

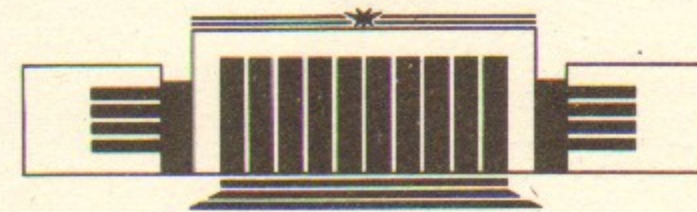


39
ИНСТИТУТ ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ СО АН СССР

А.З. Паташинский

О ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ В ТЕЛАХ
С БОЛЬШОЙ ПЛОТНОСТЬЮ ДЕФЕКТОВ

ПРЕПРИНТ 87-82



НОВОСИБИРСК

О фазовых переходах в телах
с большой плотностью дефектов

А.З. Паташинский

Институт ядерной физики
630090, Новосибирск 90, СССР

АННОТАЦИЯ

В телах с большой замороженной плотностью дефектов изменение плотности дефектов при фазовом переходе определяется кинетикой процесса. Найден сдвиг линий фазового перехода, связанный с заданным изменением энергии дефектов при фазовом переходе.

При радиационных, механических и других воздействиях на конденсированные системы (кристаллы, стекла) в них возникает большое количество дефектов. Плотность дефектов может быть сравнимой с плотностью тела. При облучении быстрыми нейтронами при флюенте $\sim 10^{20} \frac{\text{б.н.}}{\text{см}^2}$ возникает $\sim 10^{22} \text{ см}^{-3}$ дефектов. Обработка в шаровых мельницах насыщает приповерхностный слой образцов дислокациями. Большие плотности дефектов возникают при взрывном обжати вещества. Подвижность дефектов при невысоких температурах мала, так что их аннигиляция до равновесной плотности не происходит. Возникают неравновесные по концентрации и распределению дефектов системы.

Конденсированные тела имеют локальную структуру, в которой и возникают дефекты. Если имеется только один способ локальной упаковки атомов, то в такой системе при большой плотности дефектов либо произойдет их аннигиляция, либо диспергирование. Для многих тел, однако, известно несколько конкурирующих локальных структур. Примером может служить кремнезем SiO_2 , имеющий в области температур $T \lesssim 10^3 \text{ К}$ и давлений $P \lesssim 10^4 \text{ бар}$ около десятка различных кристаллических модификаций. Под действием дефектов возможно сильное «смягчение» условий перестройки локальной структуры.

Термин «фазовый переход» применим в данном случае с той оговоркой, что по ряду параметров система неравновесна. В первую очередь это концентрация дефектов. Если считать среднюю концентрацию дефектов заданной, то (обычно пуассоновское) их

пространственное распределение близко к равновесному. Реальная релаксация системы, в том числе и изменение плотности дефектов, возможны лишь при наличии особенностей исходной и конечной фаз, облегчающих переход. Одной из таких особенностей может служить малая величина поверхностной энергии и, соответственно, малый размер критического зародыша. Переход может быть существенно облегчен, если возникающая структура близка к исходной структуре с некоторым расположением дефектов.

Приведем механизмы релаксации, которые представляются возможными.

1. Никакой перестройки структуры в системе происходить не может, но при повышении температуры резко падает время аннигиляции дефектов. Тогда при достаточной энергии и концентрации дефектов возможно «сгорание» дефектов.

2. Аннигиляция дефектов возможна только вместе со структурной перестройкой за счет исчезновения дефектов при построении новой структуры в силу особенностей этой структуры, либо на фронте перехода из-за возрастания подвижности дефектов.

3. Аннигиляция дефектов невозможна, но при перестройке возможна адаптация дефектов, т. е. уменьшение энергии их образования в новой структуре по сравнению со старой.

Во всех перечисленных случаях их реализация зависит от конкретных свойств фаз. Важно, что именно кинетический фактор — быстрое протекание процесса — определяет как сам процесс, так и структуру конечного состояния и концентрацию дефектов в нем.

Движущей силой процесса спонтанной релаксации является, как известно, изменение термодинамического потенциала $\Phi(P, T, \xi_i)$ системы при релаксации. Здесь ξ_i — релаксирующие при данном давлении P и температуре T характеристики, описывающие типы и концентрации дефектов и параметры локальной структуры. Необходимое условие — уменьшение Φ при переходе — определяет линии фазового перехода.

$$\Phi_1(P, T, \xi_i) = \Phi_2(P, T, \xi_i). \quad (1)$$

Подчеркнем, что связь характеристик ξ и ξ' до и после перехода определяется кинетикой процесса. Переход происходит из начального неравновесного состояния, когда плотность дефектов заморожена, в другое такое состояние. Равновесие по распределению примесей (например, вакансий) между фазами не устанавливает-

ся. Поэтому условие равенства химпотенциалов не является условием на линии фазового перехода, и связь величин ξ и ξ' задается не условием равновесия фаз, а определяется способом перехода из начальной фазы в конечную.

Пусть в системе N частиц имеется n точечных дефектов одного типа. Термодинамический потенциал Φ при $n \ll N$ аддитивен по дефектам:

$$\Phi = \Phi_0 + \delta\Phi, \quad \Phi_0 = N\mu(P, T), \quad \delta\Phi = n\psi(P, T). \quad (2)$$

Здесь μ — химический потенциал системы без дефектов. Для замороженных дефектов в Φ отсутствует энтропийный член $\delta\Phi_s = nT \ln(n/e)$, обычный для слабого раствора (см. [1]). Для нескольких сортов дефектов эффект суммируется.

Пусть возможен переход в фазу с другой локальной структурой и плотностью дефектов. Для изменения давления ΔP и температуры ΔT фазового перехода получим (энтропийный член опущен)

$$\frac{Q}{T} \Delta T + (V_1 - V_2) \Delta P = \Delta E, \quad (3)$$

$$\Delta E = E_2 - E_1 = n_2\psi_2 - n_1\psi_1. \quad (4)$$

В формуле (3) Q есть тепло перехода, V_1 и V_2 — объемы фаз, а ΔE — изменение энергии дефектов при переходе. Из (3) получим

$$\Delta P = \frac{\Delta E}{V_1 - V_2}; \quad (\Delta T = 0); \quad (5)$$

$$\Delta T = \frac{T\Delta E}{Q}; \quad (\Delta P = 0). \quad (6)$$

Обратим внимание на знак эффекта. При переходе из фазы 1 низкого давления в фазу 2 высокого давления обязательно $V_1 > V_2$. Если при переходе энергия дефектов уменьшается, т. е. $\Delta E < 0$, то и $\Delta P < 0$. Иначе говоря, происходит снижение давления перехода. Аналогично снижается температура перехода. Для SiO_2 принимая $\Delta E \sim E_1 = n_1\psi_1$, энергии образования вакансии $\psi_1 \sim 10^4$ К, получаем, что при концентрации вакансий (и атомов внедрения) $n/N \sim 10\%$ переходы между фазами кварца, тридимита, кристобалита, китита и коэсита могут происходить при небольших давлениях и температурах.

Формулы (3), (5), (6) имеют общий характер и применимы и

для линейных дефектов. При большой плотности дефектов величина ΔE , кроме аддитивной части, будет содержать энергии взаимодействия дефектов.

Как известно, кремнезем SiO_2 при облучении быстрыми нейтронами, а также при взрывных и других воздействиях переходит, при достаточной интенсивности этих воздействий, в новое состояние [2]. Возможно, это новое состояние возникает при перестройке локальной структуры SiO_2 в структуру одной из фаз высокого давления. Как показано выше, для этого нет необходимости, чтобы новая структура была более устойчива, чем исходная структура без дефектов.

Экспериментальным проявлением фазового перехода по плотности дефектов могли бы оказаться особенности в зависимости свойств системы от дозы воздействия, например, от дозы облучения быстрыми нейтронами или дозы жесткого γ -излучения. При достижении критической концентрации дефектов в системе начинается образование областей новой фазы, которое может быть зарегистрировано.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика, часть 1. М.: Наука, 1976, 584 с.
2. Бреховских С.М., Викторова Ю.Н., Ланда Л.М. Радиационные эффекты в стеклах. М.: Энергоиздат, 1982, 184 с.
Ланда Л.М., Паташинский А.З. Об аморфных фазах кремнезема с различной локальной структурой. Препринт ИЯФ СО АН СССР 86-70. Новосибирск, 1986.

А.З. Паташинский

О фазовых переходах в телах с большой плотностью дефектов

Ответственный за выпуск С.Г.Попов

Работа поступила 2 марта 1987 г.
Подписано в печать 23.6.1987 г. МН 09219
Формат бумаги 60×90 1/16 Объем 0,6 печ.л., 0,4 уч.-изд.л.
Тираж 160 экз. Бесплатно. Заказ № 82

Набрано в автоматизированной системе на базе фотонаборного автомата ФА1000 и ЭВМ «Электроника» и отпечатано на ротапринтере Института ядерной физики СО АН СССР,
Новосибирск, 630090, пр. академика Лаврентьева, 11.