спектр с среза после гидростатической обработки при 9 ГПа в течение 1-х суток. Рис. 7.17(c) отображает дифракционный спектр с среза после гидростатической обработки в течение

7-ми суток. Рис. 7.17(e) отображает дифракционный спектр **а** среза после гидростатической обработки в течение 7-ми суток, а спектр на Рис. 7.17(d) соответствует исходному состоянию образца этого среза. Кроме основного рефлекса (200) для **а** среза на дифрактограммах, присутствуют и другие слабые рефлексы. Слабых рефлексов для **с** среза, кроме отображенных на Рис. 7.17, обнаружено не было. Особо отметим, что все исходно монокристаллические образцы после снятия давления оставались прозрачными.

Из анализа дифрактограмм, представленных на Рис. 7.17, можно было бы предположить, что в отличие от поликристаллических образцов исходно монокристаллические образцы при гидростатическом давлении 9 ГПа не испытывают твердофазной аморфизации, а переходят в новую неизвестную ранее фазу высокого давления. Однако этот вывод противоречил спектроскопическим данным.

Исследования спектра люминесценции (СЛ) и спектра возбуждения

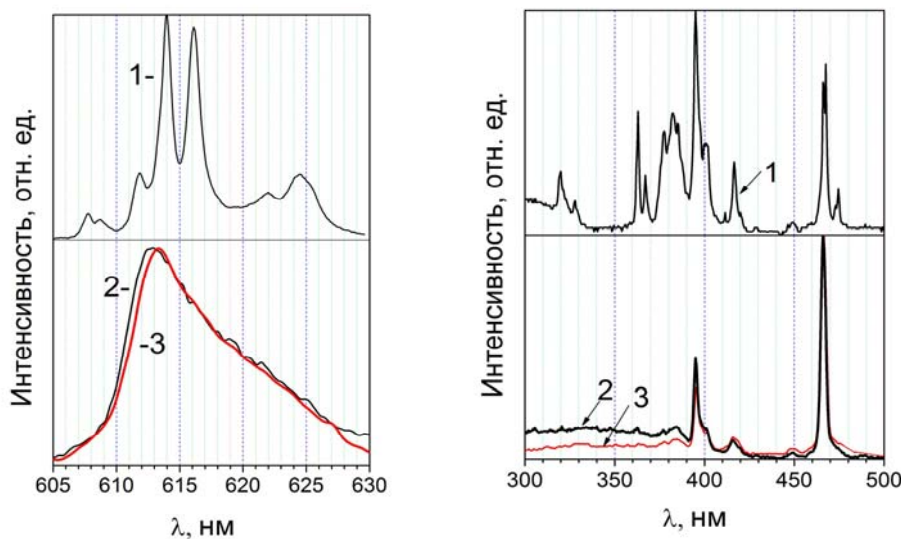


Рисунок 7.18. Спектры люминесценции (слева) и возбуждения люминесценции (справа) исходного монокристалла (кривая 1), аморфного образца, полученного воздействием давления на поликристаллический образец (кривая 2), и исходно монокристаллического образца после его обработки давлением 9 ГПа в течение 7 суток (красная кривая 3).

люминесценции (СВЛ) монокристаллов $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$, подвергнутых барическим воздействиям при $P=9$ ГПа в течение 7 суток, показали, что эти спектры практически совпадают со СЛ и СВЛ аморфного $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$, полученного воздействием давления на поликристаллический образец (Рис.7.18). Совпадение СЛ и аморфных ЕМО свидетельствует о том, что локальные окружения Eu^{3+} в этих образцах близки, а, следовательно, монокристаллические образцы, подвергнутые воздействию давления, также находятся в аморфном состоянии.

Таким образом, возникало противоречие между структурными и спектроскопическими данными. Согласно первым – барическая обработка переводит монокристаллы в новую кристаллическую фазу высокого давления, согласно вторым – и поликристаллические, и монокристаллические образцы после такой обработки переходят в неупорядоченное, аморфное состояние.

Для выяснения этого противоречия были проведены рентгеноструктурные исследования на дифрактометре BRUKER X8 APEX, оснащённом двухкоординатным CCD детектором. Дифракционная картина, полученная для монокристалла молибдата европия после барической обработки при качании кристалла в пределах 1 углового градуса, представлена на Рис.7.19. На рисунке видны кольца диффузного рассеяния и достаточно интенсивные острые пики внутри и вблизи первого диффузного кольца. Наличие на картине дифракции диффузных колец свидетельствует о том, что обработанный высоким давлением исходно монокристаллический образец содержит аморфоподобную составляющую. Присутствие же дифракционных пиков говорит о том, что этот образец включает также и некоторое количество кристаллической фазы. Таким образом, монокристалл молибдата европия после барической обработки с дифракционной точки зрения является неоднородным объектом, и, следовательно, структурно-неоднородным материалом.

Анализ совокупности рентгенограмм качания для монокристалла, подвергнутого воздействию давления, показывает, что наблюдаемые дифракционные пики (около 120 отражений) хорошо описываются в рамках пространственной группы δ -фазы с параметрами ячейки $\mathbf{a} = 9.68\text{\AA}$, $\mathbf{b} = 10.61\text{\AA}$, $\mathbf{c} = 19.25\text{\AA}$ и $V = 1977\text{\AA}^3$ [244].

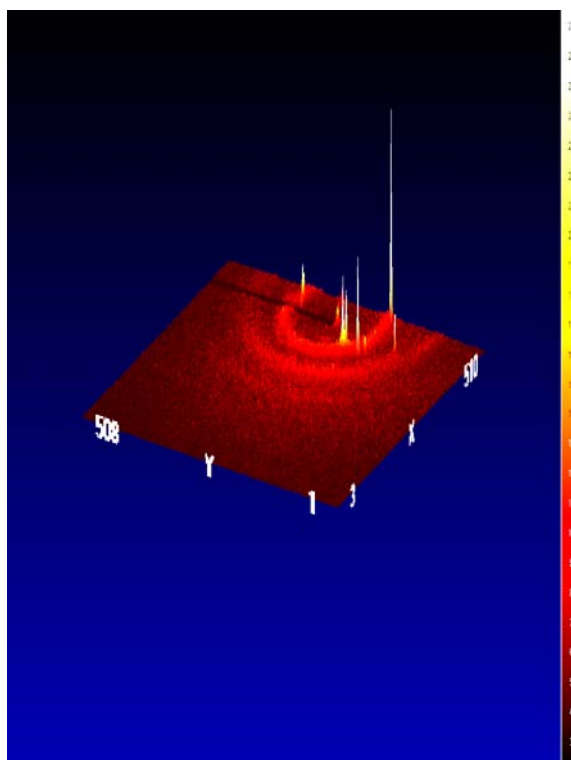


Рисунок 7.19. Картина двумерной дифракции от исходного монокристалла $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ после воздействия давления 9 ГПа.

Эти рентгенографические исследования подтвердили спектроскопические данные, однако вопрос: почему в первых структурных исследованиях (Рис.7.17) не наблюдалось присутствие аморфной составляющей в дифракционном спектре, оставался открытым. Для его решения нами были проведены комплексные электронно-микроскопические и рентгенографические исследования исходно монокристаллического образца $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ с-среза и размерами $3.0 \times 3.0 \times 0.5 \text{ мм}^3$, подвергнутого барическому воздействию при $P=9$ ГПа в течение 7 суток.

В этом случае рентгенографические измерения осуществлялись на дифрактометре Oxford diffraction Gemini R, также оснащенном двухкоординатным CCD детектором. Структурное состояние определяли на фрагменте образца с размерами $\sim 0.1 \times 0.1 \times 0.15$ мм³. Электронно-микроскопические исследования проводились на просвечивающем микроскопе Jeol JEM-100CXII. Образцы для просвечивающей электронной микроскопии представляли собой диски площадью ~ 3 мм² и утоненные ионным пучком на установке PIPs до толщины ~ 40 мкм.

Дебаевская двумерная картина дифракции исходно монокристаллического образца $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$, полученная от образца после барической обработки, представлена на Рис.7.20. Как видно из рисунка, дифракционная картина включает в себя диффузные кольца и точечные кристаллические рефлексы в области первого диффузного кольца. Эта картина полностью аналогична той, что мы наблюдали при измерениях на другом дифрактометре (Рис.7.20а). Из этих данных следует аналогичный вывод: после воздействия давления образец имеет неоднородную структуру с дифракционной точки зрения и состоит из аморфной матрицы и кристаллических включений.

Анализ полученной рентгенограммы показывает, что наблюдаемые внутри первого диффузного кольца рефлексы соответствуют монокристалльной дифракции. Данное обстоятельство отражено на реконструкционной рентгенограмме для узловой плоскости (1-10) (Рис. 7.20б). Наблюдаемая система узлов обратной решетки, соответствует δ фазе высокого давления, которая описывается орторомбической решеткой с параметрами ячейки: $\mathbf{a} = 9.68 \text{ \AA}$, $\mathbf{b} = 10.61 \text{ \AA}$ $\mathbf{c} = 19.25 \text{ \AA}$ и $V = 1977 \text{ \AA}^3$. Эти параметры полностью совпадают со значениями, определенными на дифрактометре BRUKER X8 APEX. Для приведенной ячейки $\mathbf{c}_0 = 9.63 \text{ \AA}$ и объем $V = 988.5 \text{ \AA}^3$ - на 15% меньше объема элементарной ячейки β' фазы $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ ($V = 1166.4 \text{ \AA}^3$). При этом монокристалльные пики (Рис. 7.20б) исчезают для дальних векторов рассеяния ($d \leq 2 \text{ \AA}$) и наблюдаются только

внутри первого и второго диффузных колец. Следовательно, фаза высокого давления является сильно разупорядоченным кристаллом, в котором отсутствует дальний порядок, характерный для совершенного кристалла. Важно отметить, что кристаллические включения (домены) кристаллографически скореллированно ориентированы в образце, так как дают монокристалльную дифракцию. Сравнение интегральных интенсивностей для дифракционных и диффузных максимумов (Рис. 7.20с) показывает, что доля кристаллических включений не превышает 3-5%, тогда как доля аморфной – более 95%. Таким образом, состояние исходного монокристалла молибдата европия после воздействия высокого давления является неоднородным: подавляющая доля образца соответствует

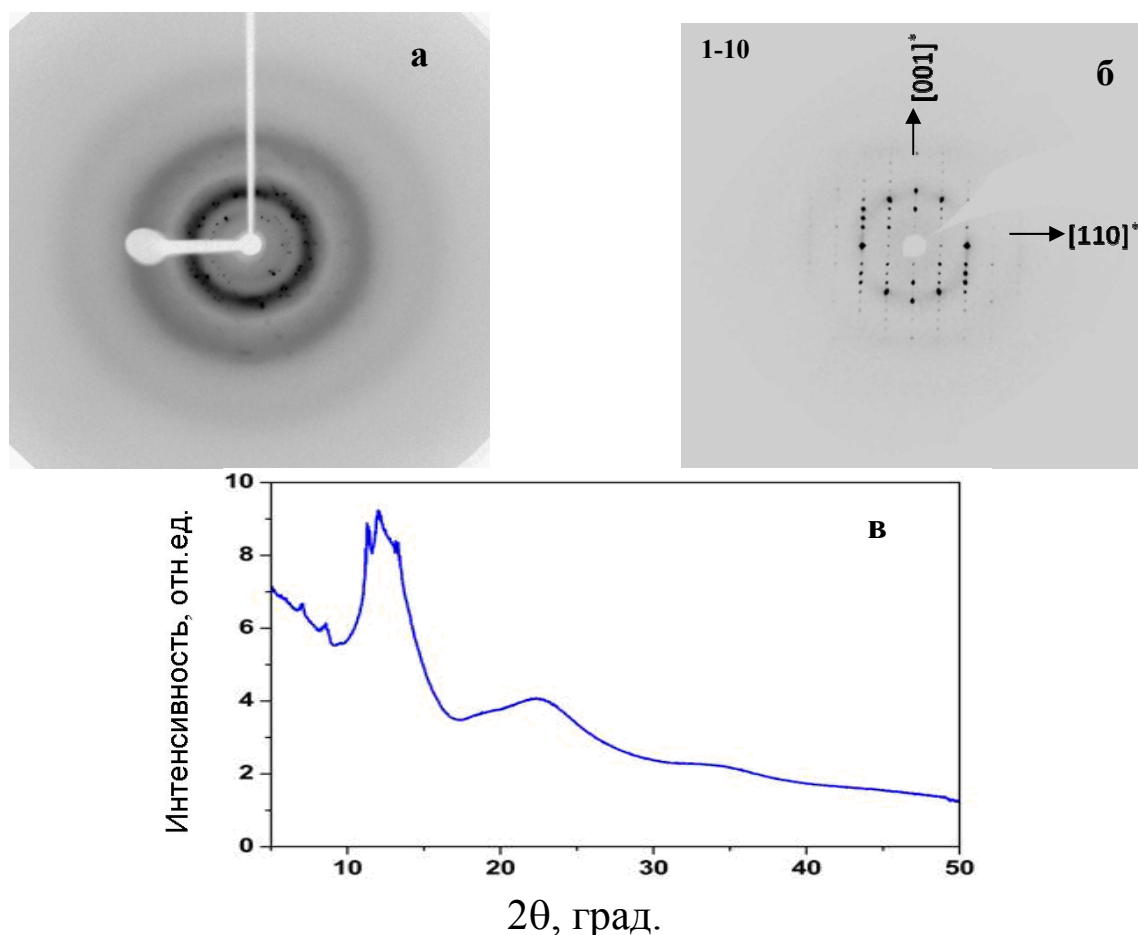


Рисунок 7.20. Дифракционные картины от образца, подвергнутого воздействию высокого давления: (а) – дебаевская двумерная картина дифракции, (б) – реконструированная дифракционная картина в узловой плоскости (1-10), (с)- проинтегрированная двумерная картина дифракции.

аморфноподобной части, в которой отсутствует дальний порядок и всего несколько процентов приходится на долю кристаллических включений.

Для определения характерных размеров кристаллических доменов были проведены электронно-микроскопические исследования (Рис. 7.21). На Рис. 7.21а показана электронограмма, полученная с участка образца размером ~ 1 мкм. Электронограмма содержит монокристалльную дифракционную картину и диффузные кольца, что подтверждает данные рентгеновской дифракции и также свидетельствует о наличии «аморфной» и кристаллической составляющих в образце. Сравнение электронной монокристалльной дифракции с реконструированной рентгенограммой для ФВД (Рис. 7.20б) показывает, что они полностью идентичны. Следовательно, наблюдаемая на электронограмме монокристалльная дифракция соответствует зоне $[1-10]$ δ фазы. На Рис. 7.21б представлено темнопольное изображение, наблюдаемое на электронограмме монокристалльная дифракция соответствует

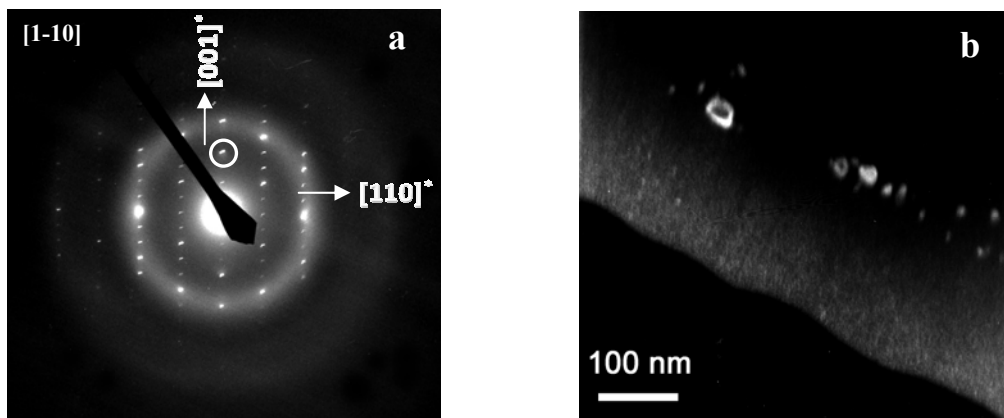


Рисунок 7.21. Электронограмма для $[1-10]$ зоны образца, подвергнутого воздействию высокого давления (а) и его темнопольное ПЭМ изображение (б) в рефлексе (004), отмеченного кружком на электронограмме (а).

полученное в рефлексе (004)- δ фазы, который отмечен кружком на электронограмме (Рис. 7.21а). Светлые области на темнопольном изображении соответствуют областям δ фазы, участвующим в дифракции. Из рисунка видно, что размер кристаллических выделений составляет $\sim 5-50$ нм.

На электронограмме монокристалльные рефлексы δ фазы также лежат внутри первого и второго диффузных колец, что указывает на значительное нарушение дальнего порядка в δ фазе. Несмотря на то, что длина когерентности в случае электронов много меньше, чем в случае рентгеновской дифракции, мы наблюдаем идентичные картины дифракции только в пределах первого и второго диффузных колец.

Итак, воздействие давления 9 ГПа на исходно монокристаллический образец молибдата европия приводит к неоднородному состоянию, где значительная часть объема образца (~95-97%) находится в аморфной фазе, в которой имеются нанокристаллические включения (~3-5% объемной доли) δ фазы. Причем эти нанокристаллические домены имеют одну и ту же пространственную ориентацию, о чем свидетельствует «монокристалльный» характер рентгеновской и электронной дифракций. В этой связи становятся понятно, почему на дифрактограммах Рис. 7.17. наблюдаются порядки отражения и отсутствует аморфный фон, хотя образец практически аморфный. Несмотря на то, что суммарный объем кристаллического фрагмента занимает небольшую часть образца, он рассеивает рентгеновский пучок когерентным образом в очень узком угле дифракции, в отличие от аморфной части, чье рассеяние значительно распределено по всему обратному пространству. При регистрации на точечный детектор рассеянного под Брэгговским углом рентгеновского пучка когерентная часть будет существенно превосходить долю аморфного рассеяния для такой геометрии. В результате на дифракционной картине в основном будет видна только когерентная («монокристалльная») дифракция, а фоновая аморфная составляющая будет давать слабый фон из-за ее значительного распределения по пространственным углам. Для учета всей дифракции от аморфной матрицы необходимо учесть все рассеяние рентгеновского пучка по всему обратному пространству, что нами было сделано в экспериментах с использованием двумерного детектора.

7.9. «Эффект памяти стекла».

При исследовании аморфной фазы, полученной воздействием давления на поликристаллический образец кристаллов семейства редкоземельных молибдатов, нами было найдено, что при отжиге этой аморфной фазы при атмосферном давлении наблюдается необычная последовательность фазовых превращений (см. параграф 4.4):

аморфное состояние \rightarrow (550°C) β фаза (метастабильная при $T < 881^{\circ}\text{C}$) \rightarrow (700°C) α фаза (термодинамически стабильная при $T < 881^{\circ}\text{C}$) \rightarrow ($\sim 881^{\circ}\text{C}$) β фаза.

С другой стороны, выше было показано, что воздействие высокого давления на монокристаллический образец приводит к образованию неоднородного состояния, где в большой по объему аморфной матрице «растворена» небольшая часть нанокристаллических доменов δ фазы, которые кристаллографически упорядочены. Возникал естественный вопрос: *скажется ли такое ориентационное упорядочение нанокристаллитов на характер фазовых превращений при отогреве данного образца?*

Для выяснения всех особенностей структурных изменений в процессе отжига нами опять был использован комплексный подход, включающий в себя исследование одного и того же состояния образца методами электронной микроскопии и двумерной рентгеновской дифракции.

Исследования показали, что ступенчатые отжиги при температурах ниже 500°C не приводят к каким-либо заметным изменениям структурного состояния образца $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$. При нагреве образца до 500°C и выдержке 1 час на дебаевской двумерной картине дифракции наблюдается существенное изменение системы кристаллических рефлексов, тогда как диффузные кольца сохраняются (Рис.7.22а). Причем интегральная интенсивность диффузной части остается практически неизменной.

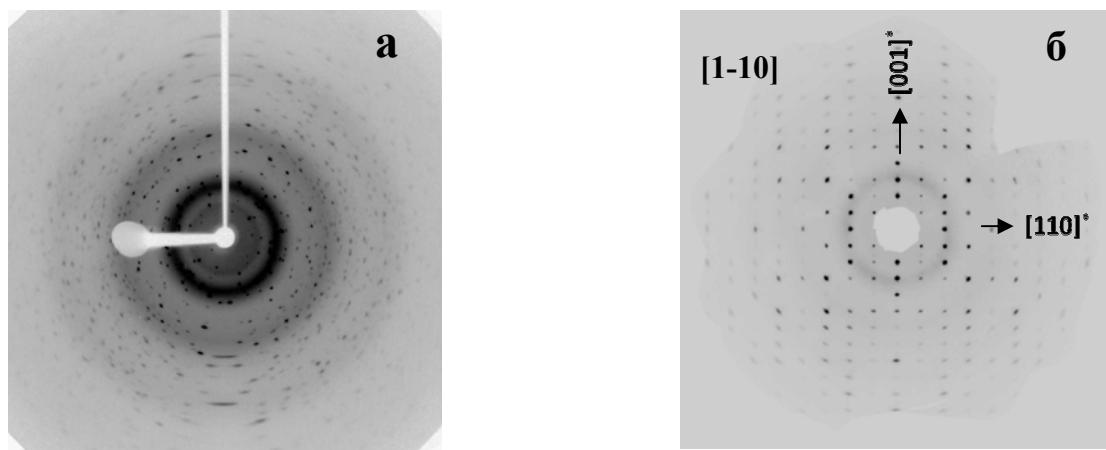


Рис.7.22. Дифракционные картины от образца после отжига при температуре 500°C : а – дебаевская двумерная картина дифракции, б – реконструированная дифракционная картина в узловой плоскости (1-10).

Дифракционный анализ совокупности рентгенограмм качания показал, что наблюдаемые дифракционные рефлексы описываются монокристалльной дифракцией и соответствуют исходной β' -фазе. На Рис. 7.22б приведена реконструированная рентгенограмма для узловой плоскости (1-10) β' -модификации. Следует отметить, что перешедшие в β' -фазу кристаллические включения имеют более совершенную кристаллическую структуру по сравнению с включениями δ фазы (сравни Рис.7.22 с Рис. 7.20). В этом случае дифракционные максимумы простираются далеко за пределы первого и второго диффузных колец, Рис. 7.22б.

Таким образом, структурное состояние образца после отжига при 500°C осталось неоднородным: основная доля соответствует аморфноподобной составляющей и несколько процентов кристаллической части. При этом кристаллические включения полностью перешли в исходную β' фазу и сохранили кристаллографическую корреляцию между доменами.

Электронно-микроскопические исследования отожженного образца представлены на Рис.7.23. На электронограмме (Рис. 7.23а) видны диффузные кольца и монокристаллическая дифракция, которая принадлежит зоне

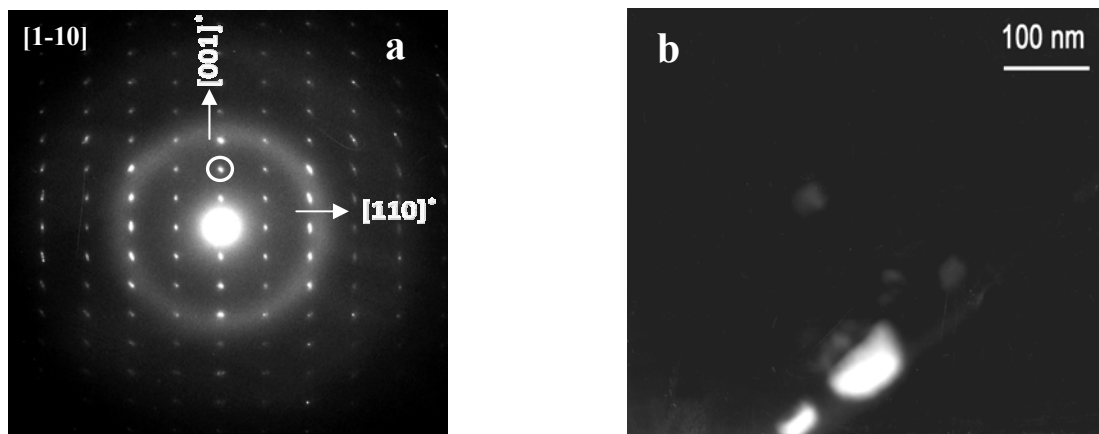


Рис.7.23. Электронограмма для $[1-10]$ зоны образца, отожженного при 500°C (а) и его темнопольное изображение (б) для дифракционного рефлекса (002) , отмеченного кружочком на дифракционной картине.

$[1-10]$ β' модификации. Отметим, что электронограмма (Рис.7.23а) и реконструированная рентгенограмма (Рис. 7.22б) кристаллитов β' фазы абсолютно идентичны друг другу, как и в случае δ фазы. Изображение, полученное в темном поле (Рис.7.73б), в рефлексе (002) , выделенного кружком на электронограмме, содержит светлые участки размером от 10 до 100 нм, соответствующие кристаллическим выделениям со структурой исходной β' -фазы. Количество этих выделений и их размер сравнимы с данными, полученными на образце после воздействия высокого давления.

При отжиге образца при температуре 550°C в течение 1 часа вся дифракционная картина меняется кардинально. На Рис. 7.24 показаны данные рентгеновского монокристаллического эксперимента, из которых следует, что образец полностью перешел в кристаллическое состояние. На дебаевской двумерной картине наблюдаются только острые дифракционные пики, при этом диффузное рассеяние полностью отсутствует. Состояние образца в результате этого отжига стало структурно однородным. Дифракционный

анализ показал, что наблюдаемые дифракционные пики дают монокристалльную дифракцию и соответствуют структуре исходной β' фазы. Таким образом, в результате отжига при 550°C аморфная составляющая

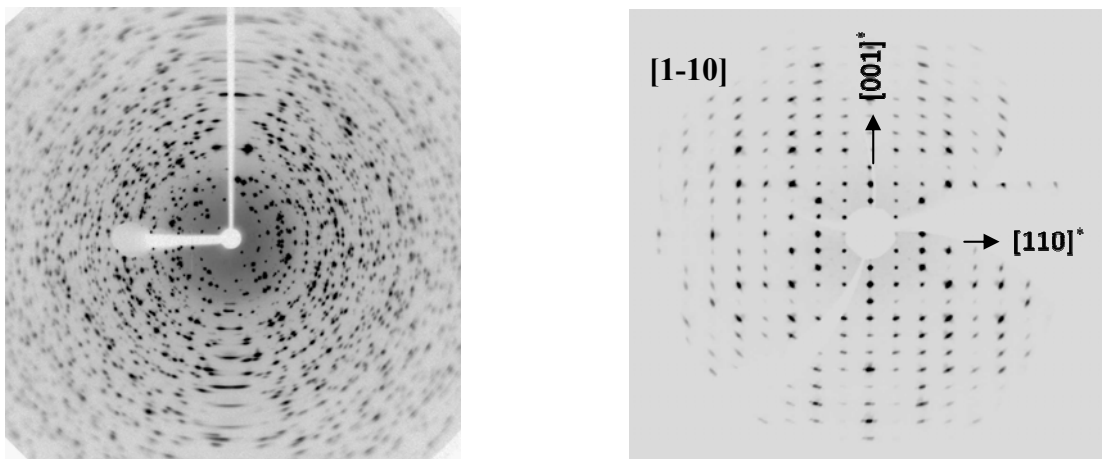


Рисунок 7.24. Дифракционные картины от образца после отжига при температуре выше 550°C : а – дебаевская двумерная картина дифракции, б – реконструированная дифракционная картина в узловой плоскости (1-10).

образца скоррелированным образом перешла в исходную β' фазу. При этом ориентация перешедшего образца соответствует ориентации исходного монокристалла.

Полученные экспериментальные результаты позволяют предположить следующую структурную модель наблюдаемого эффекта «памяти стекла» в редкоземельных молибдатах. После воздействия высокого давления большая часть (более 95%) исходно монокристаллического образца переходит в аморфноподобное состояние. Одновременно в образце присутствуют островки кристаллической фазы высокого давления в виде включений в аморфную матрицу. Размеры доменов кристаллической фазы составляют 5-50 нм, причем, что чрезвычайно важно, эти нанокристаллические домены ориентационно скоррелированы между собой в объеме образца. Далее при нагреве до 500 C аморфная матрица остается, а вот структура нанокристаллических включений меняется, и они переходят в исходную β' фазу. При этом размеры доменов остаются примерно такими же, как и до

перехода, а их взаимная ориентация совпадает, так как видны рефлексы только монокристаллической дифракции. Отжиг при более высокой температуре 550°C приводит к полному скоррелированному переходу аморфной матрицы в исходную β' фазу с первоначальной ориентацией образца. Таким образом, в данных соединениях структурным носителем памяти являются остаточные островки со структурой фазы высокого давления (δ фазы) в аморфизованной матрице. Именно они содержат информацию об исходной структуре и ориентации образца.

Наблюдаемый структурный переход β' -фаз)→ δ -фаза, происходящий при $\sim 2,0$ ГПа, является весьма необычным. Несмотря на существенный скачок объема ($\sim 15\%$), образец остается монокристаллом, а при сбрасывании давления с 2,2-2,4 ГПа до атмосферного образец возвращается в исходную монокристаллическую β' фазу с той же ориентацией.

7.10. «Белый люминофор» на основе редкоземельных молибдатов.

Обсуждаемые выше необычные структурные и физические свойства редкоземельных молибдатов в основном относятся к фундаментальным исследованиям твердых тел при воздействии на них высокого давления. Однако кристаллы этого семейства интересны и с точки зрения их прикладного использования. Соединения этого класса широко используются в качестве лазерных материалов, пьезоэлектрических и электрострикционных датчиков и, что особенно актуально, - они представляют несомненный интерес в качестве люминофоров источников «белого» излучения, так называемые WLED (White Light Emitting Diode) [228,245].

Для получения белого света на основе светодиодов разработано два основных подхода: 1) пропорциональное смешивание света от трех светодиодов, излучающих в красной, зеленой и синей областях (цветовая

модель RGB); 2) преобразование излучения одного светодиода, излучающего в коротковолновой области видимого света путем нанесения соответствующих люминесцентных слоев (так называемые, люминофорные светодиоды).

Считается, что люминофорные светодиоды обеспечивают лучшую цветопередачу и технологически более просты в изготовлении для производства источников белого излучения (WLED). В этой схеме белый свет можно формировать тремя способами: синий светодиод (450-470нм)+желтый люминофор, ультрафиолетовый (УФ) светодиод (360-390нм)+ синий, зеленый и красный люминофоры и УФ светодиод (360-390нм) + синий и желтый люминофоры. Из-за отсутствия хороших желтых люминофоров (характерная длина волны ~ 575 нм) и большого прогресса в получении синих, зеленых и красных неорганических люминофоров, наибольшее распространение получила схема УФ+RGB. Для этих целей были синтезированы различные кристаллы на основе сульфидов и селенидов цинка и кадмия, сульфидов щелочноземельных металлов, фосфатов кальция и цинка, силикатов щелочноземельных металлов, фторидов редкоземельных элементов, сложных оксидов на основе вольфрамов и молибдатов и т.д. [228,245]. Основной характерной чертой для реализации этой WLED схемы является использование трех слоев химически различных материалов в качестве соответствующих люминофоров, что усложняет технологическую цепочку производства WLED. В этой связи представляет интерес создание УФ преобразователя на основе только одного люминофорного материала (“белый люминофор”).

Для решения этого вопроса нами была использована прозрачная матрица на основе β' -фазы $Gd_2(MoO_4)_3$, которая допировалась тремя люминесцентными центрами, излучающих свет в синем, зеленом и красном диапазонах. В качестве таких люминесцентных меток были взяты тулий (Tm), тербий (Tb) и европий (Eu). Спектры люминесценции изучали при возбуждении образца светом с $\lambda = 290, 360, 378.5, 394.5$ нм. Оптимизацию

состава по примесным центрам свечения производили, исходя из анализа спектров люминесценции при возбуждении кристалла промышленным светодиодом с $\lambda_{\text{ex}}=365$ нм. В результате проведенных исследований были найдены оптимальные концентрации Eu, Tb и Tm, при которых наблюдается белое свечение. Этим составом обладает кристалл $\text{Gd}_{1.90}\text{Eu}_{0.008}\text{Tb}_{0.08}\text{Tm}_{0.01}(\text{MoO}_4)_3$ (далее GMO:Tm,Tb,Eu).

На Рис. 7.25 приведены нормированные спектры возбуждения люминесценции основных полос свечения кристалла GMO:Tm,Tb,Eu с $\lambda_{\text{max}}=453.3, 542.7$ и 614 нм, соответствующих свечению ионов Tm^{3+} , Tb^{3+} и Eu^{3+} .

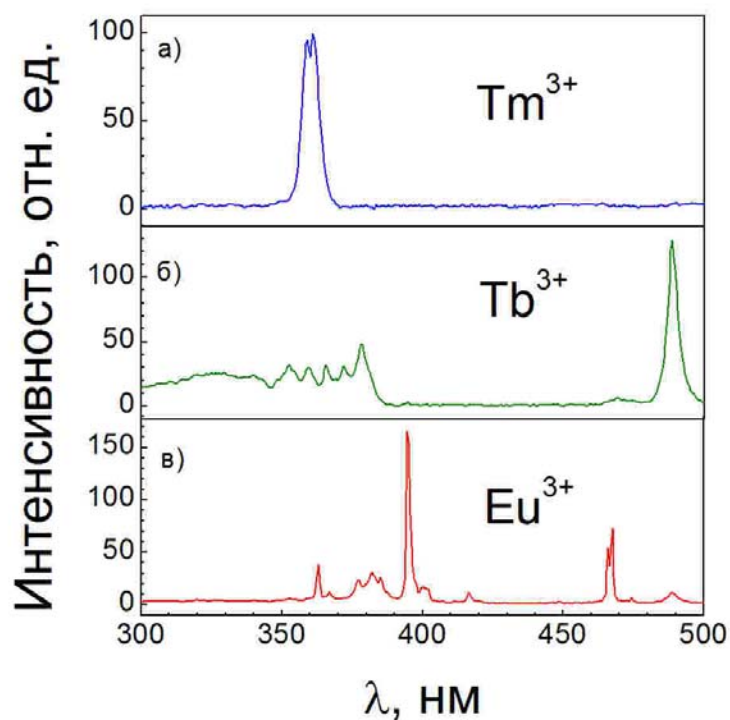


Рисунок 7.25. Спектры возбуждения люминесценции кристалла $\text{Gd}_{1.90}\text{Eu}_{0.008}\text{Tb}_{0.08}\text{Tm}_{0.01}(\text{MoO}_4)_3$ в полосах свечения при $\lambda_{\text{max}} = 453.3, 542.7$ and 614 nm, где а)-представляет спектр возбуждения ионов Tm^{3+} , б) – Tb^{3+} , в)– Eu^{3+} .

Из рисунка видно, что спектр возбуждения люминесценции ионов Tm^{3+} с $\lambda_{\text{max}} = 453.3$ nm в молибдате гадолиния можно представить в виде суммы двух полос 359.5 и 362 нм (переход ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^1\text{I}_6$) (кривая 1). В спектре возбуждения люминесценции с $\lambda_{\text{max}} = 542.7$ нм, соответствующей максимуму свечения

ионов Tb^{3+} (переход $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$), наблюдается широкая полоса ($\lambda \sim 320$ нм), ряд узких резонансных полос в области длин волн 350–380 нм (переходы $^7F_6 \rightarrow ^5L_8$, $^7F_6 \rightarrow ^5L_9$, $^7F_6 \rightarrow ^5D_2$, $^7F_6 \rightarrow ^5G_6$, $^7F_6 \rightarrow ^5D_3$), а также узкая полоса с $\lambda_{max} = 488$ нм (переход $^7F_6 \rightarrow ^5D_4$). Спектр возбуждения люминесценции наиболее интенсивной полосы люминесценции ионов Eu^{3+} в кристалле $GMO:Tm,Tb,Eu$ ($\lambda_{max} = 614$ нм, переход $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$) состоит из ряда узких линий, наиболее интенсивными из которых являются полосы с $\lambda_{max} = 363.7, 377.1, 382.5, 395,$

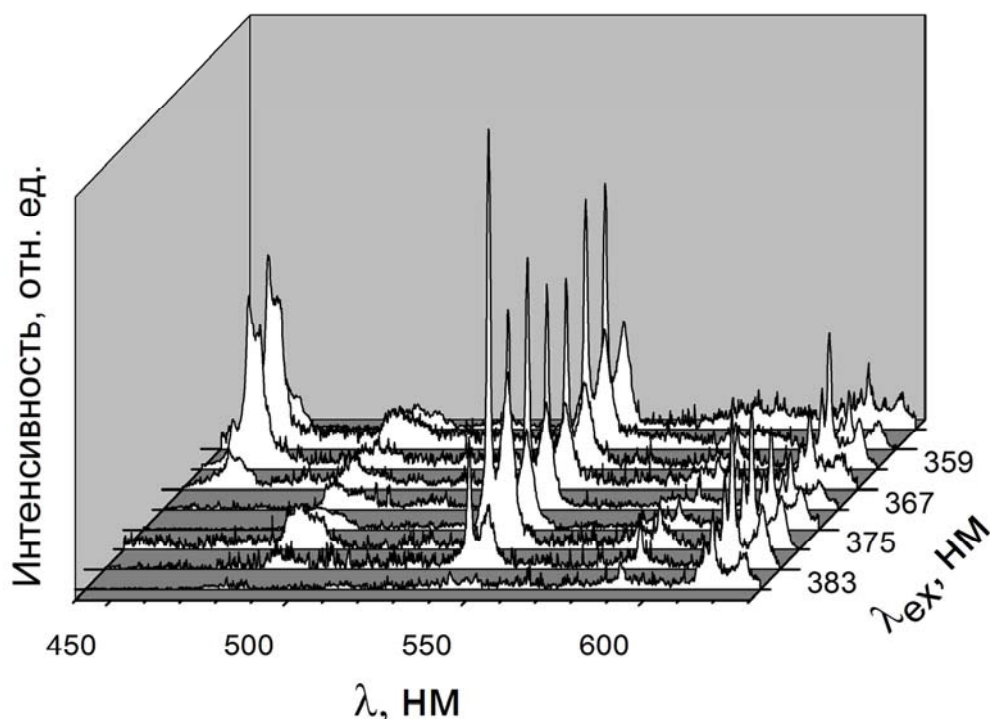


Рисунок 7.26. Спектры люминесценции кристалла $Gd_{1.90}Eu_{0.008}Tb_{0.08}Tm_{0.01}(MoO_4)_3$ при его возбуждении в интервале длин вол $\lambda_{ex} = 355-387$ нм.

465 нм, соответствующие переходам $^7F_0 \rightarrow ^5D_4$, $^7F_0 \rightarrow ^5G_5$, $^7F_0 \rightarrow ^5L_8$, $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$, $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$. Таким образом, спектры возбуждения люминесценции (СВЛ) ионов Tm^{3+} , Tb^{3+} и Eu^{3+} существенно отличаются.

Эволюция спектров люминесценции при возбуждении кристалла $GMO:Tm,Tb,Eu$ светом в диапазоне длин волн $\lambda_{ex} = 355-387$ нм представлена на Рис.7.26. Как видно из этого рисунка, интенсивности полос,

соответствующие свечению Tm^{3+} , Tb^{3+} и Eu^{3+} существенно зависят от длины волны возбуждающего света. При возбуждении кристалла светом с $\lambda_{ex} = 387$ нм наблюдается только красное свечение Eu^{3+} ионов. Свет в диапазоне длин волн 367 – 355 нм возбуждает люминесценцию всех трех центров свечения Tm^{3+} , Tb^{3+} и Eu^{3+} . Возбуждение GМО:Тm,Тb,Еu в области 371–381 нм приводит к возникновению свечения Tb^{3+} и Eu^{3+} ионов.

В то же время, как отмечалось ранее, для получения «белого» света, необходимо одновременно возбуждать свечение всех трех центров свечения. Несмотря на различие СВЛ ионов Tm^{3+} , Tb^{3+} и Eu^{3+} , возбуждение всех трех центров свечения все же возможно при облучении кристалла GМО:Тm,Тb,Еu светом в диапазоне длин волн $\sim 350-380$ нм, где наблюдается перекрытие спектров возбуждения люминесценции всех трех оптически активных центров (Рис.7.25, 7.26). В качестве источника света, излучение которого находится в спектральной области 350 – 380 нм, может служить УФ светодиод T5F series (Seul Optodevice, Korea), имеющий максимум свечения при $\lambda \approx 365, 375$ и 385 нм.

На Рис. 7.27 приведены спектры свечения образца GМО:Тm,Тb,Еu при его облучении УФ светом от трех светодиодов. Видно, что только при облучении светом с $\lambda_{max} = 365$ нм (Рис.7.27а) в спектре присутствуют полосы синего, зеленого и красного излучений. В двух других случаях синяя компонента отсутствует, а относительная интенсивность красной и зеленой компонент различна для 375 (Рис.7.27б) и 385 нм (Рис.7.27в) светодиодов. Наличие синего, зеленого и красного излучений указывает на возможность получения белого света в результате смешивания этих излучений непосредственно в объеме кристаллической матрицы. Для выяснения характеристики белого света в результате такого смешивания, нами по спектральной характеристике (Рис.7.27а) была оценена его коррелированная цветовая температура, которая оказалась равной $T \approx 4900$ К. В соответствии с принятой терминологией эта температура близка к коррелированной цветовой температуре, характеризующей летний солнечный свет [245,246].

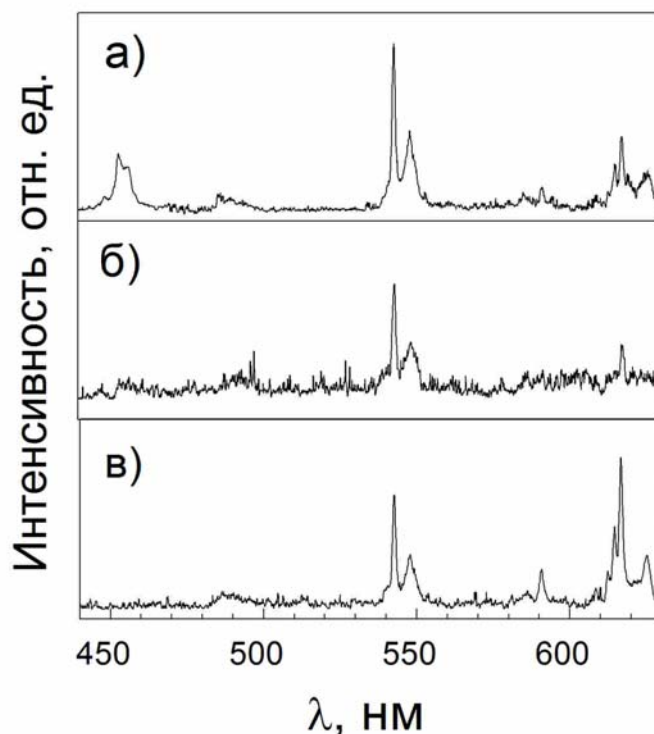


Рисунок 7.27. Спектры люминесценции кристалла $\text{Gd}_{1.90}\text{Eu}_{0.008}\text{Tb}_{0.08}\text{Tm}_{0.01}(\text{MoO}_4)_3$ при облучении светом от УФ светодиодов: а) – $\lambda_{\text{max}}=365$ нм; б) – $\lambda_{\text{max}}=375$ нм; в) – $\lambda_{\text{max}}=385$ нм.

На Рис. 7.28 приведены фотографии кристалла $\text{GMO}:\text{Tm},\text{Tb},\text{Eu}$ при его УФ облучении от светодиодов с 365, 375 и 385 нм. Из рисунка видно, что, действительно, данный кристалл преобразует УФ излучение светодиода с $\lambda_{\text{max}}=365$ нм в белый свет (Рис. 7.28а). При возбуждении кристалла УФ с $\lambda_{\text{max}}=375$ нм он светиться зеленым светом (Рис. 7.28б), а при возбуждении УФ с $\lambda_{\text{max}}=385$ нм свечение кристалла имеет красный оттенок (Рис. 7.28в).

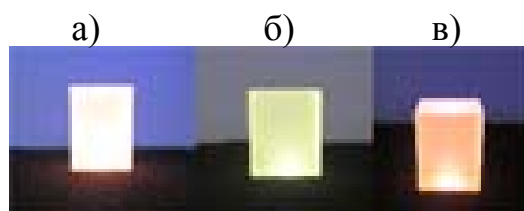


Рисунок 7.28. Фотографии монокристаллического образца $\text{Gd}_{1.90}\text{Eu}_{0.008}\text{Tb}_{0.08}\text{Tm}_{0.01}(\text{MoO}_4)_3$ при его возбуждении светом от УФ светодиодов с длинами волн: а) 365 нм; б) 375 нм; в) 385 нм.

Визуально наблюдаемый цвет свечения кристалла GMO:Tm,Tb,Eu при его освещении светодиодами с $\lambda_{\text{max}} = 375$ и 385 нм хорошо соответствует спектрам люминесценции (Рис.7.27, кривые 2,3). При возбуждении кристалла УФ от светодиода с $\lambda_{\text{max}} = 375$ нм синяя компонента отсутствует, а зеленая имеет существенно большую интенсивность, чем красная компонента, что и приводит к зеленому свечению кристалла. При облучении кристалла УФ от светодиода с $\lambda_{\text{max}} = 385$ нм наибольшую интенсивность имеет красная полоса свечения, а синяя и зеленая полосы практически отсутствуют в спектре люминесценции и, соответственно, кристалл светится красным светом. Таким образом, GMO:Tm,Tb,Eu кристалл только при облучении УФ с $\lambda_{\text{max}} = 365$ нм содержит все три необходимые компоненты свечения для получения белого света и в этом смысле является «белым люминофором» для такого светодиода.

Следует отметить, что, меняя концентрацию легированных ионов и полосу возбуждения, цветовую температуру можно сдвигать в достаточно широких пределах. Поэтому представляется, что люминофор, построенный на таком соединении, является более удобным для создания WLED, чем используемые в настоящее время люминофоры, состоящие из двух или трех различных соединений.

7.11. Обсуждение результатов.

Изначально предложенная Бриксером гипотеза о том, что аморфизация редкоземельных молибдатов связана с заторможенной кинетикой фазового перехода $\beta' \rightarrow \alpha$ впоследствии не нашла своего подтверждения как в экспериментах группы Джаярамана [221], так и в наших экспериментах по структурным исследованиям влияния давления на поликристаллические и монокристаллические образцы редкоземельных

молибдатов и изучению их спектроскопических и теплофизических характеристик.

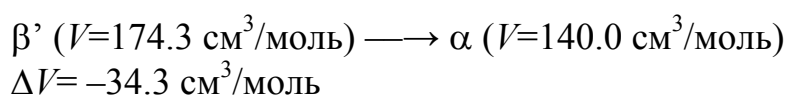
Джаяраманом и др. было принципиально показано, что соединения $Tb_2(MoO_4)_3$ и $Nd_2(MoO_4)_3$, находящиеся в α фазе, также становятся аморфными, хотя и при более высоких давлениях, чем это наблюдается для β' фазы. Недавно к аналогичному выводу пришли авторы работы [224], которые методами Рамановского рассеяния и рентгеновской спектроскопии провели сравнительное исследование по воздействию высокого давления на $Eu_2(MoO_4)_3$, исходно находящегося в β' или в α фазе. Полученные ими данные свидетельствуют, что, несмотря на различные начальные структурные состояния, в обоих случаях под действием давления образец переходит в аморфные состояния, идентичные между собой по спектроскопическим характеристикам.

Выполненные нами детальные исследования фазовых превращений в кристаллах семейства $R_2(MoO_4)_3$ свидетельствуют о том, что процесс аморфизации во всех изоструктурных соединениях этого семейства происходит подобным образом. Началу аморфизации предшествует полиморфный фазовый переход при $P \approx 0.20-0.25$ ГПа в более плотную кристаллическую δ фазу. Переход в δ фазу является фазовым переходом I рода и сопровождается скачкообразным изменением диэлектрической проницаемости. Причем, изменение удельного объема при фазовом переходе $\beta' \rightarrow \delta$ составляет $\Delta V/V = 15\%$, тогда как при аморфизации $\beta' \rightarrow \text{аморф}$ – $\Delta V/V \approx 20\%$. Под действием давления δ фаза аморфизуется, "съедая" оставшуюся разницу объемного эффекта в пять процентов. Процесс аморфизации протекает в широком интервале давлений и слабо зависит от степени гидростатичности. Однако наличие негидростатических компонент оказывает влияние на реальную структуру образца. Аморфное состояние является существенно неоднородным по структуре ближнего порядка, что видно по форме первого, наиболее интенсивного пика. Здесь следует

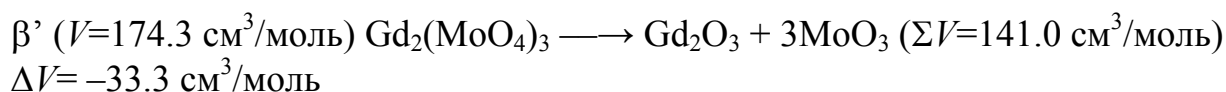
отметить, что в работах [223] указывалось еще на ряд структурных переходов в области давлений, предшествующих полной аморфизации образца. Все эти переходы были зафиксированы спектроскопическими методами (Рамановская спектроскопия, люминесценция). В исследованиях барической зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon(P)$ молибдата гадолиния мы тоже, помимо перехода $\beta' \rightarrow \delta$, зафиксировали еще одну небольшую аномалию (Рис.7.14) при давлении, где Lucazeau и др. наблюдали изменения спектра рамановского рассеяния в области низкочастотных колебаний. Однако в рентгеноструктурных исследованиях каких-либо заметных изменений в этой области давлений нами найдено не было. Поэтому можно предположить, что эти структурные переходы (если они действительно имеют место) связаны главным образом с перестройками в кислородной подрешетке, что хорошо согласуется с компьютерными расчетами (см. ниже).

Сделанные нами оценки объемных изменений показывают, что в случае соединений семейства $R_2(\text{MoO}_4)_3$ как полиморфное превращение $\beta' \rightarrow \alpha$, так и деструкция исходного соединения на окислы в первом приближении (без учета сжимаемости) сопровождаются практически одинаковым уменьшением объема. В частности, на примере молибдата гадолиния соответствующие изменения объемов при полиморфном переходе и химическом распаде составляют:

1) Полиморфное превращение:



2) Деструкция:



Это позволило нам предложить «химический сценарий» аморфизации данных соединений. Однако экспериментальные исследования спектров люминесценции окисла Eu_2O_3 свидетельствуют, что они существенно отличаются от спектров люминесценции соединения $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$, находящегося как в аморфной, так и в кристаллических фазах. Поэтому если полная деструкция при аморфизации редкоземельных молибдатов имела бы место, то этот факт можно было бы экспериментально обнаружить по изменениям спектров люминесценции, например молибдата европия. Таким образом, в отличие от Cu_2O , где нами было напрямую экспериментально установлен "химический" сценарий аморфизации (см. предыдущую Главу), в редкоземельных молибдатах аморфизация, по-видимому, развивается по другому сценарию.

Этот другой механизм аморфизации был предложен в работах [219-221]. Исходя из полученных данных и структурного анализа β' и α фаз, Джаяраман и др. предположили, что под действием давления происходит смещение и разворот MoO_4 тетраэдров. В каждой ячейке эти смещения и развороты происходят случайным образом, что, по мнению авторов, и обуславливает аморфоподобную картину при спектроскопических и рентгеновских исследованиях. Причем, согласно спектроскопическим данным в аморфной фазе атомы молибдена имеют смешанную координацию по кислородному окружению – часть остается в четырехкратном, тетраэдрическом окружении, а часть имеет пятикратное окружение.

Идея о том, что перестройка в кислородной подрешетке является основной движущей силой аморфизации, нашла свое дальнейшее развитие в работах [223,224]. Проведенные ими расчеты структурного состояния кристаллов $\text{R}_2(\text{MoO}_4)_3$ из первых принципов на основе метода Projector Augmented Wave (PAW) выявили три стадии в перестройке кислородной подсистемы. При малых давлениях $P \leq 2-3$ ГПа (Рис.7.29а) MoO_4 тетраэдры сохраняются, слегка деформируясь, что приводит к небольшим уширениям в

распределении длин связей Mo-O. В области давлений $3 \text{ ГПа} \leq P \leq 6-9 \text{ ГПа}$ распределение в Mo-O расстояниях меняется радикально и характеризуется появлением сильно разупорядоченного кислородного окружения вокруг ионов молибдена (Рис.7.29b). При этом часть кислородных атомов обобществляется двумя соседними ионами Mo, приводя к появлению пентаэдров, как ранее предположили Джаяраманом и др. При давлениях свыше 6-9 ГПа кислородная подрешетка продолжает меняться и возникает несколько типов Mo окружения с координационным число от 3 до 6. В этой области давлений одновременно решетка редкоземельных катионов становится раупорядоченной, теряя дальний и ближний порядки.

В этой связи отметим два обстоятельства. Полученные нами данные о структуре δ фазы однозначно указывают на значительные структурные перестройки в кислородной подрешетке при $\beta' \rightarrow \delta$ фазовом переходе. Из структуры, представленной на Рис.7.15 видно, что, действительно, в δ фазе часть вершин MoO_4 тетраэдров обобщена и у части Mo ионов координация становится равной 5. С другой стороны, такой механизм аморфизации хорошо согласуется и с найденным нами для кристаллов этого семейства

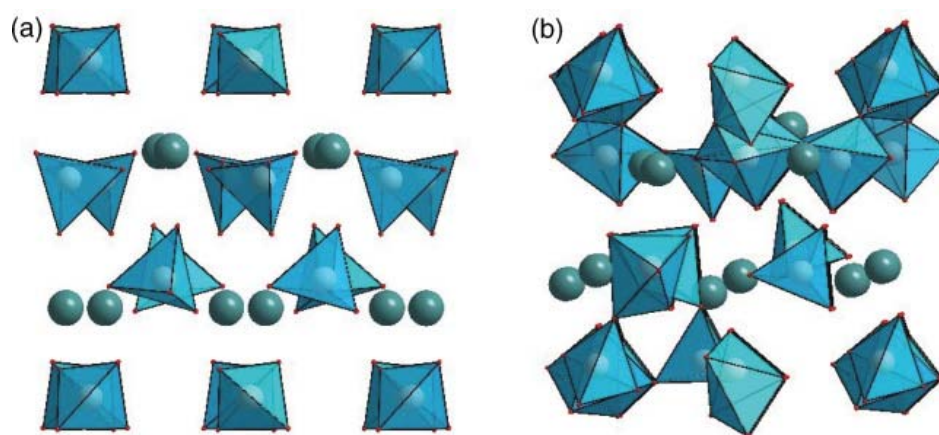


Рисунок 7.29. Структура $\text{R}_2(\text{MoO}_4)_3$ соединений в области давлений $P \leq 3 \text{ ГПа}$ (a) и $3 \text{ ГПа} \leq P \leq 6 \text{ ГПа}$ (b).

"эффектом памяти стекла" (в англоязычной литературе memory glass effect (MGE)).

Впервые MGE был открыт в 1992 году Кругером и Джанлоцем (Kruger and Jeanloz, [37]). Они нашли, что монокристаллический образец AlPO_4 переходит в неупорядоченное (аморфное) состояние под действием давления, но при сбрасывании давления до атмосферного опять возвращается в монокристаллическое состояние с исходной кристаллографической ориентацией. Это явление вызвало широкий интерес среди исследователей и большую дискуссию в научной литературе и на конференциях, которая продолжается в настоящее время. Некоторые авторы высказали сомнения в трактовке результатов Кругера и Джанлоца [247], другие считали, что этот эффект имеет место и связан с недеформированными микрообластями (метками памяти), которые и несут информацию об исходной структуре [248.249]. Однако экспериментально такие метки памяти в аморфном образце AlPO_4 не были обнаружены и вопрос об их строении остался невыясненным.

Надо заметить, что в природе известно множество процессов, в последовательности протекания которых важную роль играют элементы памяти (метки памяти). Например, в развитии биологических объектов хранителями памяти являются гены, в магнитных устройствах хранения за передачу информации ответственны ферромагнитные домены, в проявлении памяти формы металлических сплавов роль меток памяти играют микродвойники и т.д. Причем носителями памяти рассматриваемого процесса, как правило, являются микро- а чаще наноразмерные элементы, экспериментальное наблюдение которых, требует весьма сложных исследований.

Новый эффект памяти стекла долгое время оставался уникальным явлением, наблюдавшимся в единственном объекте – монокристалле AlPO_4 . На примере соединения $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ нами был обнаружен второй случай MGE. Однако в отличие от AlPO_4 , мы экспериментально нашли те самые метки памяти, которые передают информацию об исходной кристаллической структуре образца и, что самое важное, об его кристаллографической ориентации.

Для определения этих меток были проведены комплексные структурные исследования всех выявленных ранее стадий превращений исходно монокристаллического образца молибдата европия. С этой целью монокристалл $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ аморфизировался под давлением и затем ступенчато отогревался при атмосферном давлении до обратной кристаллизации. Оказалось, что метками памяти являются нанокристаллы, расположенные в аморфной матрице и занимающие не более 3-5% объема образца. Несмотря на значительные объемные изменения в процессе барического воздействия ($>15\%$), эти нанодомены имеют скоррелированную взаимную ориентацию и тем самым содержат информацию об исходной кристаллографической ориентации всего образца.

Важно подчеркнуть, что возврат аморфной матрицы в β' фазу происходит скоррелированным образом по всему объему макроскопического образца. Одна из таких возможностей состоит в том, что механизм аморфизации связан с небольшими перестройками в кислородной подсистеме, которые "тянут" за собой перестройки тяжелого фрагмента структуры. В этом случае не требуются диффузионно-контролируемые процессы для создания дальнего порядка из аморфной фазы. Все смещения связаны с изменениями положения ионов кислорода в пределах одной координационной сферы. Качественно сценарий MGE для соединений данного семейства представлен на Рис. 7.30. При сжатии β' фазы она при давлении $P=2.0\pm 0.2$ ГПа переходит в более плотную δ фазу. Напомним, что при этом переходе сохраняется монокристалличность образца, т.е. переход является мартенситного типа, а также сохраняется кристаллографическая ориентация по отношению к исходным осям β' фазы. В δ фазе кислород

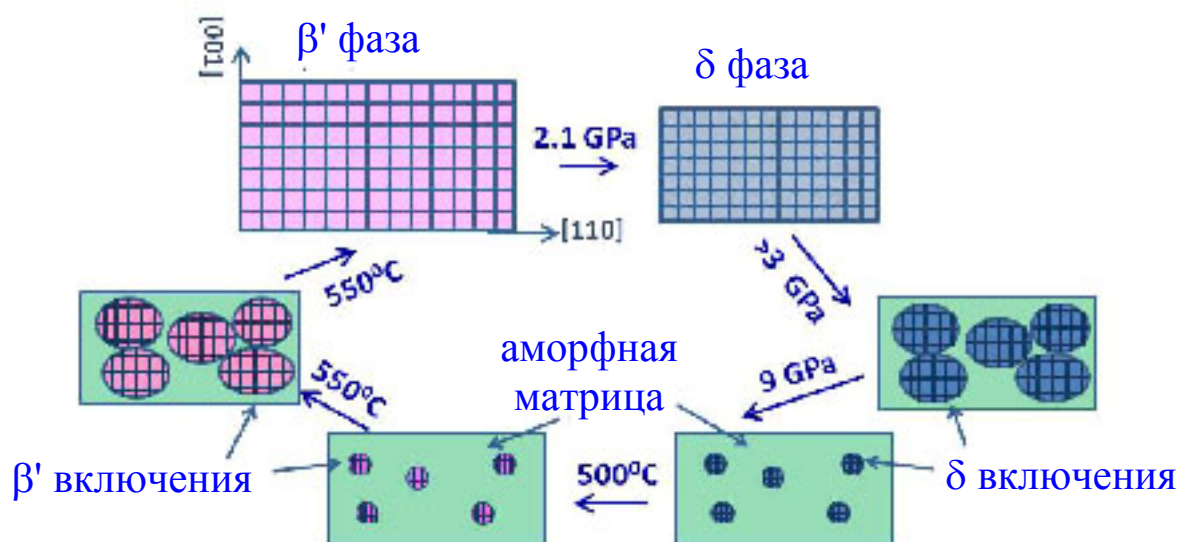


Рисунок 7.30. Схематическое представление MGE в $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$.

частично разупорядочен. Дальнейшее увеличение давления способствует как повышению степени беспорядка в кислородной подрешетке и вариации координационного числа ионов Mo, так и смещению редкоземельных катионов и ионов молибдена из своих структурных позиций. Рост аморфной фазы происходит постепенным образом, так что при каждом давлении сохраняется некоторая доля кристаллических фрагментов, имеющих одну и ту же кристаллографическую ориентацию. При давлении $P=9$ ГПа в образце остается небольшая доля нанокристаллических "островков" δ фазы, которые, тем не менее, все еще имеют скоррелированную ориентацию. При сбросе давления это состояние сохраняется. При отжиге образца при $\sim 500^\circ\text{C}$ вначале происходит фазовый переход $\delta \rightarrow \beta'$ в нанокристаллитах, тогда как большая часть образца остается в аморфном состоянии. В силу того, что фазы δ и β' кристаллографически жестко связаны между собой, то при этом переходе нанокристаллиты сохраняют ориентационную корреляцию. При температуре $\sim 550^\circ\text{C}$ аморфная матрица полностью переходит в β' фазу. Нанокристаллиты служат своеобразными центрами роста, а так как они все имеют одинаковую ориентацию, то и весь образец возвращается в монокристаллическое состояние с исходной ориентацией. Если бы при переходе аморф $\rightarrow \beta'$ фаза

требовались значительные смещения тяжелого фрагмента структуры, то сложно представить себе, чтобы опять образовывалось монокристаллическое состояние. Поэтому предлагаемый авторами [224] механизм аморфизации, как постепенные изменения в кислородной подрешетке, тянущие за собой изменения в позициях тяжелых ионов, не противоречит открытому нами MGE в кристаллах семейства редкоземельных молибдатов.

7.12. Выводы к Главе 7.

Методами барической обработки и “in situ” структурными исследованиями в алмазных наковальнях показано, что при давлениях $P \geq 7-9$ ГПа поликристаллические образцы кристаллов семейства редкоземельных $Gd_2(MoO_4)_3$, $Sm_2(MoO_4)_3$, $Eu_2(MoO_4)_3$, $Tb_2(MoO_4)_3$ и $TbGd(MoO_4)_3$ переходят в аморфное состояние. Аморфная фаза термически стабильна в широком температурном интервале и при нагреве до $510-560^\circ C$ (в зависимости от редкоземельного катиона) переходит не в стабильную при этих условиях, а в метастабильную β -фазу. Переход в стабильную α -модификацию имеет место при более высоких температурах $\sim 700^\circ C$. Установлено, что процесс аморфизации во всех изоструктурных соединениях этого семейства происходит подобным образом. Началу аморфизации предшествует полиморфный фазовый переход при $P \approx 0.20-0.25$ ГПа в более плотную кристаллическую δ фазу. При давлениях выше точки $\beta' \rightarrow \delta$ перехода образец постепенно переходит в аморфное состояние, и этот процесс практически не зависит от степени гидростатичности.

Установлено, что воздействие давления на монокристаллический образец $Eu_2(MoO_4)_3$ приводит к образованию структурно-неоднородного состояния: основная часть образца ($\sim 93-95\%$) находится в аморфной фазе и одновременно в образце присутствуют островки кристаллической фазы высокого давления в виде включений в аморфную матрицу. Размеры доменов кристаллической фазы составляют 5-50 нм, и они расположены ориентационно скоррелированно между собой в объеме образца. Впервые показано, что эти домены играют роль “меток памяти”, благодаря которым при кристаллизации аморфной фазы происходит возврат образца в монокристаллическое состояние с исходной ориентацией (так называемый “эффект памяти стекла”).

Впервые продемонстрирована принципиальная возможность получения белого света на основе одной матрицы (соединение молибдата гадолиния)

легированной тремя оптически активными метками, излучающими свет в красном (Eu), зеленом (Tb) и синем (Tm) диапазонах. Концентрации этих примесей были подобраны так, что при возбуждении кристалла промышленным ультрафиолетовым светодиодом с $\lambda_{\text{max}} = 365$ нм наблюдалось излучение в белом свете с цветовой температурой $\sim 4900\text{K}$, соответствующее летнему солнечному свету. Представляется, что "белый" люминофор, построенный по такому принципу, является более удобным для создания WLED, чем используемые в настоящее время люминофоры, состоящие из двух или трех различных соединений. На данное изобретение получен патент.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе исследовано влияние давления на фазовые переходы и транспортные характеристики в соединениях с динамическим типом беспорядка, а также особенности возникновения под давлением состояний с динамическим и статическим типами беспорядка. В ходе выполнения работы были получены следующие основные результаты:

1. Экспериментально показано, что в кристаллах семейства щелочных гидросульфатов и гидроселенатов при повышении давления расширяются области термической стабильности фаз с трехмерной системой динамически разупорядоченной сетки водородных связей. На фазовой P - T -диаграмме одного вещества может реализовываться несколько различных динамически разупорядоченных состояний, так называемых суперпротонных фаз, отличающихся величиной проводимости и энергией активации. Впервые доказана возможность индуцирования давлением суперпротонных фаз в тех кристаллах, где эти фазы отсутствуют при атмосферном давлении.
2. Установлено, что все исследованные фазовые P - T -диаграммы кристаллов типа $Me_3H(AO_4)_2$ демонстрируют качественное подобие в положении линий в области суперпротонных фазовых переходов в состоянии с квазидвумерными динамически разупорядоченными сетками водородных связей. Для смешанных кристаллов $[(NH_4)_xRb_{1-x}]_3H(SO_4)_2$ установлен скейлинговый характер изменения положения линии суперпротонных фазовых переходов, обусловленный близостью изменения энтропии и линейной зависимостью скачка удельного объема при этом переходе от концентрации x .

3. Найдено, что величина активационного объема в протонных проводниках семейств гидросульфатов и гидроселенатов может принимать как отрицательные, так и положительные значения. На основании анализа полученных данных сделано предположение, что знак и величина активационного объема определяются конкуренцией двух вкладов: зависимостью энергии разрыва водородной связи, с одной стороны, и зависимостью потенциального барьера водородной связи, с другой стороны, от длины этой связи. Впервые измерено отношение Хавена для суперпротонной фазы с динамически разупорядоченной трехмерной сеткой водородных связей и установлено, что последовательность прыжков протона в этой фазе имеет некоррелированный характер, т.е., может быть описана в рамках модели "свободных блужданий".
4. Впервые установлено, что в процессе отогрева метастабильного льда высокого давления *VIII* при атмосферном давлении наблюдается образование статически разупорядоченного состояния, которое является смесью двух аморфных модификаций льда с низкой (*lda*) и высокой (*hda*) плотностями. Найдено, что кристаллическим аналогом аморфного льда высокой плотности является лед высокого давления *VI*. Сделан вывод о том, что аморфный лед высокой плотности кардинально отличается от аморфного льда низкой плотности и имеет самоклатратную структуру, представляющую собой две взаимопроникающие сетки водородных связей, которые не связаны между собой водородными связями.
5. Для расчета метастабильной фазовой *P-T*-диаграммы воды и ее аномальных свойств в области переохлаждения впервые предложена термодинамическая двухуровневая модель, где в качестве двух компонент регулярного раствора были рассмотрены не отдельные

атомы, а кластеры, соответствующие ближайшему порядку двух типов аморфных льдов: аморфного льда низкой (*lda*) и высокой (*hda*) плотностей. Найдено, что линия фазового равновесия $lda \Leftrightarrow hda$ заканчивается в критической точке с координатами $P_{кр}=0.0173$ ГПа и $T_{кр}=230$ К. Выполнен расчет температурных зависимостей всех экспериментально измеренных на сегодняшний день аномалий термодинамических свойств воды в области ее переохлажденного состояния при нормальном давлении. Основной вывод, следующий из наших расчетов метастабильной фазовой T - P диаграммы воды, состоит в том, что все аномальные свойства переохлажденной воды обусловлены существованием второй критической точки, закритической области и спинодалей. Установлено, что при температурах выше точки плавления ($T > 273$ К, $P = 1$ атм.) параметр $c(T)$, характеризующий концентрацию более плотных *hda* кластеров, слабо зависит от температуры и по своей величине близок к 0.6. Таким образом, вода при нормальных условиях может быть рассмотрена как смесь *lda* и *had* кластеров, находящихся в примерном отношении 2:3.

6. На примере соединения Cu_2O впервые доказана возможность образования статического беспорядка (аморфизации) в веществе в результате его химического распада при высоком давлении. Нагрев при давлениях около 30 ГПа показал, что при $T \approx 140^\circ C$ (предраспадная область) образец Cu_2O переходит в аморфное состояние, из которого при более высоких температурах $T \geq 260^\circ C$ образуется нанокристаллическая смесь фаз CuO и Cu . Окончательное формирование кристаллических продуктов распада происходит в широком температурном интервале и завершается при $T \approx 400^\circ C$.
7. Методами барической обработки и "in situ" структурными исследованиями в алмазных наковальнях показано, что при

температурах ниже точки стеклования воздействие высокого давления $P \geq 7-8$ ГПа при комнатной температуре на соединения семейства редкоземельных молибдатов $Gd_2(MoO_4)_3$, $Sm_2(MoO_4)_3$, $Eu_2(MoO_4)_3$, $Tb_2(MoO_4)_3$ и $TbGd(MoO_4)_3$ приводит к их аморфизации (статическому беспорядку). Установлено, что процесс аморфизации во всех изоструктурных соединениях этого семейства происходит подобным образом. Началу аморфизации предшествует полиморфный фазовый переход при $P \approx 2.0-2.5$ ГПа в более плотную кристаллическую δ -фазу. При давлениях выше точки этого перехода образцы редкоземельных молибдатов постепенно становятся аморфными, что характеризуется увеличением интенсивности диффузного рассеяния и уменьшением интенсивности кристаллических рефлексов.

8. Найдено, что аморфное состояние в редкоземельных молибдатах, получаемое воздействием высокого давления, является термически устойчивым при атмосферном давлении в широком температурном интервале, а при нагреве до $510-560^\circ C$ (в зависимости от редкоземельного катиона) переходит не в термодинамически равновесную при этих условиях α -фазу, а в метастабильную β -фазу. Переход в стабильную α -модификацию имеет место при более высоких температурах $\sim 700^\circ C$. На основании проведенных исследований и анализа особенностей поведения низкотемпературной теплоемкости аморфного $Eu_2(MoO_4)_3$ сделан вывод о том, что продукт твердофазной аморфизации подобен получаемым закалкой из жидкости диэлектрическим стеклам.
9. Установлено, что воздействие давления на монокристаллический образец $Eu_2(MoO_4)_3$ приводит к образованию структурно-неоднородного состояния: основная часть образца ($\sim 95\%$) статически разупорядочена (рентгеноаморфная фаза), и одновременно в образце присутствуют

островки δ -фазы высокого давления в виде включений в аморфную матрицу. Размеры доменов кристаллической δ -фазы составляют 5-50 нм, и они расположены ориентационно скоррелированно между собой в объеме образца. Впервые показано, что эти домены играют роль "меток памяти", благодаря которым при кристаллизации аморфной фазы происходит возврат образца в монокристаллическое состояние с исходной ориентацией (так называемый "эффект памяти стекла").

БЛАГОДАРНОСТИ

В заключение автору хотелось бы выразить искреннюю благодарность всем сотрудникам ИФТТ РАН, чья помощь была неоценима при выполнении этой работы. Особую благодарность хотелось бы выразить проф. Е.Г. Понятовскому, постоянное общение с которым плодотворно повлияло на научную активность автора.

Автор считает своим приятным долгом поблагодарить своих соавторов сотрудников ИФТТ РАН д.ф.-м.н. С.З.Шмурака, д.ф.-м.н. А.С. Аронина, к.ф.-м.н. А.И.Колесникова, к.ф.-м.н. Б.С.Редькина, к.ф.-м.н. С.С.Хасанова, к.ф.-м.н. Г.Е.Абросимову, к.ф.-м.н. Е.А.Кудренко и к.ф.-м.н. А.П.Киселева.

Автор благодарен, к сожалению, ушедшим из жизни сотрудникам ИК РАН д.ф.-м.н. Л.А.Шувалову и д.ф.-м.н. А.И.Баранову за плодотворное сотрудничество по исследованию суперпротонных проводников и с большим теплом вспоминает семинары по этой теме, проводимые в г.Дубне.

Автор признателен своим зарубежным коллегам и соавторам А. I. Privalov, F. Fujara, V.Dmitriev, O. Lips, D. Machon, M. Awano, M. Calvo-Dalborg и U. Dalborg за плодотворное сотрудничество и помощь во время его работы за рубежом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Укше Е.А., Букун Н.Г. Твердые электролиты. – М.:Наука, 1977.
2. Физика суперионных проводников: Пер. с англ. / Под ред. М.Б.Саломон. – Рига: Зинанте, 1982.
3. Proton conductors. Solids, membranes and gels-materials and devices / Edited by Philippe Colomban. – Cambridge University Press, 1992.
4. Kreuer K.-D. Proton Conductivity: Materials and applications // Chem. Mater. – 1996. Vol.8. – P.610-641.
5. Solid Electrolytes and Their Applications / Edited by E.C.Subbarao. – Plenum Press, New York, 1980.
6. Баранов А.И., Шувалов Л.А., Щагина Н.М. Суперионная проводимость и фазовые переходы в кристаллах CsHSO_4 и CsHSeO_4 // Письма в ЖЭТФ. – 1982. Т.36. – N11.– С. 381-384.
7. Баранов А.И., Шувалов Л.А., Щагина Н.М. Суперионный фазовый переход в дейтеросульфате цезия и его сегнетоэластические свойства // Кристаллография. – 1984. Т.29. – N6. – С. 1203-1205
8. Баранов А.И., Макарова И.П., Мурадян Л.А., Трегубченко А.В., Шувалов Л.А., Симонов В.И. Фазовые переходы и протонная проводимость в кристаллах $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ // Кристаллография. – 1987. Т.32. – N3. – С. 682-694.
9. Баранов А.И., Трегубченко А.В., Шувалов Л.А., Щагина Н.М., Исследование фазовых переходов и протонная проводимость в кристаллах $\text{Cs}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ и $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ // ФТТ. – 1987. Т.29. – N8.– С. 2513-2516.
10. Blinc R., Dolinsec J., Lanajnar G., Zupancic J., Shuvalov L.A., Baranov A.I., Spin-Lattice Relaxation and Self-Diffusion Study of the Protonic Superionic Conductors CsHSeO_4 and CsHSO_4 // Phys. Stat. Sol. –1984. –V.123b. – P.K83-K87.

11. Дмитриев В.П., ИК-спектры и структура гидросульфата цезия // Кристаллография. – 1986. – Т.31. – N4. – С. 695-699.
12. Меринов Б.В., Баранов А.И., Кристаллическая структура суперионной фазы CsDSO₄ и фазовые переходы в гидро и дейтеросульфатах (селенатах) цезия // Кристаллография. – 1987. – Т.32. – N1. – С. 86-92.
13. Baranov A.I., Merinov B.S., Tregubchenko A.V., Khiznichenko V.P., Shuvalov L.A., Schagina N.M. Fast proton transport in crystals with a dynamically disordered hydrogen bond network // Solid State Ionics. – 1989. – V.36. –P. 279-282.
14. Belushkin A.V., Carlile C.J., Shuvalov L.A. The diffusion of protons in the superionic conductor CsHSO₄ by quasielastic neutron scattering // J. Phys: Condens. Matter. –1992. – V.4. – P. 389-398.
15. Zetterstrom P., Belushkin A.V., McGreevy R.L., Shuvalov L.A. Structure and proton conduction in CsDSO₄ // Solid State Ionics. –1999. V.116. – P. 321-329.
16. Mishima O., Calvert L. D. and Whalley E. ‘Melting’ ice I at 77 K and 10 kbar: a new method of making amorphous solids. // Nature. –1984. V.310. P. 393-395.
17. Whalley E. Amorphization of ice Ih by pressure at 77 K // J. Less-Common Metals. -1988. – V.140. –P. 361-373.
18. Mishima O., Calvert L. D. and Whalley E. An apparently first-order transition between two amorphous phases of ice induced by pressure // Nature. – 1985. – V.314. P.76-78.
19. Loerting T., Giovambattista N. Amorphous ices: experiments and numerical simulations // J. Physics: Cond. Matter. –2006. – V.18. – P.R919-R977.
20. Loerting T., Winkel K., Seidl M., Bauer M., Mitterdorfer C., Handle P.H., Salzmann Ch.G., Mayer E., Finney J.L. and Bowron D.T. How many amorphous ices are there? // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2011. – V.13. – P.8783-8794.

21. Mishima O. Polyamorphism in water // Proc. Jpn. Acad. –2010. V. B86. –N3. – P.165-175.
22. Floriano M. A., Whalley E., Svensson E. C., and Sears V. F. Structure of High-Density Amorphous Ice by Neutron Diffraction // Phys. Rev. Lett. – 1986. –57. –P.3062-3064.
23. Bellissent-Funel M.-C. Is there a liquid-liquid phase transition in supercooled water? // Europhys. Lett. –1998. –V.42. –P.161-166.
24. Poole P.H., Sciortino F., Essman U. and Stanley H. E. "Phase Behavior of Metastable Water" // Nature. –1992. –V. 360, –P. 324-328.
25. Poole P. H., Sciortino F., Essmann U., and Stanley H. E. Phase Diagram for Amorphous Solid Water // Phys. Rev. E. –1993. – V.48. – P.3799-3817.
26. Poole P. H., Essmann U., Sciortino F., and Stanley H. E. The Spinodal of Liquid Water // Phys. Rev. E. –1993. – V.48. – P.4605-4610.
27. Poole P. H., Sciortino F., Grande T., Stanley H. E. and Angell C. A. Effect of Hydrogen Bonds on the Thermodynamic Behavior of Liquid Water // Phys. Rev. Lett. –1994. –V.73. –P.1632-1635.
28. Scala A., Starr F. W., Nave E. La, Stanley H. E., and Sciortino F. Free energy surface of supercooled water // Phys. Rev. E. –2000. –V.62. –N6. P.8016-8020.
29. Yamada M., Mossa S., Stanley H. E., Sciortino F. Interplay between Time-Temperature-Transformation and the Liquid-Liquid Phase Transition in Water // Phys. Rev. Lett. –2002. –V.88, P.195701-195705.
30. Xu L., Kumar P., Buldyrev S. V., Chen S.-H., Poole P. H., Sciortino F. and Stanley H. E. Relation between the Widom Line and the Dynamic Crossover in Systems with a Liquid-Liquid Critical Point // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. –2005. –V.102. –P.16558-16562.
31. Понятовский Е.Г., Сеницын В.В., Позднякова Т.А. Вторая критическая точка и низкотемпературные аномалии физических свойств воды // Письма в ЖЭТФ. –1994. –Т.60. –N5. С. 352-356.

32. Ponyatovsky E.G., Sinitsyn V.V., Pozdnyakova T.A. The metastable T-P-phase diagram and anomalous thermodynamic properties of supercooled water // *J. Chem. Phys.* –1998. –V.109. – N6. – P.2413-2422.
33. Ponyatovsky E.G., Sinitsyn V.V. Thermodynamics of stable and metastable equilibria in water in the T-P region // *Physica B: Condens. Matt.* –1999. – V.265, –P.121-127.
34. Sharma S.M., Sikka S.K. Pressure induced amorphization of materials. // *Progress in Materials Science.* –1996. –V.40. –P.1-77.
35. Ponyatovsky E.G. and Barkalov O.I. Pressure-induced amorphous phases // *Materials Science Reports.* 1992.-V. 8.-P. 147-191.
36. Arora A.K. Pressure-induced amorphization versus decomposition // *Solid State Communications.* –2000. – V.115. – P. 665-668.
37. Kruger M. B. AND Jeanoloz R. Memory Glass: An Amorphous Material Formed from $AlPO_4$ // *Science.* –V.249. –P.646-649.
38. Sankaran H., Sharma Surinder M., Sikka S. K. and Chidambaram R. Pressure induced amorphization of $AlPO_4$ // *Pramana J. Phys.* –1990. –V.35. –P.177-180.
39. Jayaraman A., Wood D. L., and Maines R. G. High-pressure Raman study of the vibrational modes in $AlPO_4$ and SiO_2 (a-quartz) // *Phys. Rev. B* –1987. – V.35. –P.8316-8321.
40. Polian A., Grimsditch M. and Philippot E. Memory effects in pressure induced amorphous $AlPO_4$ // *Phys. Rev. Lett.* -1993. –V.71 –P.3143-3145.
41. Kudrenko E., Khasanov S., Sinitsyn V., Roddatis V., Shmurak S., Redkin B. and Ponyatovsky E. The origin of memory glass effect in pressure amorphized rare-earth molybdates // *Acta Cryst.* –2011. –V.A67, –P. 98.
42. Bellissent-Funell M. C. and Bosio L. A neutron scattering study of liquid D_2O under pressure and at various temperatures // *J. Chem. Phys.* –1995. – V.102. –P.3727-2735.

43. Dougherty R.C. and Howard L.N. Equilibrium structural model of liquid water: Evidence from heat capacity, spectra, density, and properties // *J. Chem. Phys.* –1998. –V.109. –N17. –P.7379- 7393.
44. Shpakov V.P., Rodger P.M., Tse J.S., Klug D.D., and Belosudov V.R. Thermodynamic Discontinuity between Low-Density Amorphous Ice and Supercooled Water // *Phys. Rev. Lett.* –2002. –V.88. –N15. –P.155502-155505.
45. Eremets M. *High Pressure Experimental Methods* – Oxford University Press, 1996.
46. Jayaraman A. Diamond anvil cell and high-pressure physical investigations // *Reviews of Modern Physics.* –1983. –V.55. –N1. P. 65-108.
47. Böhler R., Musshoff H. G., Ditz R., Aquilanti G., Trapananti A. Portable laser-heating stand for synchrotron applications. // *Rev. Sci. Instrum.* –2009. –V.80. –P.045103-045106.
48. Kuwayama Y., Hirose K., Sata N. and Ohishi Y. The Pyrite-Type High-Pressure Form of Silica // *Science.* –2005. –V.309. –P.923-925.
49. Циклис Д.С. Техника физико-химических исследований при высоких и сверхвысоких давлениях. – Издательство «Химия», 1965.
50. Антонов В.Е. Свойства фаз высокого давления в системах металл–водород. // Диссертация на соискание ученой степени доктора физ.–мат. наук. Черноголовка. 1984.
51. Forman R.A., Piermarini G.J., Barnett J.D. & Block S. Pressure Measurement Made by the Utilization of Ruby Sharp-Line Luminescence // *Science.* –1972. –V.176. – P.284—285.
52. Dubrovinsky L.S., Saxena S.K., Lazor P. High-pressure and high-temperature in situ X-ray diffraction study of iron and corundum to 68 GPa using an internally heated diamond anvil cell // *Physics and Chemistry of Mineral.* – 1998. –V.25(6). –P.434-441.
53. Jonscher A.K. Analysis of the alternating current properties of ionic conductors // *J. Mater. Sciences.* –1978. –V.13. –P.553-562.

54. Archer W.I., Armstrong R.D. The application of AC impedance methods in solid electrolytes // *Electrochemistry*. –1980. –V.7. –P.157-202.
55. Boukamp B.A. A nonlinear least squares fit procedure for analysis of immittance data of electrochemical systems // *Solid State Ionics*. –1986. –V.20. –P.31-44.
56. *Impedance Spectroscopy, Theory, Experiment and Applications*. Edited by E.Barsoukov and J.R.Macdonald (2nd edition). – Wiley-Inter-Science, New York, 2005.
57. Frenkel L. On the Measurements of Dielectric Losses and Surface Conductivity of Dielectrics in Parallel Plane Test Capacitors. *J. Res. Nat. Bur. Standarts – A Physics and Chemistry*. –1964. –V.68A. –N2. –P.185-188.
58. Kraus W. and Nolze G. POWDER CELL - a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns // *J. Appl. Cryst.* (1996). 29, 301
59. Сумин В.В. Изучение кластеризации дефектов в переходных металлах с помощью неупругого рассеяния нейтронов // Диссертация на соискание ученой степени доктора физ.–мат. наук. Дубна. 2007
60. Балагуров А.М., Миронова Г.М. Изучение кинетики реакции гидратации трехкальциевого алюмината методом дифракции нейтронов // *Краткие сообщения ОИЯИ*, 19-86, Дубна, –1986. С.50-56.
61. Миронова Г.М. Сообщение ОИЯИ, Дубна. –1988. –P13-88-326.
62. Belushkin A.V., David W.I.F., Ibberson R.M., Shuvalov L.A. High-Resolution Neutron Powder Diffraction Studies of the Structure of CsHSO₄ // *Acta Cryst.* –1991. – B47. – P. 161-166.
63. Haysahi S., Mizuno M. Proton diffusion in the superprotonic phase of CsHSO₄ studied by ¹H NMR relaxation // *Solid State Ionics*. –2004. –V.171. –P.289-293.
64. Komukae M., Osaka T., Makita Ya., Ozaki T., Itoh K., Nakamura E. Dielectric and Thermal Studies of New Phase Transitions of CsHSO₄ // *J. Phys. Soc. Japan*. –1981. –V.50. –N10. –P. 3187-3188.

65. Москвич Ю.Н., Суховский А.А., Розанов О.В. Исследование ионных движений и высокотемпературного фазового перехода в кристаллах NH_4HSO_4 и RbHSO_4 // ФТТ. –1984. –Т.26. –В.1. –С.38-44.
66. Белушкин А.В. Исследования систем с разупорядоченными водородными связями методом рассеяния нейтронов // Кристаллография. –1997. –Т.42. –N3. –С. 549-576.
67. Baranovski B., Friesel M., Lunden A. Pressure dependence of phase transitions in CsHSO_4 studied with differential scanning calorimetry // Physica A. –1989. –V.156. –P.353-363.
68. Friesel M., Baranovski B., Lunden A. Pressure dependence of the transition to the proton conducting phase of CsHSO_4 , CsHSeO_4 and RbHSO_4 studied by differential scanning calorimetry // Solid State Ionics. –1989. –V.35. –P.85-89.
69. Дилянян Р.А. Рентгенодифракционные исследования суперионных проводников семейств MeXSO_4 ($\text{Me}=\text{NH}_4, \text{Rb}, \text{Cs}$; $\text{X}=\text{H}, \text{D}$) // Диссертация на соискание ученой степени кандидата физ.-мат. наук. Черноголовка. 1989.
70. Балагуров А.М., Белушкин А.В., Бескровный А.И., Вратислав С., Вонсицки Я., Датт И.Д., Длоуга М., Ирак З., Натканец И., Савенко Б.Н., Шувалов Л.А. Кристаллографические данные и симметрия гидросульфатов и гидроселенатов цезия // Краткие сообщения ОИЯИ. – 1985. –N13-85. –С.17-28.
71. Yokota S, Takanohashi N, Osaka T and Makita Y. Dielectric and Thermal Studies on New Phase Transition of CsHSeO_4 // J. Phys. Soc Japan. –1982. – V.51. –P.199-202.
72. Pham-Thi M., Colomban Ph., Novak A. and Blinc R. Phase transitions in superionic conductors CsHSO_4 and CsHSeO_4 // Solid State Communication. – 1985. –V.55. –N4. –P.265-270.

73. Yamawaki H., Fujihisa H., Sakashita M., and Honda K. Vibrational spectra of CsHSO_4 at high pressure and high temperature // *Phys. Rev.B.* –2007. –V.75. –P.094111-094116.
74. Bagdassarov N. Phase transitions in CsHSO_4 up to 2.5 GPa: Impedance spectroscopy under pressure // *J. Phys. and Chem. Solids.* –2011. –V.72. –P.236-244.
75. Бескровный А.И., Шахматов В.С. Система водородных связей в фазах высокого давления кристалла CsHSO_4 // *Кристаллография.* –2002. –Т.47. –N1. –С. 101-107.
76. Belushkin A.V., Adams, Hull S., Kolesnikov A.I., Shuvalov L.A. *Phys. B: Condens. Matt.* –1995. –V.213-214. –P.1034-1036.
77. Bridgman P.W. Polymorphism at High Pressures // *Proc. Am. Acad. Arts and Sciences.* –1916. –V.52. –N3. –P.91-187.
78. Поландов И.Н., Мылов В.П., Струков В.А., О р-Т диаграмме сегнетоэлектрического кристалла NH_4HSO_4 // *ФТТ.* –1968. Т.10. –С.2232-2234.
79. Gesi K., Ozawa K. Pressure-Temperature Phase Diagram of Ferroelectric Ammonium Bisulfate NH_4HSO_4 // *J. Phys. Soc. Japan.* –1977. –V.43. –P.563-569.
80. Баранов А.И., Понятовский Е.Г., Сеницын В.В., Федосюк Р.М., Шувалов Л.А. Суперионная проводимость в кристалле NH_4HSO_4 , индуцированная высоким давлением // *Кристаллография.* –1985. –Т.30. –N 6. –С.1121-1123.
81. Aizu K. Mechanism of the Sequence of Phase Transitions [Orthorhombic→Monoclinic Nonferroelectric→Monoclinic Ferroelectric] in NH_4HSO_4 // *J. Phys. Soc Japan.* –1974. –V.36. –P.937-943.
82. Ready A.D., Sathyanarayn D.M., Sastry G.S. Proton Conduction in $(\text{NH}_4)\text{HSO}_4$ Single Crystals // *Phys. Stat. Solidi (a).* –1982.– V.73. –P. K41-K45.

83. Баранов А.И., Сеницын В.В., Понятовский Е.Г., Шувалов Л.А. Фазовые переходы в поверхностных слоях в кристаллах гидросульфатах // Письма в ЖЭТФ. –1986. –Т.44. –С.237-240.
84. Pepinsky R., Vedam K., Ferroelectric Transition in Rubidium Bisulfate // Phys. Rev. –1960. –V.117. –P.1502-1503.
85. Gesi K., Ozawa K. Effect of Hydrostatic Pressure on the Ferroelectric Curie Temperature of Rubidium Bisulfate RbHSO_4 // J. Phys. Soc. Japan. –1973. – V.35. –P.1268-1268.
86. Gesi K., Ozawa K. Effect of Hydrostatic Pressure on the Phase Transitions in Ferroelectric RbHSO_4 and RbDSO_4 // J. Phys. Soc. Japan. –1975. –V.38. – P.459-462.
87. Сеницын В.В., Понятовский Е.Г., Баранов А.И., Шувалов Л.А., Боброва Н.И. Суперионная проводимость и фазовая P-T-диаграмма RbHSO_4 // ФТТ. –1988. –Т.30. –N 9. –С. 2838-2841.
88. Friesel M., Baranowski B., Lunden A. Pressure Dependence of the melting of RbHSO_4 // Z. Naturforsch. –1990. –V.45a. –P.1045-1047.
89. Asahi T., Hasebe K. Crystal Structure of the High Pressure Phase of RbHSO_4 // J. Phys. Soc. Japan. –1996. –V.65. –P.3233-3236.
90. Baranowski B., Friesel M., Lunden A.Z. New Phase Transition in CsHSeO_4 , CsH_2PO_4 , RbHSO_4 , RbHSeO_4 , and RbH_2PO_4 // Naturforsch. A. –1986. – V.41a. –P.981-982.
91. Poprawski R., Dzierdzic J. Hydrostatic pressure influence on phase transitions in Rubidium Hydrogen Selenate crystals // Solid State Commun. –1988. – V.66. –P.1257-1260.
92. Твердые тела под высоким давлением. Под редакцией В.Пол и Д.Варшауэр. Перевод с англ. А.П.Виноградовой. –И.: Мир, 1966.
93. Баранов А.И. Аномальные электрические свойства и структурные фазовые переходы в кристаллах с водородными связями. // Диссертация на соискание ученой степени доктора физ.–мат. наук. Москва. 1992.

94. Sinitsyn V.V. Pressure effect on phase transitions in MeHAO₄ superprotonic conductors (A = S, Se and Me = NH₄, Rb, Cs) // J. Mater. Chem. –2010. – V.20. –P.6226-6234.
95. Itoh K., Ozaki T., Nakamura E. Structure of Cesium Hydrogensulfate // Acta Cryst. B. –1981. –V.37. –P.1908-1909.
96. Asahi T., Hasebe K. Crystal Structure of the high Pressure Phase of RbHSO₄ // J. Phys. Soc. Japan. –1996. –V.65. –N10. –P.3233-3236.
97. Komukae M., Tanaka M., Osaka T., Makita Ya., Kozawa K., Uchida T. Hydrogen Rearrangements in CsHSeO₄ Accompanied with both the Phase Transition and Domain-Boundary-Movement // J. Phys. Soc. Japan. –1990. – V.59. –N1. –P.197-206.
98. Pawlowski A., Pawlaczyk Cz., Hilczer B. Electric conductivity in crystal group Me₃H(SeO₄)₂ (Me: NH₄⁺, Rb⁺, Cs⁺) // Solid State ionics. –1990. –V.44. –P.17-19.
99. Диланян Р.А., Синицын В.В., Шехтман В.Ш., Баранов А.И., Шувалов Л.А. Обнаружение в кристалле Rb₃H(SeO₄)₂ фазы, промежуточной между низкопроводящей и суперпротонной // Кристаллография. –1994. – Т.39. –N3. С.484-487.
100. Merinov B.V., haile S.M., Bismayer U. Crystal structure of the “intermediate” phase of the protonic conductor Rb₃H(SeO₄)₂ // Solid State Ionics. –2002. – V.146. P.355-365.
101. Sinitsyn V.V., Baranov A.I., Ponyatovsky E.G., Shuvalov L.A. P-T-phase diagram of superprotonic conductor Rb₃H(SeO₄)₂ // Ferroelectrics. –1995. – V.167. –P.67-72.
102. Gesi K., Ozawa K. Pressure-Temperature Phase Diagram of Triammonium Hydrogen Disulfate (NH₄)₃H(SO₄)₂ // J. Phys. Soc. Japan. –1977. –V.43. –N2. –P.570-574.
103. Suzuki S., Oshino Ya., Gesi K., Makita Ya. Calorimetric Study on Phase Transitions in (NH₄)₃H(SO₄)₂ // J. Phys. Soc. Japan. –1979. –V.47. –N3. – P.874-877.

104. Reddy A.D., Sathyanarayan S.G., Sastry G. S. Proton conduction in $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ single crystals // *Solid State Communications*. –1982. –V.43. – N12. –P.937-940.
105. Синицын В.В., Баранов А.И., Понятовский Е.Г. Фазовые Р-Т-диаграммы и протонная проводимость в кристаллах $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ и $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ // *ФТТ*. –1995. –Т.37. –N7. –С. 157-167.
106. Sinitsyn V.V., Baranov A.I., Ponyatovsky E.G. Pressure effect on superprotonic phase transition in mixed $[(\text{NH}_4)_x\text{Rb}_{1-x}]_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ crystals // *Solid State Ionics*. –2000. –V.136-137. –P.167-171.
107. A.I.Baranov, V.V.Dolbinina, E.D.Yakushkin, V.Yu.Vinnechenko, V.H.Schmidt, S.Lanceros-Mendez Influence of NH_4 -Rb substitution on the phase transitions with different kinds of proton disorder in mixed $[(\text{NH}_4)_{1-x}\text{Rb}_x]_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ crystals // *Ferroelectrics*. –1998. –V.217. –N1. –P.285-295.
108. Yamawaki H., Fujihisa H., Sakashita M., Honda K., Gotoh Y. Vibrational and structural study in phase I of $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ // *Physica B*. –2010. –V.405. – P.291-295.
109. Джавадов Н.А., Салейда В. Фазовый переход в кристаллах типа $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$. Симметричный анализ упорядочения протонов. // *Препринт ОИЯИ Р17-89-373*. –1989.
110. Chisholm C.R.I., Jang Y. H., Haile S.M., and Goddard W.A. Superprotonic phase transition of CsHSO_4 : A molecular dynamics simulation study // *Phys. Rev. B*. –2005. –V.72. P.134103-134122.
111. Wood B. C. and Marzari N. Proton dynamics in superprotonic CsHSO_4 // *Phys. Rev. B*. –2007. –V.76. P.134301-134313.
112. Баранов А.И. Кристаллы с разупорядоченными сетками водородных связей и суперпротонная проводимость // *Кристаллография*. –2003. – Т.48. –С.1081-1107.
113. Синицын В.В., Понятовский Е.Г., Баранов А.И., Трегубченко А.В., Шувалов Л.А. Анизотропия протонной проводимости в CsHSO_4 и

CsDSO₄ кристаллов и влияние на нее гидростатического давления // ЖЭТФ. –1991. –Т.100. –N2(8). – С.693-706.

114. Materials science research, V.9. Mass Transport Phenomena in Ceramics / Editors: A. R. Cooper, A. H. Heuer. – Plenum Press, New York, 1975.
115. Samara G.A. High-pressure studies of ionic conductivity in solids // Solid State Physics: Advances in Research and Applications. –1984. –V.38. –P.1-80.
116. Bradley R.S., Munro D.C., Ali S.I. The migration of protons in solids at high pressures in the presence of electric field // J. Inorg. Nucl. Chem. –1979. – V.32, P.2513-2520.
117. Chan R.K., Davidson D.W., Whalley E. Effect of pressure on the dielectric properties of Ice I. // J.Chem.Phys. –1963. –V.43. –P.2376-2383.
118. Kreuer K.D., Stoll I., Rabenau H₃O₂AsO₄*2H₂O(HUAs) under pressure indication for transition from vehicle mechanism to Grotthuss mechanism // Solid State Ionics. –1983. –V.9-10. –P.1061-1064.
119. Хайновский Н.Г., Павлюхин Ю.Т., Хайретдинов Э.Ф. Изотопный эффект и механизм проводимости в CsHSO₄ // Изв. СО АН СССР. Сер.хим. – 1985. –N11. –В.4. –С.99-105.
120. Хайновский Н.Г., Павлюхин Ю.Т., Хайретдинов Э.Ф., Болдырев В.В. Механизм переноса протона в кристаллах CsHSO₄ // Докл. АН СССР. – 1985. - Т.283, N 1. - С.172-175.
121. Norby T., Friesel M., Mellander B.E. Proton and deuteron conductivity in CsHSO₄ and CsDSO₄ by in situ isotopic exchange // Solid State Ionics. – 1995.–V.77. –P.105-110.
122. Синицын В.В., Баранов А.И. Компенсационный закон для протонных проводников группы Me_nH_m(AO₄)_p // Электрохимия. –1996. –Т.32. –N4. – С.464-468.
123. Uvarov N.F., Hairetdinov E.F. The compensation law for conductivity of ionic crystals // Journal of Solid State Chemistry. –1986. –V.62. –N.1. –P.1-10.

124. Гурьянова Е.Н., Гольдштейн И.П., Перепелкова Т.И. Полярность и прочность межмолекулярной водородной связи // Успехи химии. –1976. –Т. 45. –N 9. –С. 1568-1593.
125. Shinar J., Davidov D., and Shaltiel D. Proton NMR study of diffusion in continuous, nonstoichiometric metal-hydrogen systems: HfV_2H_x and ZrV_2H_x // Phys. Rev. B. –1984. –V.30. –P.6331-6341.
126. Баранов А.И. Аномалии протонной проводимости при структурных фазовых переходах в кристаллах с водородными связями // Изв. АН СССР. Сер. физ. –1987. –Т.52. –С.2146-2155.
127. Синицын В.В. Фазовые переходы и протонная проводимость в кристаллах с водородными связями при высоком давлении. // Диссертация на соискание ученой степени кандидата физ.-мат. наук. Черногловка. 1990.
128. Sharon M. and Kalia A. K. Injection and migration of protons in single crystals of KHSO_4 // J. Chem. Phys. –1977. –V.66. –N7. – P.3051-3055.
129. Гуревич Ю. Я., Харкац Ю. И. Особенности термодинамики суперионных проводников. // Усп. Физ. Наук. –1982. –Т.136. –N 4. –С. 693-728.
130. Chemical kinetics.-High Pressure Physics and Chemistry // Ed. Bradley R.S., Academic Press, London & New York, 1963.
131. Makimoto S., Pressure dependence of the α -chynuopsin-catalyzen hydrolysis of amide and anilides. Evidence for the single-proton transfer mechanism // J. Phys. Chem. –1984. –V.88. –P.6021.
132. Sawamura S., Tsuchiya M., Taniguchi Y., Suzuki K. Effect of pressure on the hydrogen bond formation between phenol as a proton donor and three ethers in N-hexane // Physica. –1986. –V.139. –P.732-735.
133. Lippincott E.R., Schroeder R. One – Dimensional Model of the Hydrogen Bond. J. Chem. Phys. –1955. –V.23. –N6. –P.1099-1106.
134. Schroeder R., Lippincott E.R. Potential function model of hydrogen bonds. II // J. Phys. Chem. –1957. –V.61. –N 7. –P. 921–928.

135. Arčon D., Blinc R., Dolinšek J., and Shuvalov L. A. NMR study of deuteron interbond motion in CsDSO₄ // *Phys. Rev. B.* –1997. –V.55. –P.8961-8966.
136. Ryzhkin I.A. Superionic transition in Ice // *Solid State Comm.* –1985. –V.56. –P.57-60.
137. Cavazzoni C., Chiarotti G. L., Scandolo S., Tosatti E., Bernasconi M., Parrinello M. Superionic and Metallic States of Water and Ammonia at Giant Planet Conditions // *Science.* –1999. –V.283. –P.44-46.
138. Benoit M., Bernasconi M., Focher P., and Parrinello M. New High-Pressure Phase of Ice // *Phys. Rev. Lett.* –19996. –V.76. –N16. –P.2934-2936.
139. Goncharov A. F., Goldman N., Fried L. E., Crowhurst J. C., Kuo I-F. W., Mundy Ch. J. and Zaug J. M. Dynamic Ionization of Water under Extreme Conditions // *Phys. Rev. Lett.* –2005. –V.94. –P.125508-125511.
140. Schwegler E., Sharma M., Gygi F. and Galli G. Melting of ice under pressure // *PNAS.* –2008. –V.105. –P.14779-14783.
141. Whalley E., Klug D.D., Floriano M.A., Svenson E.C. and Sears V.F. Recent work on high-density ice // *J. de Phys.* –1987. –V.48. –P.(C1)429-(C1)434.
142. Burton E. F. and Oliver W. F. The Crystal Structure of Ice at Low Temperatures // *Proc. R. Soc. Lond. A.* –1935. –V.153. –P.166-172.
143. Brüggeller P. & Mayer E. Complete vitrification in pure liquid water and dilute aqueous solutions // *Nature.* –1980. –V.288. –P.569-571.
144. Mayer E. and Brüggeller P. Vitrification of pure liquid water by high pressure jet freezing // *Nature.* –1982. –V.298. –P.715-718.
145. Mayer E. New method for vitrifying water and other liquids by rapid cooling of their aerosols // *J. Appl. Phys.* –1985. –V.58. –P.663-667.
146. Johari G. P., Hallbrucker A. & Mayer E. The glass–liquid transition of hyperquenched water // *Nature.* –1987. –V.330. –P.552-553.
147. Elsaesser M. S., Winkel K., Mayer E. and Loerting T. Reversibility and isotope effect of the calorimetric glass → liquid transition of low-density amorphous ice // *Phys. Chem. Chem. Phys.* –2010. –V.12. –P.708-712.

148. Mishima O. Reversible first-order transition between two H₂O amorphs at 0.2 GPa and 135 K // *J. Chem. Phys.* –1994. –V.100. –P.5910-5912.
149. Железный Б.В. Плотность переохлажденной воды // *Журнал Физ. Хим.* – 1969. –Т.43. –N9. –С.2343-2344.
150. Angell C.A. *Water: A Comprehensive Treatise*, V.7. Ed. By F.Franks. Plenum, New York, 1972.
151. Speedy R.J., Angell C.A. Isothermal compressibility of supercooled water and evidence for a thermodynamic singularity at –45°C // *J.Chem. Phys.* –1976. – V.65. –P.851-858.
152. Kanno H., Angell C.A. Water: Anomalous compressibilities to 1.9 kbar and correlation with supercooling limits // *J. Chem. Phys.* –1979. –V.70. –P.4008-4016.
153. Oguni M. and Angell C. A. Anomalous components of supercooled water expansivity, compressibility, and heat capacity (C_p and C_v) from binary formamide+water solution studies // *J. Chem. Phys.* –1983. V.78. –P.7334-7342.
154. Speedy R.J. Stability-Limit Conjecture. An Interpretation of the Properties of Water // *J. Phys. Chem.* –1982. –V.86. –P.982-991.
155. Angell C. A. Supercooled Water // *Ann. Rev. Phys. Chem.* –1983. –V.34. – P.593-630.
156. Speedy R.J. Thermodynamic Properties of Supercooled Water at 1atm // *J. Phys. Chem.* –1987. –V.91. –N12. –P.3354-3358.
157. Malenkov G. Liquid water and ices: understanding the structure and physical properties // *J. Phys.: Condens. Matter* –2009. –V.21. –N28. –P.283101-283135.
158. Klug D.D., Handa Y.P., Tse J.S., Whalley E. Transformation of ice VIII to amorphous ice by “melting” at low temperature // *J. Chem. Phys.* –1989. – V.90. –P.2390-2392.
159. Handa Y.P., Klug D.D., Whalley E. Phase transition of ice V and VI // *J. de Phys.* –1987. –48. –N3. –P.(C1)435-(C1)440.

160. Ross D.K. Neutron scattering studies of metals hydrogen system. Hydrogen in metals: Properties and Application. Ed. by H.Wipf. Springer, V.73, 1995.
161. Li J. Inelastic neutron scattering studies of hydrogen bonding in ices // J. Chem. Phys. –1996. –V.105. –P.6733-6755.
162. Li J.C., Ross D.K., Howe L., Hall P.G., Tomkinson J. Inelastic incoherent neutron scattering spectra of single crystalline and polycrystalline ice Ih // Physica B. –1989. –V.156&157. –P.376-379.
163. Li J.-C., Ross D.K. Neutron Scattering Studies of Ice Dynamics Part II– Lattice Dynamic Calculation on Ice Ih Based on the Orientationally Disordered Dipol Model // Physics and Chemistry of Ice. Ed. By N.Maeno and T.Hondoh. Hokkaido University Press, 1992.
164. Li J.□C., Londono J. D., Ross D. K., Finney J. L., Tomkinson J., and Sherman W. F. An inelastic incoherent neutron scattering study of ice II, IX, V, and VI—in the range from 2 to 140 meV // J. Phys. Chem. –1991. –V.94. –P.6770-6775.
165. Klug D. D., Whalley E., Svensson E. C., Root J. H., and Sears V. F. Densities of vibrational states and heat capacities of crystalline and amorphous H₂O ice determined by neutron scattering // Phys Rev. B. –1992. –V.44. –P.841-844.
166. Kolesnikov A.I., Sinitsyn V.V., Ponyatovsky E.G., Natkaniec I., Smirnov L.S. Similarity of vibrational spectra of high-density amorphous ice and high-pressure phase ice VI // Physica B. –1995. –V.213&214. –P.474-476.
167. Kolesnikov A.I., Sinitsyn V.V., Ponyatovsky E.G., Natkaniec I., Smirnov L.S., Li J.-C. Neutron scattering studies of ice prepared by different thermobaric treatments // J. Phys. Chem. B. –1997. –V.101. –N32. –P.6082-6086.
168. Kolesnikov A.I., Li J.-C., Colognesi D. Low-energy neutron vibrational spectra of high pressure phases of ice // j. Neut. Res. –2006. –V.14. –N4. –P.325-331.
169. Sinitsyn V.V., Kolesnikov A.I. Neutron scattering study of metastable high pressure ice VIII // High Press. Res. –1991. –V.9. –N1-2. –P.225-228.

170. Tse J.S. Pressure induced amorphization of ice Ih // J. Chem. Phys. –1990. – V.92. –P.3992-3994.
171. Tse J.S. Mechanical instability in ice Ih. A mechanism for pressure-induced amorphization // J. Chem. Phys. –1992. –V.96. –P. 5482-5487.
172. Стальгорова О.В., Громницкая Е.Л., Бражкин В.В. Экспериментальное подтверждение неустойчивости кристаллической структуры льда Ih перед аморфизацией под давлением // Письма в ЖЭТФ. –Т.62. –В.4. – С.334-337.
173. Громницкая Е.Л., Стальгорова О.В., Бражкин В.В. Аномалии барических и температурных зависимостей упругих характеристик льда при твердофазной аморфизации и фазовом переходе в аморфном состоянии // ЖЭТФ. –1997. –Т.112. –В.1(7). –С.200-208.
174. Brazhkin V.V., Gromniskaya E.L., Stal'gorova O.V., Lyapin A.G. Elastic Softening of Amorphous H₂O Network prior to the had-I_h Transition in Amorphous State // Rev. High Press. Sci. Technol. –1998. –V.7. –P.1129-1131.
175. Strössler S. and Kittel C. Degeneracy and Order of the Phase Transformation in the Molecular-Field Approximation // Phys. Rev. -1965. –V.A139. P.758-760 .
176. Аптекарь И.Л., Понятовский Е.Г. К теории изоморфизма церия. I. Равновесная фазовая p – T диаграмма // ФММ. –1968.-Т.25. -N5. -С. 777-786.
177. Аптекарь И.Л., Понятовский Е.Г. К теории изоморфизма церия. II. Особенности некоторых физических свойств изоморфных фаз церия // ФММ. –1968. -Т.25. -N6. -С. 1049-1057.
178. Rappoport E. Model for Melting Curve Maxima at High Pressure // J. Chem. Phys. –1967. V.46. –P.2891-2895.
179. Winkel K., Bowron D. T., Loerting T., Mayer E. and Finney J. L. Relaxation effects in low density amorphous ice: Two distinct structural states observed by neutron diffraction // J. Chem. Phys. –2009. –139. –P.204502-204505.

180. Bellissent-Funel M.-C., Teixeira J., and Bosio L. Structure of high-density amorphous water. II. Neutron scattering study // *J. Chem. Phys.* –1987. V.87. –P.2231-2235.
181. Pusztai L. Structure of high- and low-density amorphous ice // *Phys. Rev. B.* – 2000. –V.61. –P.28-31.
182. Soper A.K. and Ricci M.A. Structures of High-Density and Low-Density Water // *Phys. Rev. Lett.* –2000. –V.84. –P.2881-2884.
183. Finney J.L., Hallbrucker A., Kohl I., Soper A.K., Bowron D.T. Structure of a High and Low Amorphous Ice by Neutron Diffraction // *Phys. Rev. Lett.* – 2002. –V.88. –P.225503-225506.
184. Sinitsyn V.V., Ponyatovsky E.G., Kolesnikov A.I., Dahlborg U., Calvo-Dalborg M. Thermodynamic properties and structural features of water at normal and high pressures // *Solid State Ionics.* –2001. –V.145. –P. 415-420.
185. Lobban C., Finney J.L. and Kuhs W.F. The structure of a new phase of ice // *Nature.* –1998. –V.391. –P.268-270.
186. O’Keeffe M. New ice outdoes related nets in smallest-ring size // *Nature* – 1998. –V.392. –P.879-879.
187. Kohl I., Mayera E. and Hallbrucker A. Ice XII forms on compression of hexagonal ice at 77 K via high-density amorphous water // *Physical Chemistry Chemical Physics.* –2001. –V.3. –N4. –P.602-603.
188. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов // М. Изд-во АН СССР, 1957.
189. Pauling L. in *Hydrogen Bonding: Papers Presented. Symp., Ljubljana, Slovenia*, Ed. D.Hadzi, H.W.Thompson. New York, Pergamon Press, 1959.
190. Саркисов Г.Н. Структурные модели воды // *УФН.* –2006. –Т.176. –N8. – С.833-845.
191. Nemethy G., Scheraga H. A. Structure of Water and Hydrophobic Bonding in Proteins. I. A Model for the Thermodynamic Properties of Liquid Water // *J. Chem. Phys.* –1962. –V.36. –P.3382-3400.

192. Mishima O. Liquid-Liquid Critical Point in Heavy Water // *Phys. Rev. Lett.* – 2000. –V.85. –P.334-336.
193. Mishima O. Volume of supercooled water under pressure and the liquid-liquid critical point // *J. Chem. Phys.* –2010. –V.133. –144503-144408.
194. Fuentevilla D.A., Anisimov M. A. Scaled Equation of State for Supercooled Water near the Liquid-Liquid Critical Point // *Phys. Rev. Lett.* –2005. –V.97. –P.195702-195705.
195. Holten V., Bertrand C. E., Anisimov M. A. and Sengers J. V. Thermodynamics of supercooled water // *J. Chem. Phys.* –2012. –V.136. –P.094507-18.
196. Mallamace F., Broccio M., Corsaro C., Faraone A., Majolino D., Venuti V., Liu L., Mou Ch-Y., and Chen S-H. Evidence of the existence of the low-density liquid phase in supercooled, confined water // *PANS.* –2007. –V.104. –N2. –P.424-428.
197. Mallamace F. The liquid water polymorphism // *PANS.* –2009. –V.106. –N36. –P.15097-15098.
198. Huang C., Wikfeldt K. T., Tokushima T., Nordlund D., Harada Y., Bergmann M., Niebuhr U., Weiss T. M., Horikawa Y., Leetmaa M., Ljungberg M. P., Takahashi O., Lenz A., Ojamae L., Lyubartsev A. P., Shin S., Pettersson L. G. M., and Nilsson A. The inhomogeneous structure of water at ambient conditions // *PANS.* –2009. –V.106. –N36. –P.15214-15218.
199. Понятовский Е.Г., Сеницын В.В., Диланян Р.А., Редькин Б.С. Амorfизация редкоземельных молибдатов при воздействии высокого давления // *Письма в ЖЭТФ.* –1995. –Т.61. –N3. –С.217-221.
200. Kalliomaki M., Meisalo V., and A. Laisaar A. High pressure transformations in cuprous oxide // *Phys. Stat. Sol. (a).* –1979. –V.56. –P.K127-K131.
201. Webb A., Carpenter E.R., Towle Jr., L. C. and Skelton E.F., Liu C.-Y. Stability of the cuprite-type structure at elevated pressures and temperatures // *High Pressure Research.* –1990. –V.6. P.107-120.

202. Werner A., Hochheimer H. D. High-pressure x-ray study of Cu_2O and Ag_2O // *Physical Review B*. –1982. –V.25. –N9. –P.5929-5934.
203. Белаш И.Т., Пересада Г.И., Понятовский Е.Г. Физико-химические превращения в Cu_2O под высоким давлением // *Неорганические материалы*. –1977. –Т.13. –С.666-667.
204. Manghani M.H., Brower W.S., Parker H.S. Anomalous elastic behavior in Cu_2O under pressure // *Phys. Stat. Sol. (a)*. –1974. –V.25. –P.69-73.
205. Williamson G.K., Hall W.H. X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram // *Acta Metall.* –1953. V.1. –N1. –P.22-31.
206. Machon D., Sinitsyn V.V., Dmitriev V.P., Bdikin I.K., Dubrovinsky L.S., Kuleshov I.V., Ponyatovsky E.G. and Weber H.P. Structural transitions in Cu_2O at pressures up to 11 GPa // *J. Phys.: Condens. Matter*. –2003. –V.15. –P.7227-7235.
207. Bourne L.C., Zetl P.Y.Yu., Cohen M.L. High-pressure electrical conductivity measurements in the copper oxides // *Phys. Rev. B*. –1989. –V.40. –P.10973-10976.
208. E.Yu.Tonkov High pressure phase transformations. -1992. –V.1. –P.328.
209. Sinitsyn V.V., Dmitriev V.P., Bdikin I. K., Machon D., Dubrovinsky L., Ponyatovsky E.G. and Weber H.-P. Amorphization of cuprite, Cu_2O , due to chemical decomposition under high pressure // *Письма в ЖЭТФ*. –2004. –Т.80. –N11. –С.831-834.
210. Понятовский Е.Г., Абросимова Г.Е., Аронин А.С., Кулаков В.И., Кулешов И.В., Сеницын В.В. Нанокристаллическое состояние Cu_2O , получаемое под воздействием высокого давления // *Физика твердого тела*. –2002. –Т.44. –С.820-823.
211. Arora A.K., Sastry V.S., Sahu P.Ch. and Mary T.A. The pressure-amorphized state in zirconium tungstate: a precursor to decomposition // *J. Phys.: Condens. Matter*. –2004. –V.16. –P.1025-1031.

212. Arora A.K., Yagi T., Miyajima N. Amorphization and decomposition of scandium molybdate at high pressure // J. Appl. Phys. –2005. –V.97. – P.013508-013515.
213. Liu H., Klein W., Sanic A. and Jansen M. Pressure induced phase transition and amorphization of Na_3ONO_2 // Phys. Chem. Chem. Phys. –2004. –V.6. – P.881-883.
214. Sakuntala T., Rao R., Garg A.B., Achary S.N. and Tyagi A.K. Amorphization-decomposition behavior of HfW_2O_8 at high pressure // J. Appl. Phys. –2008. –V.104. –P.063506-063511.
215. Hanfland M., Proctor J.E., Guillaume Ch.L., Degtyareva O. and Gregoryanz E. High-Pressure Synthesis, Amorphization, and Decomposition of Silane // Phys. Rev. Lett. –2011. –V.106. –P.095503-095506.
216. Демишев С.В., Косичкин Ю.В., Случанко Н.Е., Ляпин А.Г. Аморфные полупроводники, синтезированные закалкой под давлением // УФН. – 1994. –Т.164. –N2. –С.195-229.
217. Brixner, L.H., Barkley J.R., and Jeitschko W., in Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Edited by K.A. Gschneidner, Jr. and L. Eyring North-Holland Publishing Company, 1979.
218. Brixner L. H. π -GMO: Another modification of $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ // Mater. Res. Bull. –1972.-V. 7.-P. 879-882.
219. Jayaraman A., Sharma S.K., Wang Z., Wang S.Y., Ming L.C., Manghnani M.H. Pressure-induced amorphization of $\text{Tb}_2(\text{MoO}_4)_3$: A high pressure Raman and X-Ray diffraction study // J. Phys. Chem. Solids. -1993. –V.54. – P.827–833.
220. Jayaraman A., Sharma S.K.; Wang S.Y. Pressure-Induced Amorphization of $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ - A High-Pressure Raman Investigation // Pramana. –1993. – V.40(5). –P. 357-365.
221. Jayaraman A., Sharma S.K.; Wang S.Y. Wang Z. Pressure-induced amorphization in the alpha-phase of $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$ and $\text{Tb}_2(\text{MoO}_4)_3$ // Solid State Comm. –1997. -V.101(4). –P. 237-241.

222. Lucazeau G., Bouvier P., Pasturel A., Le Bacq O. and Pagnier T. High-Pressure Study of $Gd_2(MoO_4)_3$ by Raman Scattering and *Ab Initio* Calculations // *Acta Phys. Pol. A.* –2009. –V.116. –P.25-31.
223. Lucazeau G., Le Bacq O., Pasturel A., Bouvier P., and Pagnier T. High-pressure polarized Raman spectra of $Gd_2(MoO_4)_3$: phase transitions and amorphization // *J. Raman Spectr.* –2010. –V.42. –P.452-460.
224. Bacq O. Le, Machon D., Testemale D. and Pasturel A. Pressure-induced amorphization mechanism in $Eu_2(MoO_4)_3$ // *Phys. Rev. B.* –2011. –V.83. –P.214101-214105.
225. Струков Б., Онодера А., Шнайштейн И., Редкин Б.С., Хаара К. ЖЭТФ. –1995. –Т.108. –С.373-
226. Ельяшевич М.Я. Спектры редких земель // ГИТТЛ, 1953.
227. Spectroscopy of Solids Containing Rare Earth Ions. Ed. by A.A. Kaplyanskii, R.M. Macfarlane // North – Holland, Amsterdam, 1987.
228. George N. C., Denault K. A. and Seshadri R. Phosphors for Solid-State White Lighting // *Ann. Rev. Mat. Res.* –2013. –V.43. –P.481-500.
229. Machon D., Dmitriev V.P., Sinitsyn V.V. and Lucazeau G. $Eu_2(MoO_4)_3$ single crystal at high pressure: Structural phase transitions and amorphization probed by fluorescence spectroscopy // *Phys. Rev. B.* –2004. –V.70. –P.094117- 094117.
230. Киселев А.П., Шмурак С.З., Редькин Б.С., Сеницын В.В., Шмытько И.М., Кудренко Е.А., Понятовский Е.Г. Эволюция структурных и спектральных характеристик молибдата европия при отжиге аморфного состояния // *ФТТ.* –2006. –Т.48. –N8. С.1458-1466.
231. Шмурак С.З., Киселев А.П., Сеницын В.В., Шмытько И.М., Аронин А.С., Редькин Б.С., Понятовский Е.Г. Оптическая спектроскопия кристаллического и аморфного состояний молибдата европия // *ФТТ.* – 2006. –Т.48. –N48. –С.48-54.
232. Zeller R.C. and Pohl R.O. Thermal Conductivity and Specific Heat of Noncrystalline Solids // *Phys. Rev. B.* –1971. V.4. –P.2029-2041

233. Hunklinger S., Raychaudhuri A.K. Progress in Low Temperature Physics. Ed. D.F.Brewer. Amsterdam, Elsevier V.9, 1976.
234. Phillips W.A. Two-level states in glasses // Rep. Progr. Phys. –1987. –V.50. – P.1657-1708.
235. Galperin Yu.M., Karpov V.G. and Kozub V.I. Localized states in glasses Adv. Phys. –1989. –V.38. –P.669-737.
236. Gurov A.F., Kopylov V.N., Kusano K., Palnichenko A.V., Salamatov E.I. Tanuma S. The specific heat of a new carbon phase synthesized by quenching of high temperature carbon gas // Phys. Rev.B. –1997-I. –V.56, P. 11629-11634.
237. Buchenau U., Galperin Yu.M., Gurevich V.L. and Schober H.R. Anharmonic potentials and vibrational localization in glasses // Phys. Rev. B. –1991-II. – V.43. –P.5039-5045.
238. Карпов В.Г., Клингер М.И., Игнатъев Ф.Н. Теория низкотемпературных аномалий тепловых свойств аморфных структур // ЖЭТФ. –1983. –Т.84. –С.760-775.
239. Паршин Д.А. Модель мягких потенциалов и универсальные свойства стекол // ФТТ. –1994. –Т.36. –С.1809-1880.
240. Garini G., Angelo G.D', Tripodo G., Fontana A., Leonardi A., Saunders G. A., Brodin A. Excess of low-energy excitations in glasses // Phys. Rev.B. – 1995-I. –V.52. –P.9342-.
241. Dmitriev V., Sinitsyn V., Dilanian R., Machon D., Kuznetsov A., Ponyatovsky E., Lucazeau G., Weber H-P. In situ pressure-induced solid-state amorphization in $\text{Sm}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ and $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ crystals: chemical decomposition scenario // J. Physics and Chemistry of Solids. – 2002. –V.64. –P.307-312.
242. Шмытько И.М., Кудренко Е.А., Сеницын В.В., Редькин Б.С., Понятовский Е.Г. Особенности фазовых переходов в монокристаллах $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ при термобарических воздействиях // Письма в ЖЭТФ. – 2005. –Т.82. –В.7. –С.460-463.

243. Kudrenko E.A., Shmytko I.M., Sinitsyn V.V., Ponyatovsky E.G., Redkin B.N. Structural state of $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ single crystal after different thermobaric treatments // *Z.Kristallogr. Suppl.* –2008. –V. 27. –P.205-210.
244. Киселев А.П., Шмурак С.З., Сеницын В.В., Хасанов С.С., Редькин Б.С., Алексеев А.А., Понятовский Е.Г. Спектроскопия и рентгенография монокристаллов молибдата европия после термобарических воздействий // *Изв. РАН, сер. физ.* –2008. –Т.72. –N9. –С.1367-1372.
245. Schubert E.F. *Light Emitting Diodes* // Cambridge University Press, 2003.
246. Jansson P.A., Hunt R.H., and Plyler E.K. Response Function for Spectral Resolution Enhancement // *JOSA.* –1968. –V.58. –P.1665-1666.
247. Sharma S.M., Garg N., Sikka S.K. High pressure phase transformations in α - AlPO_4 : an x-ray diffraction investigation // *J. Phys.: Condens. Matter.* –2000. –V.12. –P.6683-6692.
248. Tse J.S. and Klug D.D. Structural Memory in Pressure-Amorphized AlPO_4 // *Science.* –1992. –V.255. –P.1559-1561.
249. Tse J.S. and Klug D.D., Ripmeester J.A., Desgreniers S. and Lagarec K. The role of non-deformable units in pressure-induced reversible amorphization of clathrasils // *Nature.* –1994. –V.369. –P.724-727.