

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ДОНЕЦЬКИЙ ФІЗИКО-ТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
ім. О.О.ГАЛКІНА**

**На правах рукопису
УДК 537.6: 538.1: 539.89**

Каменєв Віктор Іванович

**МЕТАСТАБІЛЬНІ СТАНИ ПРИ ФАЗОВИХ
ПЕРЕХОДАХ В СПЛАВАХ НА ОСНОВІ
АРСЕНІДУ МАРГАНЦЮ ТА
В ГЕКСАГІДРАТАХ ФТОРСИЛКАТІВ
ДВОВАЛЕНТНИХ МЕТАЛІВ.**

01.04.07 - фізика твердого тіла

Автореферат дисертації
на здобуття вченого ступеня
доктора фізико-математичних наук

Донецьк - 1995

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Донецькому фізико-технічному інституті ім. О.О.Галкіна

Науковий консультант чл.-кор. НАН України **Завадський Е.А.**

Офіційні опоненти:

доктор фізико-математичних наук,
професор **Беляєва А.І.**

доктор фізико-математичних наук,
професор **Іванов Б.О.**

доктор фізико-математичних наук,
Прохоров О.Д.

Провідна організація: **Харківський державний університет ім. О.М.Горького**

Захист відбудеться "4" КВІТНЯ 1996 р.
о 10 год. на засіданні Спеціалізованої вченої ради Д 06.11.01 при
Донецькому фізико-технічному інституті ім. О.О.Галкіна Національної
Академії Наук України за адресою: 340114, Донецьк-114, вул.
Р.Люксембург, 72.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Донецького фізико-технічного інституту НАН України.

Автореферат розісланий "1" БЕРЕЗНЯ 1996 р.

Вчений секретар спеціалізованої ради
кандидат фіз.-мат. наук

 **Соловійов Є.Є.**

ЛННБ України ім.В.Стефаника



00740256 (O)

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми.

Згідно з класичними уявленнями фазовим переходам відповідає лінія перетину поверхней термодинамічних потенціалів фаз, що змінюються, в координатах зовнішніх параметрів (тиску, температури, полів т.і.). Зміна може реалізуватися тому, що нова фаза стає енергетично більш вигідною, ніж вихідна.

Однак в реальних системах з ряду причин фазові переходи на лінії рівності термодинамічних потенціалів фаз, як правило, не відбуваються. Виявляється, що система, для того щоб перейти в новий стан з меншою питомою енергією, повинна подолати енергетичний бар'єр. Внаслідок цього вихідний стан може зберігатися як метастабільний на значному віддаленні від точки фазової рівноваги, що призводить до гістерезисних явищ при переході.

Причини виникнення метастабільних станів умовно підрозділяють на термодинамічні та кінетичні. Термодинамічні причини приводять до незбігу границь лабільності змінюючихся фаз (між границями обидві фази водночас стійкі). По суті це ті ж причини, які обумовлюють 1-ий рід переходу. В основному вони пов'язані зі взаємодією між різними підсистемами, як, наприклад, в разі ренормалізованих переходів. Кінетичні причини виникають у зв'язку зі взаємодією зародків нової фази з матрицею вихідного стану речовини. Ці причини приводять до того, що система в процесі подолання енергетичного бар'єру опиняється відданою собі, і в сукупності з іншими причинами робить процес реалізації фазового переходу важко пророкуваним навіть в тих випадках, коли очікувані результати дії кожної з причин відомі. Таким чином, явище метастабільності є способом реалізації фазових переходів, обумовлює широке різноманіття шляхів їх протікання, надає їм важливі для їх практичного використання особливості. Тому для розвитку уявлень про фазові переходи безумовно актуальними є дослідження, спрямовані як на вивчення специфіки реалізації метастабільних станів в конкретних системах, так і на встановлення загальних закономірностей формування метастабільних станів в різних системах при різноманітних за природою фазових переходах.

Досліджені в роботі системи: сплави на основі арсеніду марганцю та солі гексагідратів фторсилікатів двовалентних металів (М-ГФС) з загальною формулою $M\text{SiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, де М – двовалентний метал, цікаві з обох сторін. Кожна з них характеризується оригінальним збігом термодинамічних та кінетичних факторів, які визначають унікальну специфіку реалізації метастабільних станів при фазових переходах 1-го роду: магнітно-структурному у сплавах на основі MnAs та структурному у ряді М-ГФС. Разом з цим, особливості поведінки метастабільних станів у перелічених системах під тиском (мається на увазі специфічна форма їх границь на P - T -діаграмах) виявились настільки подібними, що, не зважаючи на суттєву різницю фізичних та кристалохімічних характеристик цих систем, обумовили доцільність їх розгляду у межах єдиної роботи.

Актуальність досліджень сполук позначених вище систем посилюється тим, що з точки зору фізики твердого тіла кожна з них викликає самостійний інтерес. З унікальним магнітно-структурним фазовим переходом 1-го роду в арсеніді марганцю, який спостерігається поблизу кімнатної температури і при якому низькотемпературне феромагнітне упорядкування руйнується водночас зі зниженням кристалічної симетрії, пов'язане концептуальне питання фізики магнітних явищ: чи може магнітний фазовий перехід типу порядок–безпорядок бути переходом 1-го роду внаслідок магнітних першопричин? Поєднання в М-ГФС слабких водневих зв'язків, які визначають взаємну орієнтацію фрагментів кристалічної ґратки (катионних $M(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ та аніонних SiF_6^{2-} октаєдрів), з симетрійно обумовленим перевищенням кратності виродження загальних позицій в кристалі над кількістю атомів, що на них припадають, спричиняє при незначних змінах зовнішніх параметрів велику кількість вперше виявлених в роботі фазових переходів між станами з різними видами орієнтаційного розупорядкування октаєдрів. Це дозволяє розглядати М-ГФС як клас модельних об'єктів для вивчення структурних фазових переходів зі зміною характеру безпорядку у кристалі, а виникнення в деяких МГФС при наднизьких температурах магнітного упорядкування – як модельні об'єкти для вивчення магнітних фазових переходів в середовищах, де магнітноактивні іони сильно роз-

бавлені.

Ціль дисертаційної роботи полягає в виявленні, експериментальному та теоретичному вивченні на прикладах сплавів на основі арсеніду марганцю та солей гексагідратів фторсилікатів двовалентних металів нових механізмів реалізації метастабільних станів, які водночас обумовлюють вплив зміни в зовнішніх термодинамічних умовах та хімічному складі на стійкість фаз, на характер переходів між різними фазами, на процеси зміни фазового складу при фазових переходах; призводять до порушення класичних співвідношень між критичними значеннями термодинамічних параметрів, які відповідають фазовим переходам, і, в тому числі, формують нетривіальний вид діаграм фазових станів речовини. Очевидність того, що зміна фазового стану являє собою багатогранний процес взаємообумовленої зміни практично усіх фізичних характеристик речовини, розуміння того, що в кожному конкретному випадку проблеми метастабільних станів повинні розглядатися в контексті всієї сукупності питань, які відносяться як до причин реалізації, так і до механізмів протікання фазових переходів, а також урахування різного ступеню попередньої вивченості досліджуваних матеріалів визначили ряд конкретних задач, рішенням яких поставлена ціль досягалась:

1. Проведення симетричного аналізу кристалічних та магнітних станів, які експериментально спостерігаються при різних температурах і тисках в арсеніді марганцю та сплавах на його основі. Побудова феноменологічної теорії фазових переходів між цими станами. Виявлення термодинамічних причин, визначаючих специфіку реалізації метастабільних станів.

2. Проведення експериментальних досліджень, спрямованих на з'ясування природи фазових переходів, на виявлення співвідношення між термодинамічними та кінетичними факторами в формуванні метастабільних станів в сплавах на основі арсеніду марганцю.

3. Експериментальні дослідження специфіки реалізації метастабільних станів в солях гексагідратів фторсилікатів двовалентних металів (магнію, марганцю, заліза, кобальту, нікелю, цинку).

4. Виявлення механізмів, відповідальних за реалізацію метастабільних станів в досліджуваних системах.

Наукова новизна дисертації визначається вперше отриманими в даній роботі результатами, оригінальною їх інтерпретацією та новими підходами до їх узагальнення та пояснення, а саме:

1. На основі симетрійного аналізу магнітних та кристалічних станів в сплавах на основі арсеніду марганцю вперше показано, що фазові переходи в них описуються параметрами порядку двох видів: магнітними, відповідаючими за зміну магнітного упорядкування в системі, та структурним, який характеризує зміну симетрії кристалічної ґратки при фазових переходах.

2. Вперше побудована феноменологічна теорія фазових переходів в арсеніді марганцю, яка послідовно ураховує взаємозв'язок магнітних, структурних і пружних характеристик речовини. В межах теорії

– досягнуте адекватне описання змін властивостей арсеніду марганцю при структурному фазовому переході 2-го роду ПМ($B8_1$) \leftrightarrow ПМ($B31$) (температура переходу $T_t = 400$ К) та при магнітно-структурному фазовому переході 1-го роду ПМ($B31$) \leftrightarrow ФМ($B8_1$) (температура переходу $T_c = 300$ К) (фази перелічені в порядку їх виникнення при зниженні температури зразка; ПМ і ФМ означають пара- і феромагнітний стани магнітної підсистеми, $B8_1$ і $B31$ – гексагональну $R\bar{6}_3/mmc$ і ромбічну R_{rma} симетрію кристалічної ґратки відповідно);

– вперше показано, що унікальний факт підвищення симетрії кристалічної ґратки від ромбічної до гексагональної з одночасним виникненням низькотемпературного феромагнітного упорядкування при фазовому переході 1-го роду ПМ($B31$) \Rightarrow ФМ($B8_1$) є результатом "виштовхування" структурного параметра порядку магнітним внаслідок їх конкуруючої взаємодії; сформульована проблема встановлення першопричин фазового переходу 1-го роду;

– на феноменологічному рівні показано, що конкуруюча взаємодія магнітного та структурного параметрів порядку призводить до унікальної з точки зору реалізації метастабільних станів ситуації – до відсутності границі лабільності стану ПМ($B31$) в напрямку температури T_c фазового переходу 1-го роду ПМ($B31$) \Rightarrow ФМ($B8_1$), у результаті цього в силу термодинамічних причин при температурах нижчих від T_c , де експериментально спостерігається фаза ФМ($B8_1$), фаза ПМ($B31$) може зберігати свою відносну стійкість як метастабільна;

– побудована теоретична фазова P - T -діаграма рівноважних магнітних і кристалічних станів арсеніду марганцю; показано, що специфічна форма границь ділянки термодинамічно обумовленої метастабільності фаз при фазовому переході 1-го роду $\text{ФМ}(\text{B8}_1) \leftrightarrow \text{ПМ}(\text{B31})$ також є результатом конкуруючої взаємодії магнітного та структурного параметрів порядку;

– запропонована нова модель зародження фази $\text{ФМ}(\text{B8}_1)$ при фазовому переході $\text{ПМ}(\text{B31}) \Rightarrow \text{ФМ}(\text{B8}_1)$ в умовах метастабільності фази $\text{ПМ}(\text{B31})$, показано, що енергетично вигідним є зародкоутворення $\text{ФМ}(\text{B8}_1)$ -фази в тих границях між кристалічними доменами, що утворилися в зразку при зниженні симетрії кристалічної ґратки $\text{B8}_1 \Rightarrow \text{B31}$, де величина структурного параметра порядку проходить через ноль і не впливає на процеси магнітних змін у кристалі, в тому числі на утворення ФМ -стану;

– вперше експериментально визначені коефіцієнти стиснення вздовж головних кристалографічних вісей арсеніду марганцю в фазах $\text{ФМ}(\text{B8}_1)$ і $\text{ПМ}(\text{B31})$; встановлено, що характер та величина зміни стисливості при переході із однієї фази в іншу підтверджують правильність теоретичних висновків щодо співвідношення магнітного і структурного вкладів в формування властивостей магнітно-структурного фазового переходу 1-го роду $\text{ФМ}(\text{B8}_1) \leftrightarrow \text{ПМ}(\text{B31})$.

4. Шляхом заміщення в MnAs атомів марганцю атомами титану було штучно "загальмоване" виникнення ромбічних спотворень кристалічної ґратки при зниженні температури. Виявлені при цьому ознаки фазового переходу 1-го роду у перетворення $\text{ПМ}(\text{B8}_1) \leftrightarrow \text{ФМ}(\text{B8}_1)$ стали першим доказом того, що характер фазового переходу $\text{ФМ}(\text{B8}_1) \leftrightarrow \text{ПМ}(\text{B31})$, як виразного переходу 1-го роду, обумовлений магнітними першопричинами (сильною обмінною магнітострикцією при високій стисливості кристалу), а зміна кристалічної симетрії при переході є підпорядкованим магнітним змінам явищем.

5. В зразках MnAs виявлено явище "асиметрії" фазового переходу $\text{ПМ}(\text{B31}) \leftrightarrow \text{ФМ}(\text{B8}_1)$, а в зразках системи $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{As}$ – явище "аномального" переохолодження $\text{ПМ}(\text{B31})$ -стану, "розмірний ефект" переохолодження $\text{ПМ}(\text{B31})$ -стану та явище блокування $\text{ФМ}(\text{B8}_1)$ -стану, які в сукупності характеризують специфіку реалізації метастабільних станів в

сплавах на основі арсеніду марганцю як результат унікального збігу термодинамічних умов та кінетичних механізмів зміни фаз при фазових переходах.

6. Виявлено існування ВТНП-монокристалів 123-купратів з тетрагональною симетрією кристалічної ґратки. Встановлена при цьому відповідність між можливістю утворення кристалів та їх кристалічною досконалістю дає підставу вважати такий стан метастабільним, реалізація якого обумовлена блокуванням переходу кристала до стабільного ромбічного стану дією пружних сил, що виникають в ромбічній фазі між кристалографічними доменами (двійниками) різної орієнтації.

7. Вперше досліджено вплив високого гідростатичного тиску до 200 МПа на стійкість кристалічних фазових станів гексагідратів фторсилікатів магнію, марганцю, заліза, кобальту, нікелю і цинку в інтервалі температур 20 – 300 К. На підставі результатів досліджень побудовані їх фазові *P-T*-діаграми. Виявлено унікальну різноманітність властивостей зазначених М-ГФС, а саме:

- виникнення двох фаз високого тиску у Mn-ГФС, трьох фаз у Fe-ГФС і однієї фази у Co-ГФС додатково до тих станів, які реалізуються при атмосферному тиску;

- потрійні точки фазових переходів 1-го роду на *P-T*-діаграмах Mn-ГФС і Fe-ГФС;

- наявність критичного тиску виникнення та втрати стійкості низькотемпературної моноклінної фази у Mn-, Fe-, і Co-ГФС;

- фазові переходи 2-го роду між станами з різними значеннями коефіцієнту теплового розширення у Ni- і Zn-ГФС при атмосферному тиску і у Mn-, Fe-, Co-ГФС при тисках, що перевищують критичний.

8. Виявлено, що на *P-T*-діаграмах Mn-, Fe- і Co-ГФС області метастабільних станів, що пов'язані з фазовими переходами 1-го роду між високотемпературною тригональною та низькотемпературною моноклінною фазами, при підвищенні тиску і зниженні температури розширюються і, як і в разі арсеніду марганцю, огинають область низькотемпературної фази, замикаючись на вісь нульових тисків.

9. Встановлені основні закономірності поведінки М-ГФС під тиском та побудована їх узагальнююча фазова *P-T*-діаграма. Показано, що досліджені М-ГФС утворюють гомологічний ряд, в якому *P-T*-діаграма

М-ГФС з більшою атомною вагою металу може бути подана як ділянка *P-T*-діаграми М-ГФС з меншою атомною вагою металу зі сторони високих тисків.

10. Встановлена відповідність у змінах кристалічної симетрії, характеру орієнтаційного безпорядку, молекулярного руху утворюючих кристалічну ґратку іонних октаедрів та типу магнітного упорядкування при фазових переходах в М-ГФС.

11. Запропоновано емпіричну модель фазових переходів в М-ГФС, яка пояснює специфіку реалізації метастабільних станів в цих солях як наслідок баротермічного заморожування орієнтаційного безпорядку іонних октаедрів.

12. Створено комплекс оригінального експериментального обладнання, яке дозволяє встановлювати області стійкості фазових станів речовини, фіксувати фазові переходи та визначати відповідаючи їм значення зовнішніх параметрів (температури і тиску). Обладнання забезпечує можливість досліджень при зміні зовнішніх параметрів уздовж будь-якої траєкторії на *P-T*-діаграмі, що є надзвичайно важливим при наявності там областей метастабільних станів, де виникнення той чи іншої фази пов'язане з передумовами та шляхом переводу зразка в ці області.

На захист виносяться:

1. Концепція визначальної ролі взаємодії структурного та магнітного параметрів порядку при формуванні умов стійкості фаз, специфіки реалізації метастабільних станів і основних характеристик фазових переходів в арсеніді марганцю та сплавах на його основі.

2. Результати теоретичного розвитку цієї концепції:

- феноменологічна теорія фазових переходів в арсеніді марганцю;
- встановлення першопричин, які визначають характер магнітно-структурного перетворення в $MnAs$, як яскраво вираженого фазового переходу 1-го роду;

- теоретичні фазові діаграми рівноважних магнітних і структурних станів в арсеніді марганцю;

- модель зародження феромагнітного стану при наявності просторової неоднорідності ромбічних спотворень кристалічної ґратки в арсеніді марганцю.

- моделі реалізації фазових переходів в реальних кристалах арсеніду

марганцю та сплавах на його основі при відсутності границь лабільності у фаз, що змінюються.

3. Експериментальні результати, які стимулювали розвиток і підтвердили правильність концепції:

- значення коефіцієнтів стиснення уздовж головних кристалографічних вісей арсеніду марганцю для фазових станів, які змінюються внаслідок магнітно-структурного фазового переходу 1-го роду;

- явище "асиметрії" магнітно-структурного фазового переходу 1-го роду в $MnAs$;

- зміна характеру фазових переходів в $MnAs$ при заміщенні атомів марганцю атомами титану; діаграма фазових станів сплавів системи $Mn_{1-c}Ti_cAs$;

- явище "аномального" переохолодження ПМ(В31)-стану, "розмірний ефект" переохолодження ПМ(В31)-стану та явище блокування ФМ(В81)-стану в монокристалах системи $Mn_{1-x}Fe_xAs$.

4. Виявлення ВТНП-монокристалів 123-купратів з тетрагональною симетрією кристалічної ґратки та встановлення відповідності між можливістю утворення таких кристалів та ступенем їх кристалічної досконалості.

5. Результати експериментальних досліджень впливу високого гідростатичного тиску на стійкість фазових станів та фазові переходи в солях гексагідратів фторсилікатів магнію, марганцю, заліза, кобальту, нікелю та цинку, а саме:

- виявлення нових фаз високого тиску в Mn -, Fe - і Co -ГФС, потрійних точок в Mn - і Fe -ГФС, критичного тиску стійкості фаз в Mn -, Fe - і Co -ГФС, фазових переходів 2-го роду зі зміною коефіцієнтів температурного розширення у Mn -, Fe -, Co -, Ni - і Zn -ГФС;

- виявлення специфічної форми областей метастабільних станів в Mn -, Fe - і Co -ГФС;

- вид фазових P - T -діаграм кристалічних станів Mg -, Mn -, Fe -, Co -, Ni - і Zn -ГФС в інтервалі температур 20 - 300 К і тиску 0–200 МПа.

6. Вид узагальнюючої фазової P - T -діаграми M -ГФС; встановлення дії правила гомології в ряду M -ГФС, згідно з яким фази високого тиску у M -ГФС з меншою атомною вагою металу є фазами низького тиску для M -ГФС, у яких атоми металу мають більшу атомну вагу.

7. Положення про провідну роль зміни характеру розупорядкування утворюючих кристалічну ґратку М-ГФС іонних октаедричних комплексів $M(H_2O)_6^{2+}$ та SiF_6^{2-} в поведінці М-ГФС при зміні температури і тиску; модель баротермічного заморожування безпорядку, яка розвиває це положення стосовно пояснення специфічної форми областей реалізації метастабільних станів на *P-T*-діаграмах Mn-, Fe-, Co-ГФС.

8. Конструкція оригінальних установок для дослідження фазових станів та переходів під тиском методом рентгенівської дифракції.

Наукове та практичне значення результатів роботи:

Дисертаційна робота по проблемній спрямованості, вибраним об'єктам, використаним методам досліджень та отриманим результатам може бути віднесена до трьох пріоритетних напрямків фундаментальних досліджень: до фізики фазових перетворень, до фізики магнітних явищ та до фізики високих тисків.

Її наукову цінність складають:

- нові нетривіальні результати експериментальних досліджень впливу зовнішніх термодинамічних чинників на стійкість фаз, на фазові переходи, на процеси виникнення та руйнування метастабільних станів в ряді сполук – для встановлення особливостей та фундаментальних закономірностей в поведінці речовини в екстремальних умовах;

- поглиблення фізичних уявлень про механізми формування стабільних та метастабільних фаз, реалізації фазових переходів – для створення нових моделей, які пояснюють і пророкують поведінку та властивості речовини;

- розвиток термодинамічних підходів – для опису фазових переходів в системах зі взаємодіючими параметрами порядку.

Результати роботи по М-ГФС, узагальнені у вигляді фазових *P-T*-діаграм, можна вважати відправними для подальших структурних, магнітних, теплових, оптичних, резонансних досліджень сполук цього класу. Вони гідні викликати інтерес у дослідників, які працюють з проблем молекулярних кристалів, водневих зв'язків, безпорядку у кристалах і тому подібних.

В плані практичного застосування отримані результати можуть бути використані як рекомендації

– при застосуванні явища метастабільності для оптимізації службових характеристик матеріалів, керування їх властивостями та енергетичним станом;

– при аналізі обумовленої метастабільністю специфіки процесів досягнення рівноваги і втрати стійкості фазових станів робочих матеріалів в пристроях перемикачів та пам'яті, перетворювачах та нагромаджувачах енергії, дія яких основана на використанні фазових переходів.

Достовірність результатів, поданих у дисертації, досягнута

– за рахунок використання високочутливого обладнання та прецизійних методів експериментальних досліджень;

– за рахунок застосування комплексного підходу до досліджень, при якому основні параметри визначались декількома незалежними (переважно прямими) методами, а результати експериментальних досліджень зіставлялись з теоретичними розрахунками;

– шляхом послідовного урахування при аналізі та узагальненні результатів усієї сукупності властивостей досліджуваних об'єктів та явищ, які в них відбуваються;

– за рахунок використання сучасних фундаментальних уявлень при розробці моделей та винесених на захист положень.

Підтвердженням достовірності результатів служать їх відповідність загальним принципам фізики, а також узгодженість з відповідними результатами інших авторів.

Декларація особистого внеску автора у розробку проблеми:

Автору належать формулювання цілі, встановлення загальної спрямованості роботи і постановка основних задач досліджень. Автором проводились планування, підготовка і проведення експериментів; обробка, узагальнення результатів та їх теоретична інтерпретація, впровадження робочих гіпотез та резюмуючих моделей; розробка загальної концепції роботи.

Апробація результатів. Результати дисертації доповідалися та обговорювалися на Всесоюзній конференції з фізики магнітних явищ (м.Харків, 1979 р.); на XXVI Всесоюзній нараді з фізики низьких температур (м.Донецьк, 1990 р.); на XIX Всесоюзній конференції з фізики магнітних явищ (м.Ташкент, 1991 р.); на XXIV Всесоюзній нараді з фізики низьких температур (м.Казань, 1992 р.); на XXX Міжнародній

нарадї Європейської групи з досліджень при високих тисках (м.Баку, 1992 р.); на 1-їй Міждержавній конференції з матеріалознавства високотемпературних надпровідників (м.Харків, 1993 р.); на Міжнародній конференції INTERMAG 93 (м.Стокгольм, 1993 р.); на Об'єднаній XV AIRAPT & XXXIII EHPRG Міжнародній конференції (м. Варшава, Польща, 1995 р.) на XIII, XIV, XV наукових семінарах "Вплив високого тиску на речовину" (м.Київ, 1989, 1991, 1993 р.р.); на VI науковому семінарі "Фізика магнітних явищ" (м.Донецьк, 1993 р.).

Структура та об'єм дисертації.

Дисертація складається із вступу, восьми глав, заключної частини та списку літератури. Робота викладена на 368 сторінках машинописного тексту, містить 67 малюнків, 11 таблиць; в списку літератури 186 найменувань. Перша та п'ята глави дисертації містять літературні дані про досліджувані об'єкти. В інших главах наведені оригінальні результати.

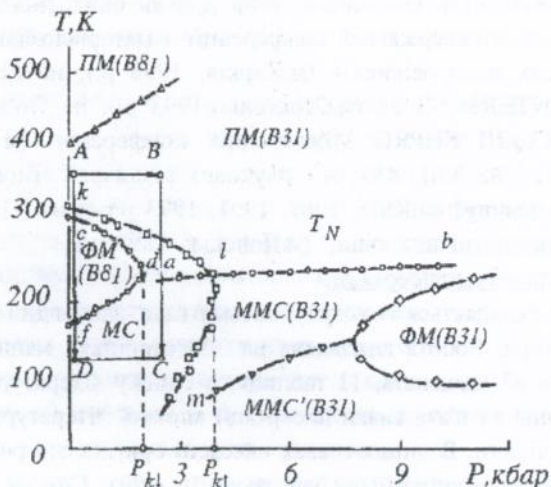
По матеріалам дисертації опубліковано 36 робіт. Список публікацій приведено в кінці автореферату.

КОРОТКИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовані актуальність, ціль та задачі роботи, вибір об'єктів досліджень; характеризується новизна, наукове та практичне значення отриманих результатів, обґрунтована їх достовірність; приведені положення, які виносяться на захист.

У першій главі "Фазові переходи в арсеніді марганцю та сплавах на його основі" узагальнені основні результати відомих експериментальних і теоретичних робіт по вивченню властивостей зазначених об'єктів.

Унікальність властивостей $MnAs$ демонструє приведена на мал.1 його фазова $P-T$ -діаграма, вперше побудована Гуденафом та співавторами [1], а згодом підтверджена і доповнена численними дослідниками. Із $P-T$ -діаграми випливає, що в інтервалі температур 4,2–500 К і тиску 0–12 кбар в арсеніді марганцю реалізується шість фазових станів, які відрізняються магнітними та кристалічними характеристиками: ПМ($B8_1$)–парамагнітна фаза з кристалічною ґраткою гексагональної симетрії типу $B8_1$ (просторова група $R\bar{3}m/mc$); ПМ($B31$)–парамагнітна фаза з ромбічно спотвореною кристалічною ґраткою типу $B31$



Мал.1

(просторова група P_{nma}); ФМ($B8_1$) – феромагнітна фаза з гексагональною кристалічною ґраткою типу $B8_1$; ММС($B31$) та ММС' ($B31$) – фази з модульованими (довгоперіодичними) магнітними структурами типу подвійної спіралі і ромбічною кристалічною структурою $B31$.

Специфіка реалізації метастабільних станів (МС) в $MnAs$ пов'язана з магнітно-структурним фазовим переходом між станами ПМ($B31$) та ФМ($B8_1$). Вивченню цього переходу присвячено кілька сот публікацій. Надто високий науковий інтерес до переходу обумовлений такими його особливостями.

По-перше, це яскраво виражений фазовий перехід 1-го роду. В магнітному відношенні він являє собою перехід типу порядок–безпорядок. Намагніченість зразка при переході змінюється стрибкоподібно, а температурна залежність оберненої магнітної сприйнятливості $\chi^{-1}(T)$ в фазі ПМ($B31$) має від'ємний нахил, тобто не підкорюється закону Кюрі–Вейса. Що стосується змін в кристалічній структурі зразка, то його питомий об'єм стрибкоподібно зменшується на 2% при нагріванні через температуру переходу. Ромбічні спотворення виникають також стрибкоподібно і являють собою деформацію гексаго-

нального базису комірки та оптичні зміщення атомів з її вузлів. Разом з цим кристал розбивається на кристалографічні домени шести орієнтацій так, що напрямки деформації комірки в них зв'язані 60-градусним поворотом навколо вісі 6-го порядку в первинній гексагональній фазі. Таким чином фаза ПМ(B31) є високотемпературною по відношенню до фази ФМ(B8₁), але має менший питомий об'єм і більш низьку кристалічну симетрію, ніж фаза ФМ(B8₁).

По-друге, унікальною є та обставина, що руйнування магнітного упорядкування при переході із феромагнітного в парамагнітний стан супроводжується зниженням симетрії кристалічної ґратки від гексагональної до ромбічної, а не її підвищенням, як слід було б чекати, виходячи із міркувань про релятивістську магнітострикцію.

Третя особливість пов'язана з метастабільністю фаз в арсеніді марганцю. Температурний гістерезис переходу ПМ(B31) ⇌ ФМ(B8₁), який при атмосферному тиску займає інтервал в 14К, з підвищенням тиску розширюється, утворюючи на *P-T*-діаграмі широку область метастабільних станів МС, де в залежності від передісторії зразка та його траєкторії в *P-T*-просторі може реалізуватися будь який із суміжних пій області фазових станів. Специфічна форма МС-області на *P-T*-діаграмі MnAs становить специфіку реалізації метастабільних станів в пій сполуці і обумовлює високий інтерес до досліджень MnAs як об'єкта з нетривіальною поведінкою в екстремальних умовах. Дія на зразок MnAs зовнішнього магнітного поля призводить до зміщення границь МС-області у напрямку високого тиску, а заміщення атомів Mn атомами V, Cr, Fe, Co і Ni, або атомів As атомами P зміщує границі області МС у протилежному напрямку.

Для пояснення властивостей арсеніду марганцю було запропоновано дві протилежні по відношенню до можливих першопричин магнітно-структурного переходу концепції. Згідно однієї із них, концепції Біна і Родбела [2], перехід має магнітну природу, і його 1-ий рід зобов'язаний сильній обмінній магнітострикції та високій стисливості кристала. Друга концепція, концепція Гуденафа [3], пов'язує особливості переходу зі змінами в електронній і, як наслідок, в кристалічній структурах арсеніду марганцю. Однак ці концепції не відображають всю сукупність явищ, що спостерігаються в MnAs, і не позбавлені внутрішніх протиріч.

На підставі аналізу наведених у розділі даних обґрунтовано висновок про необхідність використання єдиного підходу при описанні особливостей фазових переходів в арсеніді марганцю, який послідовно враховував би зв'язок магнітних, структурних та пружних властивостей цієї сполуки.

У другій главі "Феноменологічна теорія магнітних і структурних властивостей арсеніду марганцю" як такий підхід запропонована і обґрунтована концепція взаємодіючих параметрів порядку. Її розвиток в подальших двох главах дозволив досягнути розуміння процесів, які проходять в MnAs, створити на модельному рівні несуперечну картину фазових переходів в сплавах на його основі.

Методом симетрійного аналізу кристалічних і магнітних станів, які спостерігаються при різних температурах і тиску в арсеніді марганцю (мал.1), побудовано вираз для термодинамічного потенціалу системи MnAs інваріантний відносно перетворення просторової групи симетрії найбільш симетричної фази ПМ(B8₁). В термодинамічний потенціал введені параметри порядку двох типів, що відрізняються трансформаційними властивостями: структурний параметр порядку для опису ромбічних спотворень кристалічної ґратки B8₁→B31 і магнітні параметри порядку, які характеризують зміни магнітного упорядкування в MnAs. Структурним параметром порядку φ вибрані оптичні зміщення атомів, які відповідають одному із трьох променів незвідного

зображення $\tau_4 \left(\vec{k} = \frac{1}{2} \vec{b}_1 \right)$ просторової групи симетрії R₆₃/mmc. Магнітні параметри порядку являють собою відмінні від нуля незвідні магнітні вектори \vec{m} та \vec{l} , відповідаючі феромагнітній та антиферомагнітній комбінаціям магнітних моментів іонів у чотирьохпіддратовій моделі MnAs. Термодинамічний потенціал складають доданки, які характеризують енергію структурних спотворень, енергію магнітної підсистеми, енергію взаємодії магнітних та структурного параметрів порядку, пружну енергію, енергію магнітострикції, а також енергію зв'язку пружних деформацій зі структурними спотвореннями. Можливість опису просторово нерівномірного розподілу параметрів порядку (наприклад, внаслідок утворення в кристалі доменів при зниженні його

симетрії B8₁⇒B31) передбачена включенням до потенціалу градієнтних від φ , \bar{m} та \bar{l} членів.

На основі термодинамічного потенціалу побудована феноменологічна теорія фазових переходів в MnAs при атмосферному тиску для випадку рівномірного розподілу параметрів порядку m і φ по кристалу.

Шляхом мінімізації термодинамічного потенціалу отримані вирази для пружних, структурних та магнітних характеристик (спонтанної деформації, стисливості кристалічної ґратки, магнітної сприйнятливості) в фазах ПМ(B8₁) ($m = 0$; $\varphi = 0$); ПМ(B31) ($m = 0$; $\varphi \neq 0$); ФМ(B8₁) ($m \neq 0$; $\varphi = 0$), а також вирази для рівноважних термодинамічних потенціалів, один з яких описує каскад фазових переходів ПМ(B8₁)⇌ПМ(B31)⇌ФМ(B8₁):

$$\Phi_{sm} = \Phi_0 + \frac{1}{2} a_\varphi \varphi^2 + \frac{1}{4} b_\varphi \varphi^4 + \frac{1}{2} a_m m^2 + \frac{1}{4} b_m m^4 + \frac{1}{6} d_m m^6 + \dots + mH + \delta \varphi^2 m^2, \quad (1)$$

а другий – поведінку магнітної підсистеми з урахуванням її взаємодії зі структурними спотвореннями:

$$\Phi = \Phi_0 - \frac{A_0^2}{4b_\varphi} + \frac{1}{2} \left\{ \left(a_0 - \frac{2A_0}{b_\varphi} \right) T - \left(a_0 T_0 - \frac{2A_0 \delta}{b_\varphi} T_T \right) \right\} m^2 + \frac{1}{4} \left(b_m - \frac{4\delta^2}{b_\varphi} \right) m^4 + \frac{1}{6} d_m m^6. \quad (2)$$

В останньому виразі T_T – температура структурного фазового переходу ПМ(B8₁)⇌ПМ(B31), так що $a_\varphi = A_0(T - T_T)$, а температура T_0 зв'язана з температурою магнітного фазового переходу при умові відсутності магнітопружних взаємодій T'_0 (по суті парамагнітною температурою Кюрі для фази ПМ(B8₁)) співвідношенням $T_0 = T'_0 (a'_0/a_0)$, де

a_0' та a_0 – перенормовані за рахунок магнітопружних зв'язків феноменологічні коефіцієнти. Для MnAs при $P=0$ $T_f=400$ К, $T_0'=285$ К

2. Виходячи з того, що вид коефіцієнта при m^2 в потенціалі (2) збігається з виразом для температурної залежності оберненої магнітної сиріятивності χ^{-1} , а залежність $\chi^{-1}(T)$, що експериментально спостерігається у фазі ПМ(B31), має від'ємний нахил, обгрунтовані такі три особливості реалізації фазових переходів в MnAs.

По-перше, встановлено, що коефіцієнт δ , який характеризує у виразі (1) зв'язок магнітного m та структурного φ параметрів порядку, додатний, тобто взаємодія параметрів m та φ носить конкуруючий характер: структурні спотворення і магнітне упорядкування в MnAs "заважають" одне одному.

По-друге, показано, що зникнення ромбічних спотворень кристалічної ґратки з одночасною зміною парамагнітного стану феромагнітно упорядкованим при магнітно-структурному фазовому переході 1-го роду ПМ(B31) \Rightarrow ФМ(B8₁) є наслідком конкуруючої взаємодії параметрів m та φ , яка приводить до енергетичної невигідності стану, де обидва параметри разом відрізняються від нуля. Перехід ініціюється виникненням феромагнітного упорядкування. Структурні зміни відбуваються внаслідок "виштовхування" структурного параметра порядку магнітним. Цим пояснюється феномен підвищення симетрії кристалічної ґратки MnAs при його переході в магнітоупорядкований стан.

По-третє, показано, що із-за конкуруючого характеру взаємодії параметрів порядку фаза ПМ(B31) не має границі лабільності збоку низьких температур і може зберігатися у всьому інтервалі температур, де експериментально спостерігається фаза ФМ(B8₁) як метастабільна.

3. Показано, що зміна симетрії кристалічної ґратки при фазовому переході ПМ(B31) \leftrightarrow ФМ(B8₁), хоч і носить підпорядкований по відношенню до зміни магнітної структури характер, суттєво впливає на параметри самого переходу – призводить до зниження на 10К температури переходу та обумовлює 60% стрибка об'єму зразка при переході. Нарешті, зміна кристалічної структури в значній мірі визначає різницю пружних властивостей у фазах, що змінюються.

Останнє положення використано для кількісної перевірки придат-

ності концепції взаємодіючих параметрів порядку для інтерпретації властивостей MnAs. Для цього методом рентгенівської дифракції під тиском були визначені коефіцієнти стиснення \mathcal{K} уздовж головних вісей кристала.

У фазі ФМ(B8₁) вони складають в напрямку гексагональної вісі:

$$\mathcal{K}_c^{\Phi} = (0.96 \pm 0.03) \cdot 10^{-12} \text{ см}^2 / \text{дин},$$

в базисній площині:

$$\mathcal{K}_a^{\Phi} = (0.87 \pm 0.03) \cdot 10^{-12} \text{ см}^2 / \text{дин},$$

ізотропна стисливість:

$$\mathcal{K}_v^{\Phi} = 2.79 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2 / \text{дин}$$

У фазі ПМ(B31):

$$\mathcal{K}_a^{\Pi} = (1.66 \pm 0.06) \cdot 10^{-12} \text{ см}^2 / \text{дин},$$

$$\mathcal{K}_b^{\Pi} = (2.34 \pm 0.08) \cdot 10^{-12} \text{ см}^2 / \text{дин},$$

$$\mathcal{K}_c^{\Pi} = (1.79 \pm 0.08) \cdot 10^{-12} \text{ см}^2 / \text{дин},$$

ізотропна стисливість:

$$\mathcal{K}_v^{\Pi} = 5.79 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2 / \text{дин}.$$

Характер і величина різниці між отриманими експериментально коефіцієнтами стиснення в фазі ФМ(B8₁) і в фазі ПМ(B31) знаходяться в добрій відповідності до теоретичних оцінок магнітного та структурного вкладів в зміну коефіцієнтів стиснення при переході між указаними фазами. Це підтверджує правильність підходу, що розвивається, і разом з тим пояснює як результат впливу на характеристики фазового переходу змін в кристалічній структурі ще один феномен в арсеніди марганцю – збільшення майже у два рази коефіцієнта ізотропної (об'ємної) стисливості при переході ФМ(B8₁) \Rightarrow ПМ(B31), в той час коли питомий об'єм зразка і, як наслідок, його густина зменшуються на 2%.

В третій главі "Про природу фазового переходу першого роду та

термодинамічні аспекти специфіки реалізації метастабільних станів в арсеніді марганцю" розглянуті такі три питання:

1. Чому фазовий перехід ФМ($B8_1$) \leftrightarrow ПМ($B31$) в арсеніді марганцю є яскраво вираженим фазовим переходом 1-го роду?

2. Як феноменологічна теорія зі взаємодіючими параметрами порядку описує вплив зовнішнього гідростатичного тиску на границі фазових станів в $MnAs$?

3. Як впливає на характер фазових переходів в $MnAs$ заміщення атомів Mn атомами Ti ?

Постановка першого питання пов'язана зі структурою коефіцієнта, при m^4 в виразі для термодинамічного потенціалу (2). Вид потенціалу передбачає, що фазовий перехід між ФМ($m \neq 0$) та ПМ($m = 0$) буде фазовим переходом 1-го роду, якщо коефіцієнт при m^4 від'ємний. Ця умова, очевидно, може задовільнятися при таких співвідношеннях між доданками, що входять до коефіцієнта. По-перше, від'ємна величина коефіцієнта може бути наслідком великих значень констант обмінної магнітострикції та коефіцієнтів стиснення, здатних призвести до від'ємного перенормування коефіцієнта b_m в виразі (1). В цьому випадку фазовий перехід 1-го роду в $MnAs$, як і припускали Бін та Родбел [2], буде обумовлений обмінно-стрикційним механізмом, тобто матиме магнітну природу. По-друге, коефіцієнт при m^4 в (2) може бути від'ємним і при порівняно невеликих константах магнітострикції та стиснення, але таких, що $4\delta^2/b_\varphi > b_m > 0$. З фізичної точки зору це означає, що фазовий перехід першого роду буде наслідком впливу на магнітну підсистему структурних спотворень і його природу можна вважати структурною. Для встановлення істинної природи переходу 1-го роду були використані відповіді на друге та третє питання.

На основі феноменологічного аналізу термодинамічного потенціалу (1) побудовані теоретичні фазові P - T -діаграми $MnAs$ для різної передбаченої природи магнітно-структурного фазового переходу першого роду. Виникнення структурних спотворень при T_i і феромагнітного упорядкування при T_0 враховувалось "по Ландау" припущенням, що

$$a_m = \alpha_m (T - T_0^0 - \gamma_0 P); \quad a_\varphi = \alpha_\varphi (T - T_i^0 + \gamma_i P). \quad (3)$$

В (3) враховані також експериментальні факти росту T_f і зниження T_0 під впливом гідростатичного тиску P .

У результаті аналізу показано:

1. Як в разі магнітної, так і в разі структурної природи ФП 1-го роду, вираз (2) приводить до характерної для MnAs кривизни границі фазових станів навіть в наближенні лінійних залежностей T_f і T_0 від тиску P в формулах (3).

2. Така кривизна є наслідком того, що тиск діє на температуру T_c фазового переходу 1-го роду через два механізми. З одного боку, за рахунок зміни під тиском обмінних взаємодій (при цьому знижується парамагнітна температура Кюрі T_0). З другого боку, шляхом збільшення під тиском ступеню ромбічних спотворень кристалічної ґратки, заважаючих внаслідок конкуруючої взаємодії параметрів порядку виникненню ФМ-упорядкування і таким чином знижуючих температуру T_c . Величина критичного тиску $P_{кр}$ відповідає такому ступеню спотворень, при якому енергія, необхідна для відновлення гексагональної симетрії кристалу, перевищує вигаи енергії за рахунок магнітного упорядкування.

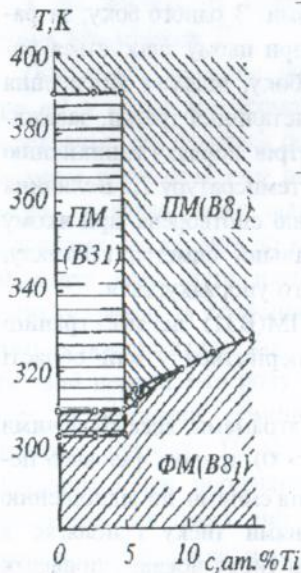
3. На теоретичних P - T -діаграмах фаза ПМ(B31) не має границі лабільності з боку ФМ(B8₁)-стану і може зберігатися у всій області існування фази ФМ(B8₁) як метастабільна.

4. Якісна різниця між теоретичними P - T -діаграмами, відповідаючими магнітній ($b_m < 0$) і структурній ($4\delta^2/b_\varphi > b_m > 0$) природі фазового переходу 1-го роду, виявляється на ділянках з від'ємними по відношенню до вісей координат діаграми MnAs значеннями тиску і полягає в наступному. При $b_m < 0$ підвищення від'ємного тиску повинно привести до зникнення структурних спотворень в точці магнітного переходу, але магнітний перехід залишиться фазовим переходом 1-го роду навіть при відсутності супроводжуючого його структурного перетворення. При $4\delta^2/b_\varphi > b_m > 0$ підвищення від'ємного тиску також повинно привести до зникнення структурних спотворень, однак магнітний фазовий перехід при цьому стане фазовим переходом 2-го роду.

Таким чином, питання про природу (першопричини) фазового переходу 1-го роду в арсеніді марганцю зводиться до з'ясування питання: чи є зміна симетрії кристалічної ґратки його атрибутом?

На мал.2 зображена фазова T - c -діаграма сплавів заміщення

$Mn_{1-c}Ti_cAs$, в яких кристалічні стани були ідентифіковані методами рентгенівської дифракції. Із діаграми видно, що в сплавах з $c > 0.06$ структурний фазовий перехід $B8_1 \leftrightarrow B31$ не реалізується. Магнітний фазовий перехід $FM \leftrightarrow PM$ відбувається без зміни типу симетрії кристалічної ґратки $B8_1$ і до $c = 0.1$ зберігає ознаки фазового переходу 1-го роду (температурний гістерезис, стрибок об'єму). Цей факт однозначно вказує на магнітну природу магнітно-структурного фазового переходу 1-го роду в $MnAs$.



Мал.2

Проведені кількісні зіставлення експериментально визначених змін термодинамічних характеристик при фазових переходах $PM \leftrightarrow FM$ у тих із сплавів $Mn_{1-c}Ti_cAs$, де зруйнування магнітного порядку супроводжується виникненням структурних спотворень ($c < 0.06$), і у тих, де симетрія кристалічної ґратки при переході зберігається гексагональною $B8_1$ ($c \geq 0.06$). Отримана добра відповідність до теоретичних оцінок, одержаних на підставі розвиненої у другій главі феноменологічної теорії з двома параметрами порядку. На основі термодинамічного потенціалу, в якому врахована залежність коефіцієнтів від концентрації титану, проведено феноменологічний аналіз магнітних фазових переходів в сплавах з $c \geq 0.06$, де струк-

турні спотворення відсутні. Побудована при цьому теоретична T - c діаграма знаходиться у добрій згоді з відповідною ділянкою експериментальної T - c діаграми.

У четвертій главі "Механізми реалізації фазових переходів та формування метастабільних станів в арсеніди марганцю і сплавах на його основі" специфіка прояву метастабільності в $MnAs$ подана як результат взаємодії термодинамічних та кінетичних механізмів реалізації фазових переходів в умовах реальної структури кристала.

1. Відсутність границі лабільності фази ПМ(В31) передбачає, що перехід 1-го роду ПМ(В31) \leftrightarrow ФМ(В8₁) в MnAs може проходити тільки шляхом утворення зародків фази ФМ(В8₁). Запропонована в даній главі модель зародження ФМ-стану ураховує близькість термодинамічних умов утворення зародків феромагнітної фази в границях між кристалічними доменами вихідної фази ПМ(В31), де структурний параметр порядку, змінюючи свою орієнтацію, перетворюється в нуль, до умов їх виникнення в кристалі гексагональної симетрії ПМ(В8₁), де структурні спотворення відсутні взагалі. Теоретична інтерпретація моделі основана на феноменологічному аналізі виразу для термодинамічного потенціалу, в якому ураховані градієнтні від параметрів порядку m і ϕ доданки. Модель є новою для систем з кількома взаємодіючими параметрами порядку і в разі MnAs дозволяє пояснити ту обставину, що при відсутності границі лабільності фази ПМ(В31) остання поступається місцем феромагнітно упорядкованій фазі ФМ(В8₁) поблизу температури екстраполяції до нуля залежності $\chi^{-1}(T)$ для фази ПМ(В8₁) T_0 , тобто температури лабільності неспотвореної фази ПМ(В8₁).

2. Експериментально виявлена "асиметрія" магнітно-структурного фазового переходу 1-го роду в арсеніди марганцю, яка полягає в тому, що температурний інтервал співіснування змінюючихся фаз при переході ПМ(В31) \leftrightarrow ФМ(В8₁) суттєво ширший, ніж інтервал співіснування фаз при зворотньому переході. "Асиметрія" переходу є наслідком неодинаковості умов зародкоутворення при прямому та зворотньому переходах, пов'язаної з відсутністю границі лабільності фази ПМ(В31).

3. В монокристалах Mn_{0,99}Fe_{0,01}As з подібною арсеніду марганцю P - T -діаграмою, але меншою величиною критичного тиску виникнення фази ФМ(В8₁) виявлені явище аномального переохолодження парамагнітного стану ПМ(В31), "розмірний ефект" переохолодження парамагнітного стану та явище блокування феромагнітного стану ФМ(В8₁), які демонструють різницю процесів реалізації фазових переходів в стан ФМ(В8₁) в залежності від ступеню кристалічної досконалості зразків, що досліджуються. У зразків високої досконалості процесу зародкоутворення при магнітно-структурних переходах 1-го роду ПМ(В31) \Rightarrow ФМ(В8₁) та ММС(В31) \Rightarrow ФМ(В8₁) заважають пружні взаємодії зародків фази ФМ(В8₁) з матрицею вихідного стану. При відсутності границі

лабільності фази ПМ(В31) це приводить до суттєвого зміщення границі виникнення ФМ(В8₁)-фази в напрямках розширення області МС станів, а в тому випадку, коли вихідною є фаза ММС(В31) – до повного блокування переходу в фази ФМ(В8₁) і виникненню на її місці ПМ(В31)-стану. Наявність тріщин та дислокацій у кристалах зі зниженою досконалістю, яка досягається внаслідок спонтанного розтріскування зразка при фазових переходах 1-го роду, або його механічного руйнування, забезпечує релаксацію пружних напружень при зародкоутворенні і пом'якшує умови виникнення фази ФМ(В8₁). Область метастабільних станів для таких кристалів стає вужчою, ніж для кристалів високої досконалісті.

4. Побудована феноменологічна теорія рівноважних структурних і магнітних станів в МпАs, а також фазових переходів між ними, яка враховує можливість утворення модульованих магнітних структур. Теоретична узагальнююча діаграма фазових станів в координатах a_m і a_φ , що являють собою феноменологічні коефіцієнти при m^2 і φ^2 в виразі для відповідального задачі мінімізованого термодинамічного потенціалу приведена на мал.3.

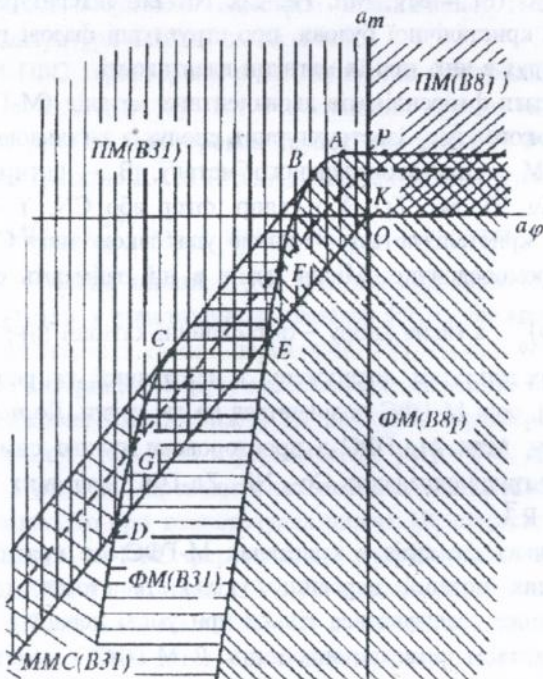
В структурі діаграми звертають на себе увагу дві важливі з точки зору розуміння властивостей МпАs обставини.

По-перше, згідно діаграмі, магнітний фазовий перехід типу "порядок–безпорядок" ММС(В31)↔ПМ(В31) є фазовим переходом 1-го роду. Це новий для МпАs висновок, і в даній главі він одержав експериментальне підтвердження.

По-друге, згідно діаграмі стани ММС(В31) і ФМ(В8₁) не мають спільної границі, тобто фазовий перехід між ними термодинамічно не передбачений. У зв'язку з цією обставиною запропонована і обгрунтована модель фазового переходу ММС(В31)↔ФМ(В8₁), який експериментально таки спостерігається (див мал.1), як двоетапного каскаду перетворень: спочатку ММС(В31)↔ПМ(В31), а потім ПМ(В31)↔ФМ(В8₁), де фаза ПМ(В31) виконує роль проміжного стану.

5. Приведені моделі реалізації фазових переходів в арсеніді марганцю, які дозволяють з позицій єдиного підходу, що враховує взаємозв'язок магнітних, структурних, пружних властивостей, а також термодинамічні та кінетичні фактори формування і реалізації метастабільних

станів в реальних кристалах, осмислити загальну картину широкого кола явищ в сполуках подібного типу.



Мал.3

6. Встановлено існування двох модифікацій ВТНП-монокристалів 123-купратів: добре відомої ромбічної (з ромбічною симетрією кристалічної ґратки) та виявленої вперше тетрагональної (з тетрагональною симетрією кристалічної ґратки). Приведені результати порівняльного аналізу кристалографічних та надпровідних характеристик кристалів різних модифікацій. Обґрунтовано припущення про те, що тетрагональна модифікація являє собою метастабільний по відношенню до ромбічної модифікації стан і можливість її утворення пов'язана з дією при синтезі та термообробці кристалів в кисневому середовищі таких же механізмів, які призводять до реалізації метастабільних станів в

сплавах на основі арсеніду марганцю.

Зміст п'ятої глави "Кристалічна структура та фазові переходи в гексагідратах фторсилікатів двовалентних металів" складають стосовні солей $MSiF_6 \cdot 6H_2O$ ($M = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn$) літературні дані про особливості їх кристалічної будови, про структурні фазові переходи та молекулярний рух в них, про їх магнітні властивості.

1. Гексагідрати фторсилікатів двовалентних металів (М-ГФС) відносяться до широкого класу ізоструктурних сполук з загальною формулою MX_6Y_6 , де M – іон двовалентного металу, X – чотиривалентний елемент (Si, Sn, Ti , або Zr), X – хлор, фтор або CN , Y – вода або аміак. Ці солі кристалізуються з іонною упаковкою типу $CsCl$, злегка спотвореною ромбоедрично. Місця цезію в ній займають октаедричні аніони $M(H_2O)_6^{2+}$, а місця хлору – октаедричні катіони SiF_6^{2-} .

2. Згідно результатам досліджень з нейтронної та рентгенівської дифракції [4,5], солі М-ГФС поділяються на дві групи. До першої групи відносяться $Fe-, Mn-, Mg-$ ГФС з просторовою групою симетрії $R\bar{3}m$ ($P\bar{3}m1$). Другу групу складають $Co-, Ni-, Zn-$ ГФС, для яких просторова група симетрії $R\bar{3}$.

3. Тригональна симетрія в кристалах М-ГФС, де кратність виродження загальних позицій перевищує кількість атомів, що на них приходяться, може реалізуватися тільки при умові певної розупорядкованості в орієнтації октаедричних іонів. В М-ГФС з симетрією $R\bar{3}m$ ($P\bar{3}m1$) ($M = Fe, Mn, Mg$) розупорядковані і катіони, і аніони. Кожні із них з рівною ймовірністю приймають дві можливі орієнтації, які відрізняються кутом повороту навколо тригональної вісі і пов'язані між собою площинами віддзеркалення. В М-ГФС з симетрією $R\bar{3}$ ($M = Co, Ni, Zn$) дві можливі орієнтації існують тільки для іонів SiF_6^{2-} . Ці орієнтації не зв'язані яким-небудь елементом симетрії і заселені неодинаково.

4. По температурній поведінці М-ГФС також можна поділити на дві групи. Одні М-ГФС з $M = Fe, Mn, Mg, Co$ при охолодженні зазнають фазового переходу 1-го роду до моноклінного стану з просторовою групою симетрії $P2_1/c$. Після переходу різниця в орієнтації октаедрів

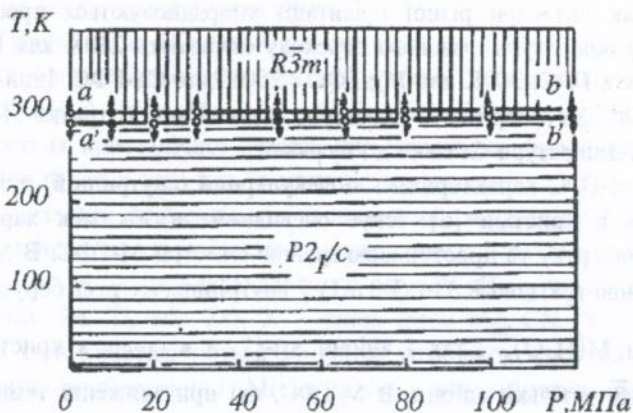
існує, однак октаедри різної орієнтації упорядковуються просторово. Значення температури фазового переходу складають 240К для Fe-ГФС, 230К для Mn-ГФС, 300К для Mg-ГФС і 250К для Co-ГФС. Інші М-ГФС з $M = Ni, Zn$ зберігають симетрію кристалічної ґратки $R\bar{3}$ при зниженні температури близько до нульової.

5. Для М-ГФС характерним є молекулярний (внутрішній) рух іонних комплексів в кристалі [6]. Існує очевидний зв'язок між характером внутрішнього руху та просторовою групою симетрії М-ГФС. В М-ГФС з кристалічною ґраткою $R\bar{3}m$ ($P\bar{3}m1$) у внутрішньому русі беруть участь як катіони $M(H_2O)_6^{2+}$, так і аніони SiF_6^{2-} , а в солях з кристалічною ґраткою $R\bar{3}$ – тільки аніони. В М-ГФС, які при зниженні температури переходять у стан з кристалічною ґраткою $P2_1/c$, внутрішній рух припиняється одночасно з самим переходом. При охолодженні інших М-ГФС зупинка внутрішнього руху відбувається звичайним шляхом.

6. Охолодження зразків нижче 1К викликає антиферомагнітне упорядкування в Co- і Mn-ГФС і феромагнітне у Ni-ГФС. Якщо ж охолодження Co- і Mn-ГФС проводити під тиском вищим ніж 40 МПа і 80 МПа, відповідно, то при температурах нижче 1К виникає феромагнітне упорядкування. У Ni-ГФС феромагнітне упорядкування зберігається до тиску в 950 МПа. Однак при 130 МПа в ньому змінюється тип магнітної анізотропії кристала від легкої вісі до легкої площини.

У шостій главі "Поведінка гексагідратів фторсилікатів двовалентних металів під тиском, специфіка метастабільності" приведені результати експериментальних досліджень впливу гідростатичного тиску на стійкість фазових станів та фазові переходи в солях $MSiF_6 \cdot 6H_2O$ ($M = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn$). На основі отриманих даних побудовані фазові P - T -діаграми кристалічних станів зазначених М-ГФС, встановлені границі областей метастабільних станів та специфіка їх реалізації.

1. Для Mg-ГФС (мал.4) зміна тиску в межах 0 – 200 МПа не приводить до втрати стійкості ні високотемпературної ромбоєдричної $R\bar{3}m$, ні низькотемпературної моноклінної $P2_1/c$ фаз. Температури прямого та зворотного фазових переходів 1-го роду між цими станами (ширина температурного гістерезису переходу складає 5 К) майже не залежать від тиску. Границі стійкості станів $R\bar{3}m$ і $P2_1/c$ на P - T -діа

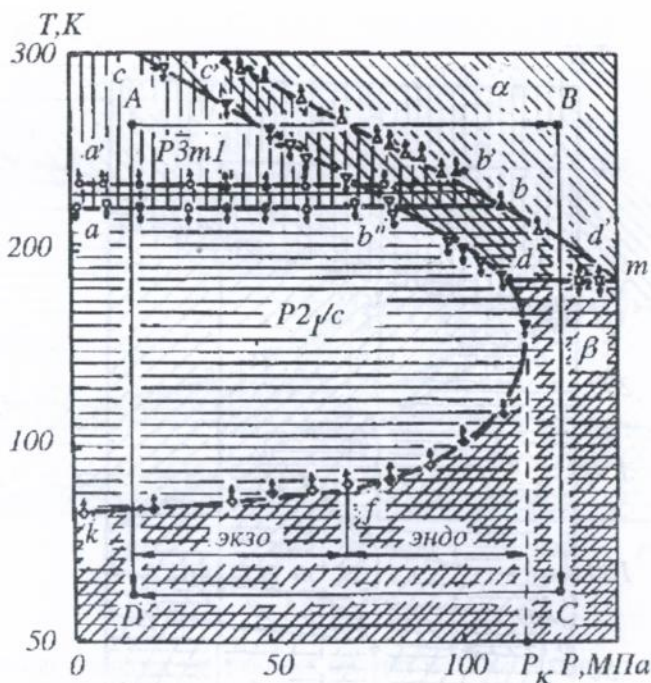


Мал.4

грамі Mg-ГФС являють собою прямі лінії ab і $a'b'$, відповідно.

2. На фазовій P - T -діаграмі Mn-ГФС (мал.5) встановлені області існування чотирьох фазових станів: високотемпературної тригональної фази $R\bar{3}m1$, низькотемпературної моноклінної фази $P2_1/c$ та двох фаз високого тиску α і β з тригональною симетрією і різними величинами коефіцієнта температурного розширення кристалічної ґратки (коефіцієнт у α менший, ніж у β). Лінії трьох ФП 1-го роду $R\bar{3}m1 \leftrightarrow P2_1/c$, $R\bar{3}m1 \leftrightarrow \alpha$, $P2_1/c \leftrightarrow \alpha$ утворюють потрійну точку b . Для фази $P2_1/c$ існує критичне значення тиску P_k , вище якого охолодження зразка не приводить до переходу його в стан $P2_1/c$. Фази α і β змінюють одна одну шляхом ФП 2-го роду, який реалізується при тисках, що перевищують критичний, на лінії dm .

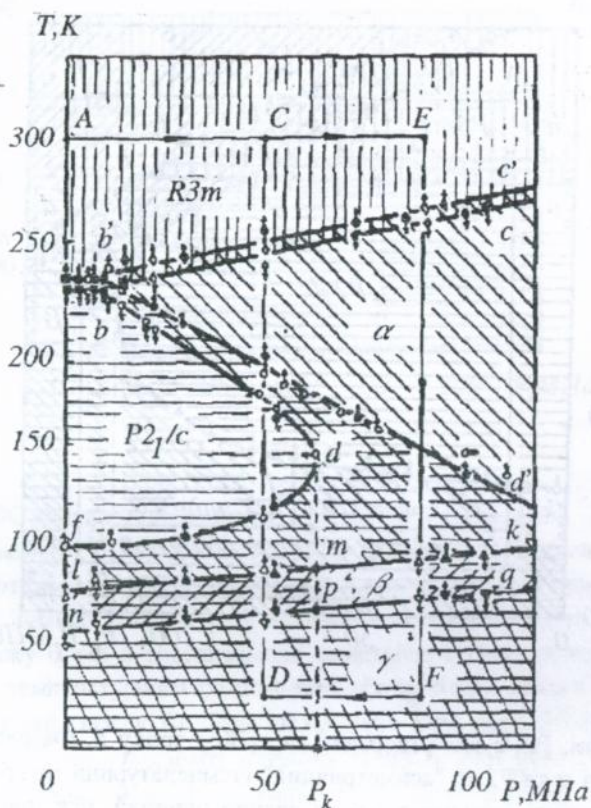
3. Фазова P - T -діаграма Fe-ГФС (мал.6) по складу елементів подібна до P - T -діаграми Mn-ГФС. Різниця відноситься тільки до кількісних характеристик. На P - T -діаграмі Fe-ГФС відмічені області існування п'яти фаз: високотемпературної ромбоєдричної $R\bar{3}m$, низькотемпературної моноклінної $P2_1/c$ і трьох тригональних фаз високого тиску α , β і γ , які відрізняються величинами коефіцієнта температурного розширення кристала і послідовно змінюють одна одну при пониженні температури шляхом двох ФП 2-го роду на лініях lk і nq . Лінії ФП 1-го роду між



Мал.5

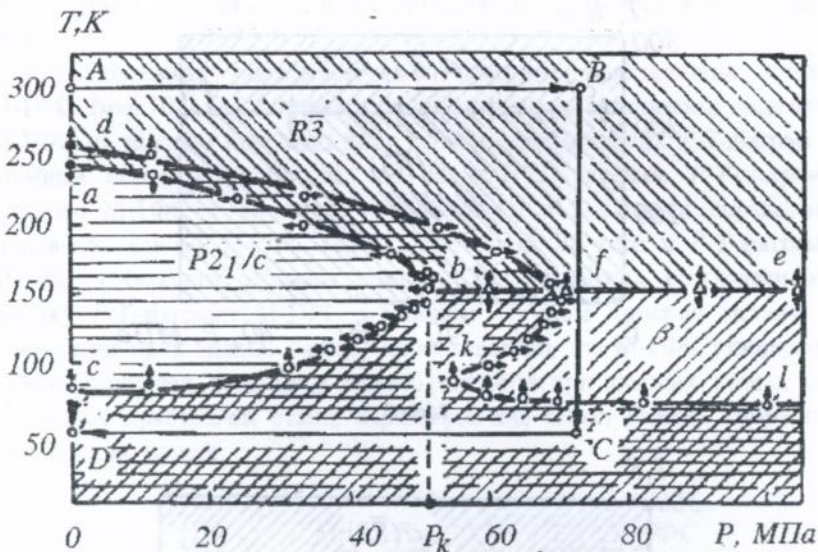
фазами $R\bar{3}m$, $P_{21/c}$ і α утворюють потрійну точку b . Фазовий перехід між станами α та $P_{21/c}$ "асиметричний" (температурний інтервал співіснування фаз при прямому переході значно ширший, ніж при зворотному). Інші переходи "симетричні". Для фази $P_{21/c}$ так само, як і в разі Mn -ГФС, існує критичний тиск P_k , вище якого вона не з'являється.

4. В Co -ГФС (мал.7) температурний ФП 1-го роду між високотемпературною ромбічною $R\bar{3}$ і низькотемпературною моноклінною $P_{21/c}$ фазами спостерігається при тисках нижчих від $P_k = 50$ МПа. Вище цього тиску фаза $P_{21/c}$ не виникає, і при зниженні температури зразок із стану $R\bar{3}$ шляхом фазового переходу 2-го роду переходить на лінії be в низькотемпературну фазу високого тиску β , яка також, як і фаза $R\bar{3}$, має вісь симетрії третього порядку, але відрізняється від останньої більшим значенням коефіцієнта температурного розширення кристала.



Мал.6

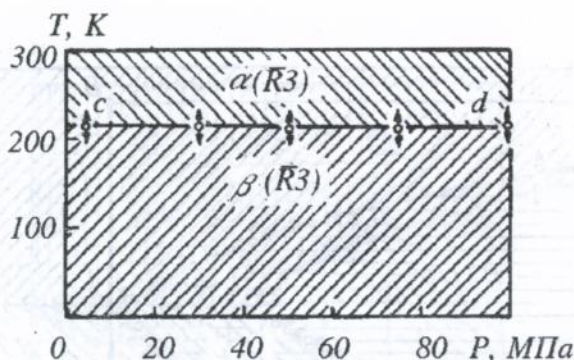
5. На P - T -діаграмах Mn -, Fe -, Co -ГФС область існування фази $P2_1/c$ оточена широкою областю метастабільних станів, де, як і в разі $MnAs$, реалізація тої чи іншої фази залежить від первісного стану зразка та від термодинамічного шляху переходу його в цю область. Наприклад, зразки прямо охолоджені із точки A в точку D , будуть знаходитись в стані $P2_1/c$, а переведені із точки A в точку D вздовж лінії $ABCD$ – в стані з кристалічною ґраткою тригональної симетрії. Область метастабільних станів охоплює область існування фази $P2_1/c$, замикаючи границю виникнення фази $P2_1/c$ на вісь температур.



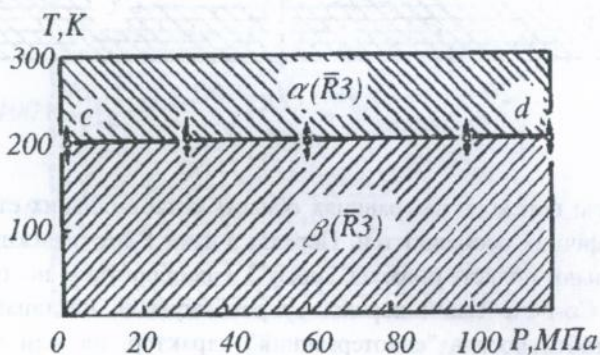
Мал.7

6. Фазові переходи на границях області метастабільних станів мають ряд специфічних особливостей. Перехід в стан $P_{21/c}$ з нижньої ділянки метастабільної області (перехід "знизу") є необоротним по температурі. Тільки в Со-ГФС такий перехід супроводжується поглинанням тепла зразком, тобто носить "ендотермічний" характер, на всій границі виникнення фази $P_{21/c}$ *cb*. У Mn-ГФС є частка границі *df*, де фаза $P_{21/c}$ виникає з поглинанням тепла "ендотермічно", а також частка *fk*, де перехід відбувається з виділенням тепла "екзотермічно". В Fe-ГФС перехід на всій границі *df* "екзотермічний" (супроводжується виділенням тепла).

7. Як у Ni-ГФС, так і у Zn-ГФС (мал. 8 і 9, відповідно), стани



Мал.8



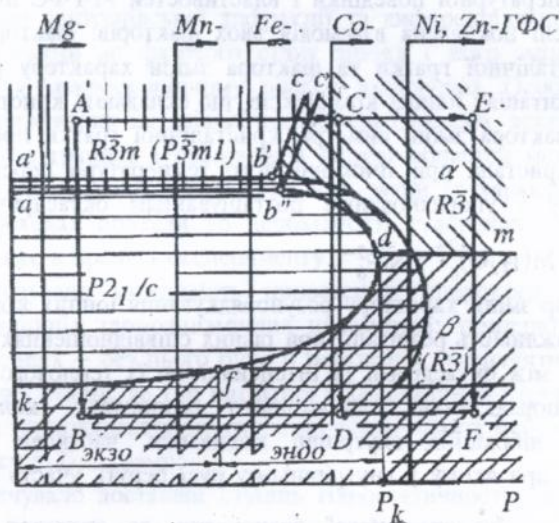
Мал.9

$\alpha(\bar{R3})$ і $\beta(\bar{R3})$ відрізняються меншою і більшою величинами коефіцієнта температурного розширення зразка. Розміри ґратки при переході $\alpha(\bar{R3}) \leftrightarrow \beta(\bar{R3})$ змінюються неперервно, а її симетрія зберігається тригональною. Тиск практично не впливає на температуру переходу і не призводить до появи нових станів та аномалій в поведінці ґратки.

Сьома глава "Основні закономірності поведінки гексагідратів фтор-силікатів двовалентних металів під тиском" присвячена аналізу та

інтерпретації експериментальних результатів, отриманих в попередній главі.

1. Побудована узагальнююча P - T -діаграма кристалічних станів М-ГФС (мал.10), яка дозволила систематизувати властивості окремих М-ГФС на підставі кореляції виду їх експериментальних P - T -діаграм з атомним номером металу М, що до М-ГФС входить. P - T -діаграма кожного М-ГФС є частиною узагальнюючої P - T -діаграми справа від відповідної даному М-ГФС вертикальної лінії. До того ж P - T -діаграму М-ГФС з більшим атомним номером металу можна розглядати як ділянку P - T -діаграми М-ГФС з меншим атомним номером металу зі сторони високих тисків. Таким чином доведено, що М-ГФС утворюють гомологічний ряд, в якому у легких гомологів при високих тисках реалізуються кристалічні стани, характерні для більш важких гомологів при низьких тисках.



Мал.10

2. На основі дії в ряду М-ГФС правила гомології проведена ідентифікація фаз високого тиску у Mn-, Fe-, Co-ГФС. Показано, що приликаючі до границі виникнення моноклінного стану $P2_1/c$ на P - T -діа-

грамах цих М-ГФС фази високого тиску мають симетрію кристалічної ґратки $R\bar{3}$.

3. Встановлена відповідність між P - T -діаграмами кристалічних станів Mn-, Co- і Ni-ГФС та їх магнітними P - T -діаграмами [7,8]. Показано, що в області наднизьких температур стану $P2_1/c$ властиве антиферомагнітне упорядкування, а стану $R\bar{3}$ – феромагнітне. Зміна характеру упорядкування від антиферомагнітного до феромагнітного у Mn- і Co-ГФС при підвищенні тиску є наслідком встановлення при низьких температурах різних кристалічних станів: $P2_1/c$, або $R\bar{3}$, згідно з P - T -діаграмами кристалічних станів (мал.5 та 7).

4. На основі систематизації та аналізу отриманих в роботі результатів, а також результатів по вивченню кристалічної структури та внутрішнього руху в М-ГФС запропонована модель фазових переходів, здатна якісно пояснити найбільш характерні особливості кристалічної будови, температурної поведінки і властивостей М-ГФС під тиском. В основу моделі покладена взаємодія двох факторів: фактора зміни симетрії кристалічної ґратки та фактора зміни характеру розупорядкування в орієнтаціях іонних комплексів, що складають кристали М-ГФС.

Дія фактора зміни симетрії кристалічної ґратки проявляється в прагненні кристала при зниженні його температури перейти в моноклінну фазу з упорядкованим розташуванням октаедричних іонних комплексів $M(H_2O)_6^{2+}$ і SiF_6^{2-} .

Фактор зміни характеру розупорядкування іонних комплексів передбачає можливість реалізації при різних співвідношеннях сили водневих зв'язків між октаедрами та інтенсивністю їх теплового руху різних видів розупорядкування: динамічного безпорядку, коли октаедри здійснюють лібраційні внутрішні коливання, частково динамічного безпорядку, при якому у внутрішньому русі беруть участь тільки октаедри SiF_6^{2-} , і "замороженого" безпорядку, де октаедри обох типів нерухомі.

Вид упорядкування визначає "усереднену" просторову групу симетрії кристала в тригональних модифікаціях М-ГФС: динамічний безпорядок – $R\bar{3}m$ ($P\bar{3}m1$), частково динамічний безпорядок – $\alpha(R\bar{3})$,

"заморожений" безпорядок – $\beta(R\bar{3})$. Зміна кристалічної будови М-ГФС в результаті дії тиску, або при переході від М-ГФС з одним М до М-ГФС з іншим М обумовлена залежністю сили водневих зв'язків від величини тиску чи порядкового номеру металу, що входить до М-ГФС.

В запропонованій моделі як результат взаємодії зазначених факторів знаходять пояснення особливості кристалізації і температурної поведінки різних М-ГФС, а також вид узагальнюючої фазової P - T -діаграми та її характерні особливості: різний нахил у барічних залежностей температур фазових переходів $R\bar{3}m (P\bar{3}m1) \Rightarrow P2_1/c$ і $R\bar{3} \Rightarrow P2_1/c$, наявність критичного тиску виникнення фази $P2_1/c$, можливість реалізації різних фазових станів при низьких температурах в залежності від траєкторії зміни параметрів T і P , "екзотермічний" характер фазових переходів $\beta(R\bar{3}) \Rightarrow P2_1/c$ "знизу".

Восьма глава – "Методики експериментальних досліджень".

Більша частина експериментальної інформації в роботі була отримана методами рентгенівської дифракції та диференціально-термічного аналізу, чутливими до фазового стану зразка і його зміни на мікро скопічному та макроскопічному рівнях, відповідно. Особливості поведінки досліджуваних матеріалів під тиском (зокрема, яскраво виражена нелінійність границь і специфічна форма областей метастабільних станів на P - T -діаграмах), а також малість зміни їх характеристик при фазових переходах привели до необхідності створення оригінального обладнання, яке в процесі експерименту

– забезпечувало можливість проведення "широкого маневру" в просторі зовнішніх термодинамічних параметрів: температури і тиску при дослідженнях – без цього було б неможливо визначити всі границі метастабільних станів, де тип магнітної і кристалічної структури зразка залежить від термодинамічного путі, по якому зразок переводиться в ту чи іншу точку P - T -діаграми;

– забезпечувало достатній ступінь гідростатичності стиснення зразка – наявність градієнтів тиску привела б до помилок в визначенні границь фазових станів на P - T -діаграмі;

– запобігало зміни тиску на досліджуваний зразок із-за порушення співвідношення об'ємів зразка та передаючого тиск середовища внаслідок стрибка об'єму зразка при фазовому переході 1-го роду –

інакше не виконувалися б умови ізобарності процесів, що відбуваються в зразку.

– дозволяло стандартизувати умови досліджень з метою досягнення максимальної відтворюваності і зіставленості їх результатів, оскільки більшість експериментів були методично основані на визначенні відносних змін характеристик зразка при зміні зовнішніх умов.

В даній главі описані конструктивні особливості обладнання, яке використовувалося в роботі.

1. Рентгенівська камера високого тиску з рідинним передаючим середовищем являє собою прозорий для рентгенівських променів берилійовий контейнер, в якому розміщується досліджуваний зразок. Контейнер для запобігання його руйнування діючим на зразок тиском підтримується бандажем із берилійової бронзи. Тиск передається заповнюючим контейнер бензином. Зміна тиску здійснюється безпосередньо в процесі експерименту поворотом гвинта, що переміщує поршень, стискаючий бензин. Камера обладнана азотним кріостатом для регулювання температури зразка.

2. Рентгенівська камера високого тиску з газовим передаючим середовищем також являє собою підтриманий бандажем із берилійової бронзи берилійовий контейнер для досліджуваного зразка. Однак тиск створюється автономним газовим компресором і передається в контейнер по сталевому капіляру за посередництвом газоподібного гелію. Для охолодження контейнера при низькотемпературних дослідженнях використовується пара кишлячого гелію. Камера дозволяє ідентифікувати кристалічні стани зразка і реєструвати фазові переходи між ними вздовж будь-якої траєкторії в P - T -координатах в інтервалі зміни температури 15–300 К і тиску 0–200 МПа.

3. Камера для рентгенівських досліджень при низьких температурах конструктивно виготовлена так, щоб виключити помилки, пов'язані з температурною деформацією її несучих вузлів, при дослідженнях температурної поведінки кристалічної ґратки зразка.

Всі рентгенівські камери виконані у вигляді приставок до серійних дифрактометрів ДРОН-3, ДРОН-1.5, які і використовувалися для реєстрації рентгенівської дифракції. Дослідження в основному проводились на монокристалічних зразках. Застосування рентгенівської апаратури

тури високої роздільної здатності та високий контраст дифракційної картини від монокристалів дозволили в сукупності досягти максимально можливої точності у визначенні відносних змін досліджуваних параметрів.

4. Для диференціально-термічного аналізу використовувався контейнер високого тиску із берилійової бронзи. Тиск до нього передавався від автономного газового компресора по сталевому капіляру газоподібним гелієм. Можливість зміни температури в контейнері забезпечувалась розміщенням його в гелійовому кріостаті. Термографія проводилась в інтервалі температур 4,2–300 К і тиску 0–200 МПа.

У заключній частині приведені та узагальнені основні результати роботи.

Подібність узагальнюючої фазової P - T -діаграми М-ГФС та фазової P - T -діаграми арсеніду марганцю на перший погляд може здатися випадковою – надто різняться характеристики розглянутих матеріалів. Крім того, для описання цих діаграм були використані різні підходи: методи термодинамічного формалізму в разі арсеніду марганцю і якісна близька до мікроскопічної, модель в разі солей М-ГФС. Однак по своїй суті ці два підходи близькі і можуть бути зведені один до одного.

З одного боку, аналогічна по розташуванню на P - T -діаграмі найбільш симетричній в арсеніді марганцю фазі ПМ($B8_1$) фаза $R\bar{3}m$ ($P\bar{3}m1$ в Мп-ГФС) є найбільш симетричною із фаз, які реалізуються в М-ГФС. Фази $R\bar{3}$ і $P2_1/c$ в М-ГФС так саме, як і відповідаючи їм позиційні аналоги на P - T -діаграмі $MnAs$ – фази ПМ($B31$) і ФМ($B8_1$), мають більш низьку симетрію і не зв'язані між собою підгруповим зв'язком. Отже і для М-ГФС може бути побудований термодинамічний формалізм Ландау з двома параметрами порядку, який в своїй феноменологічній частині буде незначною модифікацією теорії, розвинутої нами для опису властивостей $MnAs$, з тими ж результатами відносно форми границь області метастабільних станів. Такий формалізм для М-ГФС не був створений тому, що нестача експериментальних даних потребувала б використання великої кількості припущень та спрощень, внаслідок чого теорія втратила безпосереднє відношення до М-ГФС.

З другого боку, особливості реалізації метастабільних станів в $MnAs$

можуть бути розглянуті, як і в разі М-ГФС, як результат взаємодії двох факторів. Для MnAs це фактор структурних змін, який приводить до зниження симетрії кристалічної ґратки $V8_1 \leftrightarrow V31$, та фактор зміни магнітного упорядкування ПМ \leftrightarrow ФМ. Різниця полягає в тому, що тиск впливає на характер магнітного упорядкування в MnAs через зміну під тиском величини структурних спотворень, в той час як у разі М-ГФС вплив тиску на упорядкування октаедричних іонів $M(H_2O)_6^{2+}$ і SiF_6^{2-} здійснюється через зміну під тиском сил водневих зв'язків.

Кінетичні механізми формування метастабільних станів в цих сплавах діють аналогічно, тоб-то призводять до блокування виникнення енергетично більш вигідних фаз. Але в сплавах на основі MnAs блокування викликане пружними взаємодіями зародків нової фази з матрицею вихідного стану. Такі взаємодії мають макроскопічні масштаби, залежать від реальної структури зразка. Вони обумовлюють невідтворюваність процесів протікання фазових переходів, але можуть бути суттєво ослаблені, наприклад, за рахунок пластичної релаксації напружень. В солях М-ГФС до перебудови кристалічної структури при фазових переходах "підмішані" дифузійні за характером зміни в орієнтації іонних комплексів. Вплив кінетичних механізмів на параметри переходів в данному разі проходить на атомному рівні, тому є більш стійким і суттєвим. Саме ці механізми визначають специфіку реалізації метастабільних станів, форму границь областей таких станів на *P-T*-діаграмах М-ГФС. Можливо завдяки їх дії температури деяких фазових переходів першого роду з сууттєвими за величинами прихованою теплою та зміною об'єму фактично не залежать від тиску, що, на перший погляд, здається порушенням відомого рівняння Клапейрона–Клаузіуса. Остання обставина робить спробу досягти адекватного описання фазових переходів у М-ГФС на основі лише формалізму Ландау безперспективною.

Отже узагальнюючи отримані результати, можна зробити такі висновки.

1. Схожість специфіки реалізації метастабільних станів при фазових переходах в сплавах на основі MnAs і солях М-ГФС обумовлюється аналогічною по характеру конкуруючою взаємодією двох процесів, які

відбуваються внаслідок дії тиску і температури в цих матеріалах. Один із них – зміна кристалічної симетрії. Другий – зміна упорядкування в кристали (магнітного в разі сплавів на основі арсениду марганцю і орієнтації іонних комплексів в М-ГФС).

2. Важливим в формуванні метастабільних станів є не стільки вид упорядкування, скільки здатність його до термічної активації. Тому аналогічної поведінки слід чекати від матеріалів, в яких можливо реалізувати термоактивний процес будь-якого типу: магнітний фазовий перехід, зміну характеру безпорядку в кристали, дифузію, релаксацію швидкозагартованих аморфних станів та інші.

3. В зв'язку з перспективою розширення кола матеріалів з аналогічними по формі областями метастабільних станів на їх P - T -діаграмах слід відмітити важливу з точки зору практичного застосування можливість отримувати при атмосферному тиску нові модифікації речовини в метастабільному стані шляхом комбінованої зміни тиску і температури. Реалізацію такої можливості можна назвати явищем баротермічного заморожування високотемпературних станів. На відміну від звичайного гартування вона не потребує високих швидкостей зміни температури і може бути застосована в тих випадках, коли характер фазового перетворення пряме гартування не допускає.

4. Нарешті, зв'язаний з перспективою подальших досліджень висновок методичного характеру. Очікувана специфіка форми границь фазових станів на P - T -діаграмах потребує використання такої апаратури і такої організації експерименту, які дозволили б встановити істинну фазову діаграму досліджуваного матеріалу. Апаратура повинна забезпечувати можливість проводити ідентифікацію фаз та фіксувати фазові переходи вздовж будь-якої траєкторії на P - T -діаграмі, а при проведенні експериментів слід враховувати можливість реалізації на одних і тих же ділянках P - T -діаграми різних метастабільних станів в залежності від способу та послідовності зміни зовнішніх умов. Результати проведених раніш чисельних досліджень по визначенню границь стійкості фазових станів, в яких виконання зазначених вище вимог не було забезпечено (наприклад, внаслідок використання контейнерів з фіксованим тиском) можна вважати повними лише в межах можливостей застосованих при цьому методик.

Основні результати роботи викладені в таких публікаціях:

1. *Завадский Э.А., Каменев В.И., Яблонский Д.А.* Фазовые переходы в арсениде марганца под давлением // Влияние высоких давлений на вещество. В двух томах. – Киев: Наук. думка, 1987, том 1. – 231 с.
2. *Вальков В.И., Галкина Е.Г., Завадский Э.А., Каменев В.И., Тодрис Б.М.* Аномалии температурных зависимостей параметров решетки $Mn_{0,99}Fe_{0,01}As$ при фазовом переходе первого рода // ФТТ.–1980.– Т. 23, Вып. 7.– С. 1295-1296.
3. *И.М.Витебский, В.И.Каменев, Д.А.Яблонский.* Феноменологическая теория магнитных и упругих свойств арсенида марганца // ФТТ.– 1981.– Т. 32, Вып. 1.–С. 215-220.
4. *Завадский Э.А., Каменев В.И.* Изменение сжимаемости $MnAs$, $CrAs$ и $MnBi$ при фазовом переходе первого рода // ФТВД.– 1980.– № 1.– С. 29–42.
5. *В.И.Каменев, В.Ю.Каменова, Н.А.Романова.* Приставка к рентгеновскому дифрактометру для измерения сжимаемости // ПТЭ.– 1980.– № 1.– С. 263–264.
6. *Е.Г.Галкина, Э.А.Завадский, В.И.Каменев, Д.А.Яблонский.* Термодинамическая теория фазовых переходов в арсениде марганца под давлением // ФТТ.– 1983.– Т. 25, Вып. 1.– С. 79–83.
7. *Галкина Е.Г., Завадский Э.А., Каменев В.И., Яблонский Д.А.* Влияние структурных искажений на магнитный фазовый переход в арсениде марганца // ФТТ.– 1983.– Т. 25, Вып. 6.– С. 1768–1774.
8. *Галкина Е.Г., Завадский Э.А., Каменев В.И., Сукстанский А.Л., Яблонский Д.А.* Новый механизм фазового перехода в арсениде марганца // ФТТ.– 1986.– Т. 28, № 6.– С. 1723-1729.
9. *Каменев В.И., Вальков В.И., Завадский Э.А.* Образование зародышей в арсениде марганца при фазовом переходе порядок-беспорядок // ФТТ.– 1978.– Т. 20, Вып. 11.– С. 3459-3460.
10. *Завадский Э.А., Каменев В.И., Стефановский Е.П., Сукстанский А.Л.* Эффекты стрикционных деформаций при фазовых переходах в кристаллах $Mn_{0,99}Fe_{0,01}As$ // ФТВД.– 1994.– Т. 4, Вып. 1.– С. 5–11.
11. *Вальков В.И., Галкина Е.Г., Завадский Э.А., Каменев В.И., Тодрис Б.М.* Аномалии температурной зависимости параметров кристаллической решетки $Mn_{0,99}Fe_{0,01}As$ при магнитных фазовых

переходах // ФТТ.– 1981.– Т. 23, Вып. 7.– С. 2209-2211.

12. *Завадский Э.А., Каменев В.И., Цымбал Л.Т., Черкасов А.Н., Алексеевский Н.Е., Ким С.Ф.* ВТСП-монокристаллы $DuBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ в ромбической и тетрагональной модификациях // СФХТ.– 1990.– Т. 3, № 11.– С. 2538-2543.

13. *Chercasov A.N., Kamenev V.I., Tsyymbal L.T., Zavadskii E.A.* Tetragonal and ortorombic modifications HTC 1-2-3 crystals and probable mechanism of their formation // Physica C.– 1991.– V. 185-189.– P. 887-888.

14. *Завадский Э.А., Каменев В.И., Малышев Е.Н., Цымбал Л.Т., Черкасов А.Н.* О двух симметричных модификациях ВТСП монокристаллов $DuBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ // ФНТ.– 1992.– Т.18, № 7.– С. 711-714.

15. *Дьяконов В.П., Дорошенко Н.А., Каменев В.И., Левченко Г.Г., Маркович В.М., Фита И.М.* Особенности диамагнитного отклика тетрагонального монокристалла $DuBa_2Cu_3O_{6+y}$ // СФХТ.– 1991.– Т. 4, № 8.– С. 1687-1693.

16. *Дьяконов В.П., Дорошенко Н.А., Каменев В.И., Козеева Л.П., Левченко Г.Г., Павлюк А.А., Пащенко А.В.* Влияние содержания кислорода на параметры решетки объемных монокристаллов $DuBa_2Cu_3O_{6+y}$ // ФНТ.– 1991.– Т. 17, № 8.– С. 1039-1040.

17. *Завадский Э. А., Звада С. С., Каменев В. И., Тодрис Б. М., Харцев С. И.* Низкотемпературная рентгеновская камера высокого давления // ФТВД.– 1991.– Т. 1, № 2.– С. 93-98.

18. *Асадов С. К., Завадский Э. А., Каменев В. И., Каменев К. В., Тодрис Б. М.* Устойчивость кристаллических фаз гексагидратов фторсиликатов магния и цинка под давлением // ФТВД.– 1992.– Т. 2, № 3.– С. 104-107.

19. *Асадов С. К., Завадский Э. А., Каменев В. И., Тодрис Б. М.* К вопросу о фазовых переходах в $FeSiF_6 \cdot 6H_2O$ под давлением. *P-T*-диаграмма // ФНТ.– 1990.– Т. 16, № 12.– С. 1584-1587.

20. *Асадов С. К., Завадский Э. А., Каменев В. И., Тодрис Б. М.* Гистерезисные и гетерогенные области на *P-T*-диаграмме кристаллических состояний фторсиликата железа в окрестности тройной точки // ФТТ.– 1990.– Т. 32, № 8.– С. 2420-2424.

21. *Асадов С. К., Завадский Э. А., Каменев В. И., Тодрис Б. М.*

Влияние давления на устойчивость фаз и фазовые переходы в $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ // ФТВД.– 1991.– Т. 1, № 1.– С. 7–13.

22. *Asadov S. K., Zavadskii E. A., Kamenev V. I., Kamenev K. V., Todris B. M.* Behaviour of iron, cobalt and nickel fluosilicate hexahydrates under pressure // Physica B.– 1992.– 182.– P. 167–172.

23. *Асадов С. К., Завадский Э. А., Каменев В. И., Каменев К. В., Тодрис Б. М.* Р-Т-диаграмма кристаллических состояний фторсиликата кобальта // ФТТ.– 1991.– Т. 33, № 2.– С. 631–633.

24. *Асадов С. К., Завадский Э. А., Каменев В. И., Каменев К. В., Тодрис Б. М.* Сопоставление фазовых Р-Т-диаграмм фторсиликатов кобальта и никеля // УФЖ.– 1991.– Т. 36, № 2.– С. 293–295.

25. *Завадский Э. А., Синельников Б. Я., Каменев В. И.* Камера высокого давления для рентгеновских исследований на дифрактометре ДРОН-1.5 в интервале температур 80–500 К // ПТЭ.– 1975.– № 3.– С. 257–258.

26. *Завадский Э. А., Каменев В. И., Стефановский Е. П., Сукстанский А. Л., Яблонский Д. А.* Взаимосвязь магнитных и структурных свойств и особенности реализации фазовых переходов в арсениде марганца и сплавах на его основе // Препринт ДонФТИ-91-14.– Донецк, 1991. –51с.

27. *Е. Г. Галкина, Э. А. Завадский, В. И. Каменев, Д. А. Яблонский* О природе фазового перехода первого рода в арсениде марганца // Препринт ДонФТИ-83-8(63).– Донецк.– 1983.– 52 с.

28. *Буханько Ф. Н., Каменев В. И., Мишин В. А., Цымбал Л. Т., Черкасов А. Н., Алексеевский Н. Е., Ким С. Ф., Тейтельбаум Г. В.* Особенности рентгеновской дифракции на монокристалле $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ в ВТСП-модификации // В препринте: Комплексное экспериментальное исследование $(\text{Y}, \text{Dy})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ соединений. ДонФТИ-89-56, Донецк, 1989.– с.29–41.

29. *Асадов С. К., Витебский И. М., Завадский Э. А., Каменев В. И., Каменев К. В., Тодрис Б. М.* Фазовые переходы в гексагидратах фторсиликатов двухвалентных металлов под давлением // Препринт ДонФТИ АН Украинны.– 93-4.– 62 с.

30. *Витебский И. М., Завадский Э. А., Каменев В. И., Яблонский Д. А.* Аномалии сжимаемости монокристаллического арсенида марганца при магнитном фазовом переходе первого рода // Тез. докл. Всесоюз. конф.

по физике магнитных явлений.– Харьков, 1979.– С. 421.

31. Алексеевский Н.Е., Завадский Э.А., Каменев В.И., Ким С.Ф., Цымбал Л.Т., Черкасов А.Н. Структурные особенности монокристаллов $DyBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ // В кн. Тез.докл. XXVI Всесоюз. совещ. по физике низких температур.– Донецк, 19–21 июня 1990.– С. 15–16.

32. Завадский Э.А., Каменев В.И., Николаев Е.И., Харцев С.И., Макарова Н.Г., Николаевский А.Н. ВТСП в 123-купратах с тетрагональной симметрией кристаллической решетки // В кн.: Материалы I Межгосударственной конференции Материаловедение высокотемпературных сверхпроводников. – Харьков, 5–9 апреля 1993.–С. 80–81.

33. Асадов С.К., Завадский Э.А., Каменев В.И., Каменев К.В., Тодрис Б.М. P-T-диаграмма кристаллических состояний сверхнизкотемпературных магнетиков $CoSiF_6 \cdot 6H_2O$ и $NiSiF_6 \cdot 6H_2O$ // Тез. докл. "XXVI Всесоюзное совещ. по физике низких температур", Ч. 2.– Донецк.– 1990.– С. 110.

34. Asadov S. K., Vitebskii I. M., Zavadskii E. A., Kamenev V. I., Kamenev K. V., Todris B. M. Generalized P-T phase diagram of bivalent metal fluosilicate hexahydrates // Booklet of abstracts XXX Annual Meeting of the European High Pressure Research Group (Azerbaijan Republic, Baku, October 5–9, 1992).– P. 58.

35. Asadov S.K., Kamenev V.I., Todris B.M., Zavadskii E.A. Peculiarities of Magnetic Behavior of $(Mn, Fe, Co, Ni)SiF_6 \cdot 6H_2O$ in the Region of Metastable Crystalline States // Digests of INTERMAG'93.– Stockholm, Sweden.– 1993.– P. HQ–10.

36. Asadov S. K., Zavadskii E. A., Kamenev V. I., Kamenev K. V., Todris B. M. Phase P-T-Diagrams, Structural Disorder and Internal Motion at $MSiF_6 \cdot 6H_2O$ (M = Mg, Mn, Fe, Co, Zn) under Pressure, // Booklet of abstracts Joint XV AIRAPT & XXXIII EHPRG International Conference .- Warsaw, Poland.– 1995.– P. 147.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *N.Menyuk, J.A.Kafalas, K.Dwight, J.B.Goodenough.* Effect of Pressure on the Magnetic Properties of MnAs // *Phys.Rev.*— 1969.— **177**, N 2.— P. 942–950.

2. *C.P.Bean, I.S.Rodbell.* Magnetic disorder as a first order phase transformation // *Phys.Rev.*— 1962.— **126**, N 1.— P. 104–115.

3. *I.B.Goodenough, I.A.Kafalas.* High-Pressure Study of the First-Order Phase Transition in MnAs // *Phys.Rev.*— 1967.— **157**, N 2.— P. 389–395.

4. *Hamilton W. C.* Bond distances and thermal motion in ferrous fluosilicate hexahydrate: a neutron diffraction study // *Acta Cryst.*— 1962.— **15**.— P. 353–360.

5. *Ray S., Zalkin A. and Templeton D.* Crystal structures of the fluosilicate hexahydrates of cobalt, nickel and zinc // *Acta Cryst.*— 1973.— **B 29**, N 12.— P.2741–2747.

6. *Rangarajan G. and Ramakrishna J.* NMR study of internal motions in certain iron group fluosilicates // *J. Chem. Phys.*— 1969.— **51**, N 12.— P. 5290–5294.

7. *Дьяконов В.П., Зубов Э.Е., Фита И.М.* Фазовые переходы в сверхнизкотемпературных антиферромагнетиках $MeSiF_6 \cdot 6H_2O$ ($Me=Mn, Ni$) под давлением // XXV Всесоюзное совещание по физике низких температур. Тезисы докладов, Ч. 2.— Ленинград.— 1988.— С. 110–111.

8. *Дьяконов В. П., Зубов Э. Е., Фита И. М.* Магнитный фазовый переход, вызванный давлением во фторсилекате марганца // ФТТ.— 1988.— **30**, № 2.— С.582–584.

Каменев В.И. Метастабильные состояния при фазовых переходах в сплавах на основе арсенида марганца и в гексагидратах фторсиликатов двухвалентных металлов.

Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук (рукопись) по специальности 01.04.07 – физика твердого тела, Донецкий физико-технический институт НАН Украины, Донецк, 1996.

Защищается 29 научных работ, которые содержат результаты экспериментальных и теоретических исследований специфики реализации метастабильных состояний при фазовых переходах 1-го рода в сплавах на основе MnAs и солях $MSiF_6 \cdot 6H_2O$, где $M = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn$. Предложены модели фазовых переходов в этих соединениях. На примере указанных соединений установлены термодинамические и кинетические механизмы, приводящие к нетривиальному поведению вещества в экстремальных условиях. Полученные результаты углубляют представления о строении вещества, а также об условиях устойчивости и смены его фазовых состояний.

Ключові слова: метастабільні стани, діаграми фазових станів, фазові переходи.

Kamenev Victor I. Metastable states at the phase transitions in the manganese arsenide based alloys and the fluosilicate hexahydrates of the bivalent metals.

The dissertation for the doctor of sciences degree (manuscript) on speciality 01.04.07 – solid state physics, Donetsk Physico-Technical Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine, Donetsk, 1996.

Twenty nine scientific works which consist the results of experimental and theoretical studies of specificity of realisation of metastable states at first order phase transitions in MnAs-based alloys and $MSiF_6 \cdot 6H_2O$ salt (where $M = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn$) are defended. The models of the phase transition in these compounds are proposed. On the example of these compounds the thermodynamical and kinetic mechanisms which lead to non-trivial behaviour of the matter under extremal conditions are established. Obtained results extend the idea about structure of the matter and also about conditions of stability and change of its phase state.

Відповідальний за випуск Білоголовський М.О.

Підписано до друку 16.02.96 р.

Формат 60 84/16

Тираж 100 прим. Заказ

Ризограф ДонФТІ ім. О.О.Галкіна НАН України
340114, Україна, м.Донецьк, вул.Р.Люксембург, 72

4011390

AB 34.145