

# Влияние давления на фазовые переходы в гексагидратах фторсиликатов двухвалентных металлов

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

Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина НАН Украины,  
Украина, 340114, г. Донецк, ул. Р. Люксембург, 72  
E-mail: kamenev@host.dipt.donetsk.ua

Статья поступила в редакцию 21 октября 1996 г., после переработки 9 января 1997 г.

Представлены результаты экспериментальных исследований влияния гидростатического давления на устойчивость фазовых кристаллических состояний в широком интервале температур в гексагидратах фторсиликатов двухвалентных металлов  $MSiF_6(H_2O)_6$ , где  $M = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn$ . Результаты измерений представлены в виде  $P$ - $T$ -диаграмм кристаллических состояний. Построена обобщенная фазовая  $P$ - $T$ -диаграмма, позволяющая систематизировать свойства отдельных соединений и идентифицировать фазы высокого давления. Проведено сопоставление полученных результатов с теоретическими моделями.

Наведено результати експериментальних досліджень впливу гідростатичного тиску на стійкість фазових кристалічних станів в широкому інтервалі температур в гексагідратах фторсилікатів двовалентних металів  $MSiF_6(H_2O)_6$ , де  $M = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn$ . Результати вимірювань наведено у вигляді  $P$ - $T$ -діаграм кристалічних станів. Побудовано узагальнену фазову  $P$ - $T$ -діаграму, яка дозволяє систематизувати властивості окремих сполук і ідентифікувати фази високого тиску. Проведено зіставлення отриманих результатів з теоретичними моделями.

PACS: 62.50.+p, 64.70.Kb

## 1. Введение

Гексагидраты фторсиликатов двухвалентных металлов (М-ГФС) с общей формулой  $MSiF_6(H_2O)_6$ , где  $M = Mn, Ni, Fe, Co, Mg, Zn$ , имеют подобную кристаллическую решетку, которую можно описать как тригонально искаженную структуру типа  $CsCl$ , составленную из октаэдрических ионных комплексов  $[SiF_6]^{2-}$  и  $[M(H_2O)_6]^{2+}$ . По различиям в симметрии кристаллической решетки при комнатной  $T_r$  и низкой температурах указанные М-ГФС можно разделить на три типа. К первому следует отнести Ni- и Zn-ГФС, которые во всем интервале температур  $T$  описываются пространственной группой симметрии  $R\bar{3}$  [1]. Со-ГФС, относящийся ко второму типу, при  $T_r$  также обладает симметрией  $R\bar{3}$  [1], но при охлаждении претерпевает фазовый переход (ФП) I рода ( $T = 246$  К) [2,3]. Из сопоставления результатов работ [4,5] следует, что низкотемпературная модификация Со-ГФС обладает моноклинной симметрией  $P2_1/c$ . Для

фторсиликатов Mg, Fe и Mn, принадлежащих к третьему типу, характерно наличие плоскостей симметрии, параллельных тригональной оси кристалла.

Первоначально дифрактометрическими методами было установлено, что Mg- и Fe-ГФС относятся к пространственной группе  $R\bar{3}m$  [6,7], а Mn-ГФС — к группе  $P\bar{3}m1$  [4]. В настоящей работе для обозначения фаз будем использовать именно эту симметричную идентификацию, хотя авторы более поздних работ [8,9] обнаружили на рентгенограммах Mg- и Fe-ГФС отражения, не совместимые с группой  $R\bar{3}m$ , что, по их мнению, дает возможность интерпретировать структуру последних как псевдогексагональную, основанную на периодическом чередовании элементов моноклинной решетки с пространственной группой  $P2_1/c$ . Все М-ГФС этого типа при понижении температуры изменяют структуру на  $P2_1/c$  посредством ФП I рода [5]. Для Mg-ГФС температура перехода составляет

300 К, а для Mn- и Fe-ГФС — 230 и 225 К соответственно.

Результаты исследований температурной зависимости ширины линий ЯМР для ядер  $^1\text{H}$  и  $^{19}\text{F}$  [10–12] свидетельствуют о том, что в М-ГФС в определенном интервале температур наблюдается внутреннее движение октаэдров, формирующих кристаллическую решетку. В тригональной модификации М-ГФС третьего типа ( $M = \text{Fe}, \text{Mn}$ ) происходит движение как ионов  $[\text{SiF}_6]^{2-}$ , так и ионов  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . При охлаждении температура прекращения внутреннего движения в этих кристаллах совпадает с температурой ФП в моноклинное состояние. Высокотемпературная модификация М-ГФС этого типа обладает тригональной динамически разупорядоченной структурой, тогда как низкотемпературная является моноклинной  $P2_1/c$  фазой, упорядоченной не только с точки зрения дифракционных свойств, но и отсутствия внутреннего движения. В М-ГФС первого и второго типов существующий при  $T_c$  беспорядок можно назвать частично динамическим, поскольку в движении участвуют лишь ионы  $[\text{SiF}_6]^{2-}$ . Они совершают поворотные движения между двумя проявляющимися на рентгенограммах [1] возможными ориентациями в окружении неподвижных (не считая тепловых колебаний) ионов  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . Однако в Ni- и Zn-ГФС прекращение движения при понижении  $T$  не сопровождается изменением дифракционной картины. Возможно, здесь происходит не упорядочение кристаллической структуры, а переход от частично динамического к статическому беспорядку, т.е. к состоянию с «замороженным» беспорядком. Фторсиликат кобальта, как и М-ГФС третьего типа, при охлаждении переходит в состояние  $P2_1/c$ , однако температура прекращения движения ионов  $[\text{SiF}_6]^{2-}$  не совпадает с температурой ФП в моноклинное состояние. Такое исключительное поведение, вероятно, связано с приграничным положением Со-ГФС между группами М-ГФС с различной симметрией:  $R\bar{3}m$  ( $P\bar{3}m1$ ) и  $R\bar{3}$ .

Кроме рассмотренных выше структурных ФП, в некоторых М-ГФС обнаружены переходы, связанные с магнитным упорядочением. Измерения показали, что при  $T < 1$  К Ni-ГФС переходит в ферромагнитное (ФМ), а Mn- и Со-ГФС — антиферромагнитное (АФМ) со слабым ферромагнетизмом состояние. В работах [13–15] установлено, что АФМ упорядочение в Со- и Mn-ГФС сохраняется до давлений  $P = 40$  и  $80$  МПа соответственно. Охлаждение при

больших значениях  $P$  приводит к ФМ упорядочению. Ni-ГФС во всем интервале исследованных давлений (до 950 МПа) остается ферромагнитным и лишь при  $P = 130$  МПа изменяет тип магнитной анизотропии с легкой оси на легкую плоскость. В Fe-ГФС обнаружены два скачка намагниченности, индуцированные магнитным полем напряженностью  $H_1 = 9,8$  МА/м и  $H_2 = 34,38$  МА/м соответственно [16]. Однако при  $P > 180$  МПа указанные скачки исчезают и намагниченность монотонно увеличивается с ростом поля [17].

В настоящей работе авторы провели тщательное экспериментальное изучение влияния гидростатического давления на устойчивость фазовых кристаллических состояний, температуру ФП между ними и характер их реализации. Решение этой задачи позволило построить фазовые  $P$ – $T$ -диаграммы, обнаружить тройные точки, новые фазы высокого давления и широкие области метастабильных состояний, установить закономерности в поведении различных ГФС под давлением, а также определить связь между изменением их кристаллической структуры, магнитными свойствами и характером ионного беспорядка при ФП.

## 2. Методика эксперимента

Исследования проводились двумя независимыми методами: методом дифференциально-термического анализа (ДТА) и методом рентгеновской дифракции (РД). Образцами служили монокристаллы, полученные из пересыщенного водного раствора соли по методике, описанной в [18].

Метод ДТА использовался для определения температуры ФП и установления характера тепловых эффектов, сопровождающих эти превращения. Исследуемый объект размерами  $6 \times 6 \times 4$  мм, эталон и дифференциальная термопара помещались в сосуд высокого давления, который одновременно служил печью в традиционном для ДТА понимании. Корпус сосуда, изготовленный из термообработанной бериллиевой бронзы, соединялся стальным капилляром с газовым мембранным компрессором. Давление от компрессора в сосуд передавалось с помощью газообразного гелия. Применение гелия в качестве передающей среды позволяло проводить измерения как в изотермических, так и в изобарических условиях, а также двигаться по любой траектории на  $P$ – $T$ -плоскости вплоть до температуры  $T \sim 12$  К. Используемая аппаратура

обеспечивала возможность проведения исследований в интервале температур 12–350 К и давлений 0–200 МПа. Точность регистрации составляла  $\pm 0,5$  К и 1,5 МПа соответственно.

Посредством РД исследований определялись температурные и барические зависимости межплоскостного расстояния  $d_{440}$ , интенсивность и форма рентгеновского отражения (440) в исследуемых кристаллах (индексы в гексагональных осях ромбоэдрической решетки). По наличию аномалий на этих зависимостях и их характеру устанавливались области устойчивости кристаллических фаз на  $P$ – $T$ -плоскости, наличие и род ФП, значения  $T$  и  $P$  их реализации. Выбор для регистрации отражения (440) был обусловлен, в первую очередь, удобствами эксперимента. Оно регистрировалось от естественной грани кристалла. Высокая интенсивность отражения (в сто раз превышающая интенсивность фона) позволяла фиксировать изменение его положения с точностью  $\pm 0,02^\circ$ , что при использовании излучения  $\text{CuK}_{\alpha 1+\alpha 2}$  ( $2\theta_{440} \sim 80^\circ$ ) и полной стандартизации условий рентгенографирования обеспечивало погрешность определения относительного изменения величины  $d_{440} \pm 1,7 \cdot 10^{-2}\%$ . Вместе с тем форма профиля этого отражения является чувствительной к потере осевой симметрии кристалла.

Для измерений использовалась камера высокого давления, выполненная в виде приставки к рентгеновскому дифрактометру ДРОН-3. Исследуемый монокристалл помещался в толстостенный контейнер из бериллия, поддерживаемый бандажом из термообработанной бериллиевой бронзы. Давление, как и при проведении измерений ДТА, создавалось газовым мембранным компрессором. Более подробно устройство камеры приведено в работе [19]. Максимальное значение  $P$ , которое удалось достичь в камере, составляло 140 МПа. Температура изменялась от 4,2 до 350 К.

### 3. Результаты и их обсуждение

Результаты исследования М-ГФС приведены в последовательности, соответствующей порядковому номеру  $N$  расположения атомов М в Периодической таблице элементов. Выбор такой очередности обусловлен тем, что в изменении поведения указанных соединений под давлением действительно обнаружена закономерность, связанная с возрастанием атомного номера двухвалентного металла. В дальнейшем это будет обсуждаться подробнее.

Результаты измерений для каждого М-ГФС обобщены в виде соответствующей фазовой  $P$ – $T$ -диаграммы. Для удобства сравнения они выполнены однотипно. Зачерненными фигурами обозначены точки тепловых аномалий по данным ДТА, незачерненными – аномалии на  $d_{440}(T, P)$  по данным РД измерений. Стрелками возле фигур указаны направления изменения  $T$  или  $P$ , при которых эти аномалии зарегистрированы, а по виду аномалий устанавливался характер фазовых переходов. Для наглядности области существования различных фаз отмечены штриховкой разного наклона.

#### 3.1. Фазовая $P$ – $T$ -диаграмма $\text{MgSiF}_6(\text{H}_2\text{O})$

Для Mg-ГФС изменение давления до 200 МПа не приводит к потере устойчивости ни высокотемпературной ромбоэдрической  $R\bar{3}m$ , ни низкотемпературной моноклинной  $P2_1/c$  фаз. Температура прямого и обратного ФП I рода между этими состояниями (ширина температурного гистерезиса 5 К) практически не зависит от давления. Границы температурной устойчивости этих фаз на  $P$ – $T$ -диаграмме представляют собой прямые линии, параллельные оси  $P$ .

#### 3.2. Устойчивость кристаллических фаз гексагидрата фторсиликата марганца под давлением

$P$ – $T$ -диаграмма Mn-ГФС представлена на рис. 1. Как и в случае фторсиликата магния, температура прямого и обратного ФП между высокотемпературной тригональной  $P\bar{3}m1$  и низкотемпературной моноклинной  $P2_1/c$  модификациями практически не зависит от давления, однако сами переходы наблюдаются

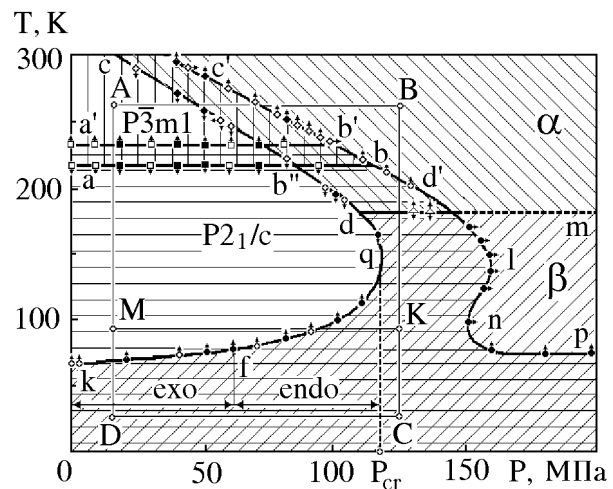


Рис. 1. Фазовая  $P$ – $T$ -диаграмма  $\text{MnSiF}_6(\text{H}_2\text{O})$ .

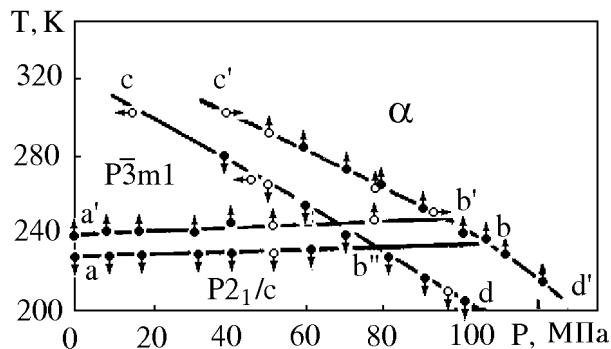


Рис. 2. Участок  $P$ - $T$ -диаграммы  $\text{MnSiF}_6(\text{H}_2\text{O})$  вблизи тройной точки.

лишь до  $P \sim 90$  МПа. При этом линии прямого и обратного ФП  $P\bar{3}m1 \leftrightarrow P2_1/c$   $ab$  и  $a'b'$  соответственно входят в тройную точку. Участок  $P$ - $T$ -диаграммы вблизи тройной точки в увеличенном масштабе показан на рис. 2. Для идентификации примыкающих к тройной точке фаз и установления характера ФП между ними на рис. 3 в системе трех координат  $(P, T, d_{440})$  приведены данные о поведении величины  $d_{440}$  при изменении  $T$  и  $P$  в окрестности тройной точки. Линией  $fklnmopf$  в плоскости  $(P, T)$  показана траектория изменения независимых термодинамических координат  $T$  и  $P$ . Вдоль вертикальной оси координат отложены значения величины  $d_{440}$ , которые она принимает при изменении  $P$  и  $T$ . Сплошные жирные линии, соединяющие эти значения, представляют зависимости  $d_{440}(T)$  и  $d_{440}(P)$  на различных участках  $P$ - $T$ -диаграммы. Для иллюстрации соответствия между аномалиями, проявляющимися на кривых  $d_{440}(T)$  и  $d_{440}(P)$ , и линиями на  $P$ - $T$ -диаграмме рис. 2, последние

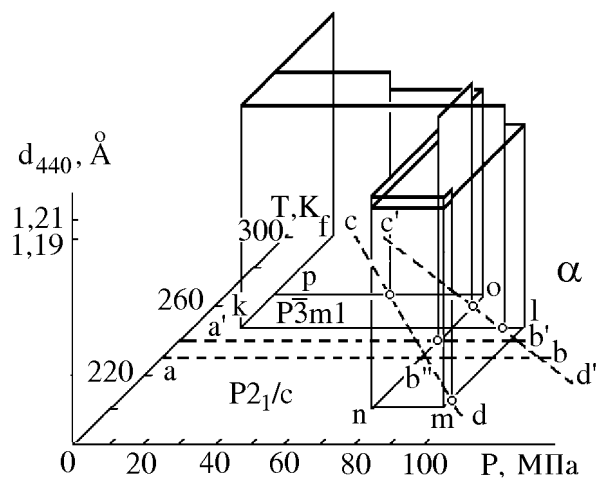


Рис. 3. Характер изменения величины межплоскостного расстояния  $d_{440}$  в  $\text{MnSiF}_6(\text{H}_2\text{O})$  в окрестности тройной точки.

пунктиром отображены на горизонтальной плоскости  $(P, T)$  рис. 3.

Из сопоставления представленных на рис. 2 и 3 результатов следует:

1. Барическая зависимость температуры ФП I рода  $P\bar{3}m1 \rightarrow P2_1/c$  образует на  $P$ - $T$ -диаграмме линию  $ab$ . Обратный переход происходит по линии  $a'b'$ . Температурный гистерезис между ними составляет  $\sim 11$  К. Раздвоение линии  $d_{440}$  в фазе  $P2_1/c$  является следствием раздвоения дифракционного максимума (440), которое связано с потерей кристаллической решеткой тригональной симметрии и разбиением образца на кристаллические домены при переходе в состояние  $P2_1/c$  [9].

2. Нагрев либо сжатие образца, находящегося изначально в состоянии  $P\bar{3}m1$ , приводит к скачкообразному уменьшению на линии  $bc'$  значения  $d_{440}$  на величину  $\sim 1,6\%$ . Это характеризует линию  $bc'$  как линию ФП I рода. Образующаяся в результате этого перехода фаза  $\alpha$ , по-видимому, сохраняет тригональную симметрию, поскольку ФП  $P\bar{3}m1 \rightarrow \alpha$  не сопровождается изменением формы максимума (440). Отрицательный наклон линии  $bc'$  показывает, что фаза  $\alpha$  является одновременно фазой высокого давления (ФВД) и высокотемпературной фазой относительно состояния  $P\bar{3}m1$ . Из-за этого образец при

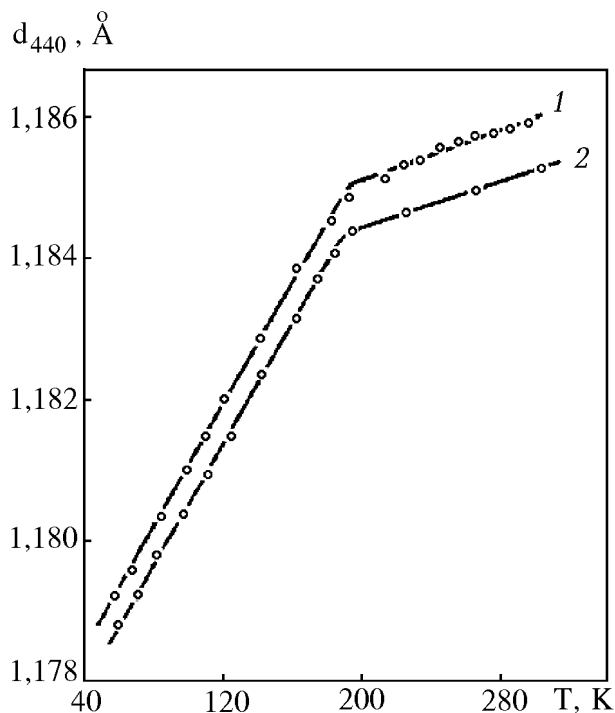


Рис. 4. Температурная зависимость величины  $d_{440}$  в  $\text{MnSiF}_6(\text{H}_2\text{O})$  при различных давлениях  $P$ , МПа: 130 (1); 135 (2).

нагревании переходит из состояния  $P\bar{3}m1$  в состояние  $\alpha$ , как в ФВД с уменьшением удельного объема, что является редким явлением в физике твердого тела.

3. Образец из состояния  $\alpha$  соответствующим изменением  $T$  и  $P$  может быть возвращен в фазу  $P\bar{3}m1$  на линии  $b''c$  или переведен путем ФП I рода в состояние  $P2_1/c$  на линии  $b''d$ . Переход  $P2_1/c \rightarrow \alpha$  происходит на линии  $b'd'$ .

Таким образом, тройную точку на  $P$ - $T$ -диаграмме  $MnSiF_6(H_2O)$  образуют три линии ФП I рода:  $P\bar{3}m1 \leftrightarrow P2_1/c$ ,  $P\bar{3}m1 \leftrightarrow \alpha$  и  $\alpha \leftrightarrow P2_1/c$ . Вследствие гистерезисных явлений при переходе образца из состояния  $P\bar{3}m1$  тройная точка на  $P$ - $T$ -диаграмме проявляется в точке  $b$ , при переходе из состояния  $\alpha$  — в точке  $b''$ , а из состояния  $P2_1/c$  — в точке  $b'$ .

Вернемся к  $P$ - $T$ -диаграмме, изображенной на рис. 1. При охлаждении фаза  $P2_1/c$  возникает при пересечении линии  $ab''dq$  и сохраняется вплоть до гелиевых температур. В случае  $P > P_{cr}$  фаза  $P2_1/c$  вообще не возникает, а образец проявляет аномалию в температурном поведении на линии  $dm$ . Суть аномалии иллюстрируется приведенной на рис. 4 типичной для  $P > P_{cr}$  кривой  $d_{440}(T)$  и состоит в ее изломе. Точки, в которых наблюдается излом, составляют линию  $dm$ . На  $P$ - $T$ -диаграмме она разделяет два состояния  $\alpha$  и  $\beta$ , характеризующиеся соответственно меньшим и большим значениями коэффициента температурного расширения кристаллической решетки вдоль направления  $[440]$ . Поскольку при пересечении этой линии значение коэффициента изменяется скачкообразно, а величина  $d_{440}$  — непрерывно, то по формальным признакам классификации линию  $dm$  можно считать линией ФП II рода  $\alpha \leftrightarrow \beta$ . Переход через линию  $dm$  не сопровождается изменением формы профиля максимума (440). Это дает основания полагать, что кристаллическая решетка в состоянии  $\beta$ , как и в состоянии  $\alpha$ , обладает тригональной осью симметрии. Поскольку РД исследования ограничивались давлением  $P = 140$  МПа, а методом ДТА указанную аномалию обнаружить не удалось, данные о температуре перехода при более высоких давлениях отсутствуют. Однако можно предположить, что линия  $dm$  будет иметь свое продолжение и при больших значениях  $P$ . На линии  $dqfk$  происходит ФП I рода  $\beta \rightarrow P2_1/c$ . Он реализуется в том случае, если образец из фазы  $\beta$  переводится в область абсолютной устойчивости моноклинного состояния с характерной параболической формой

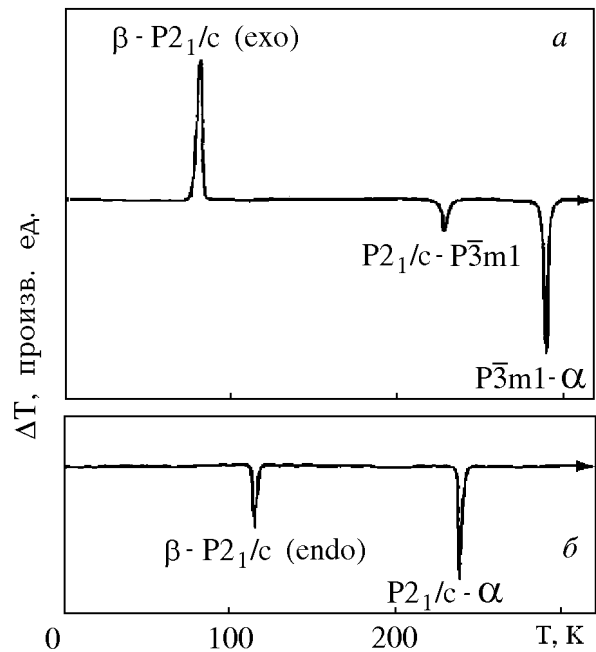


Рис. 5. Термограммы нагрева образца  $MnSiF_6(H_2O)$  при различных давлениях  $P$ , МПа: 50 (а), 110 (б). Исходное состояние —  $\beta$ .

границы (линия  $ab''dqfk$ ) изменением  $P$  (например, по траектории  $KM$ ), либо  $P$  и  $T$  (например, по траектории  $CDM$ ). Превращение  $\beta \rightarrow P2_1/c$  по параметру  $T$  является необратимым, поскольку при последующем охлаждении из фазы  $P2_1/c$  линия  $qfk$  не проявляется и моноклинное состояние сохраняется вплоть до гелиевых температур. Чтобы ФП  $\beta \rightarrow P2_1/c$  реализовался вновь, необходимо перевести образец за линию исчезновения состояния  $P2_1/c$   $a'b'b'd'lnp$  и вернуть на участок  $P$ - $T$ -диаграммы в фазу  $\beta$ . Отметим также тот факт, что обратный переход  $P2_1/c \rightarrow \beta$  реализуется на границе  $mlnp$ , имеющей специфическую  $S$ -образную форму.

На  $P$ - $T$ -диаграмме (рис. 1) между линиями возникновения и исчезновения соответствующих фаз находятся области метастабильных состояний, которые выделены двойной штриховкой. В зависимости от предыстории образца и термодинамического пути перевода его в соответствующую область в этих состояниях может реализоваться любая из фаз, штриховка которой распространяется на данную область. Например, если образец из исходной точки  $A$  (фаза  $P\bar{3}m1$ ) переводить в точку  $D$  (область метастабильных состояний  $P2_1/c$  и  $\beta$ ), пересекая линию  $ab''dq$ , на которой происходит переход в состояние  $P2_1/c$  (например, по траектории  $AD$ ),

то в точке  $D$  он будет в состоянии  $P2_1/c$  с моноклинной симметрией кристаллической решетки. Если же образец из точки  $A$  переводить в ту же точку  $D$ , минуя границу возникновения фазы  $P2_1/c$  (например, вдоль траектории  $ABCD$ ), то, претерпев ряд ФП: I рода  $R\bar{3}m1 \rightarrow \alpha$  на линии  $bb'c'$  и II рода  $\alpha \rightarrow \beta$  на линии  $dm$ , в точке  $D$  он будет в состоянии  $\beta$  с тригональной симметрией кристаллической решетки. Таким образом, ниже линии  $pnld'dfk$  состояния  $P2_1/c$  и  $\beta$  являются метастабильными и не утрачивают своей относительной устойчивости вплоть до гелиевых температур.

Следует отметить и тот факт, что на различных участках границ возникновения и исчезновения моноклинного состояния изменяется знак теплового эффекта, сопровождающего соответствующие ФП I рода. Так, на участке  $b'd'l$  процесс исчезновения фазы  $P2_1/c$  идет с поглощением тепла, а на участке  $lnp$  — с его выделением. Возникновение упорядоченного состояния посредством ФП  $R\bar{3}m1 \rightarrow P2_1/c$  и  $\alpha \rightarrow P2_1/c$  на участках  $ab''$  и  $b''d$  соответственно сопровождается выделением тепла. При нагревании образца превращение  $\beta \rightarrow P2_1/c$  на участке  $qf$  происходит эндотермически, а на участке  $fk$  — экзотермически. Различия характера тепловых аномалий в образце на указанных отрезках линии  $qfk$  иллюстрируют приведенные на рис. 5 типичные для каждого участка термограммы. Необратимость и экзотермический характер ФП  $\beta \rightarrow P2_1/c$  позволяют рассматривать его как релаксационный процесс, подобный кристаллизации аморфных металлов, или переход из полученного закалкой метастабильного при низких температурах состо-

яния в абсолютно устойчивое состояние в результате отжига.

### 3.3. Особенности фазовой $P$ - $T$ -диаграммы $\text{FeSiF}_6(\text{H}_2\text{O})$

Фазовая  $P$ - $T$ -диаграмма  $\text{FeSiF}_6(\text{H}_2\text{O})$  приведена на рис. 6 и отражает следующие особенности поведения этого соединения под давлением:

1. Известный ранее [3] ФП  $R\bar{3}m \leftrightarrow P2_1/c$  наблюдается лишь до давления 7,5 МПа (прямой — по линии  $ab$ , обратный — по линии  $a'b'$ ). При  $P > 7,5$  МПа обнаружен ФП I рода в новое состояние, обозначенное на  $P$ - $T$ -диаграмме  $\alpha$ . Неизменность формы и интенсивности максимума (440) при переходе  $R\bar{3}m \leftrightarrow \alpha$  позволяет предположить, что в состоянии  $\alpha$  сохраняется ось симметрии третьего порядка.

2. При охлаждении в интервале давлений  $7,5 \text{ МПа} < P < 63 \text{ МПа}$ , кроме указанного превращения  $R\bar{3}m \rightarrow \alpha$ , имеет место ФП I рода  $\alpha \rightarrow P2_1/c$ . После этого моноклинная структура сохраняется вплоть до гелиевых температур.

3. Линии прямых ФП  $R\bar{3}m \rightarrow \alpha$   $bc$  и  $\alpha \rightarrow P2_1/c$   $bd$  при уменьшении значения  $P$  сближаются, образуя совместно с линией ФП  $R\bar{3}m \rightarrow P2_1/c$   $ab$  тройную точку  $b$ . Линии обратных фазовых переходов  $b'c'$ ,  $d'b'$  и  $a'b'$  также образуют тройную точку  $b'$ .

4. Состояние  $P2_1/c$  не возникает, если  $P > P_{\text{cr}} = 63 \text{ МПа}$ . В этом случае при изменении  $T$ , кроме ФП  $R\bar{3}m \leftrightarrow \alpha$ , обнаружены два ФП II рода  $\alpha \leftrightarrow \beta$  и  $\beta \leftrightarrow \gamma$ . Неизменность формы и интенсивности максимума (440) при этих превращениях свидетельствуют о том, что новые фазы  $\beta$  и  $\gamma$ , так же как и  $\alpha$ , обладают тригональной симметрией. На  $P$ - $T$ -диаграмме области существования состояний  $\beta$  и  $\gamma$  при  $P > P_{\text{cr}}$  ограничены линиями  $mk$  и  $pq$ , соответственно.

5. В данном соединении, как и в  $\text{Mn-ГФС}$ , область абсолютной устойчивости упорядоченного состояния  $P2_1/c$  имеет параболический вид. Границей его возникновения является линия  $abdf$ , а границей исчезновения — линия  $a'b'd'$ . Между ними заключена область метастабильных состояний, где в зависимости от предыстории образца может существовать либо фаза  $P2_1/c$ , либо фазы  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , разграниченные линиями ФП II рода  $npq$  и  $lmk$ . Если при  $T_r$  образец изотермически сжать до давлений  $7,5 \text{ МПа} < P < 63 \text{ МПа}$ , а затем изобарически охладить (например, по траектории  $ACD$  на  $P$ - $T$ -диаграмме), то при пересечении линии  $bc$  он

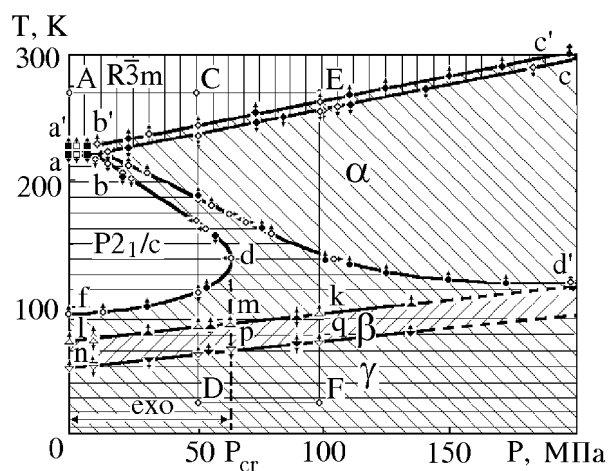


Рис. 6. Фазовая  $P$ - $T$ -диаграмма  $\text{FeSiF}_6(\text{H}_2\text{O})$ .

перейдет из первоначального состояния  $R\bar{3}m$  в фазу  $\alpha$ , а при пересечении линии  $bd$  — в состояние  $P2_1/c$ . Линии  $fd$ ,  $lmk$  и  $npq$  вследствие метастабильности состояний  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  не проявятся, и в точке  $D$  диаграммы образец останется в фазе  $P2_1/c$ . Последующий нагрев его вдоль траектории  $DC$  приведет к обратной последовательности двух ФП  $P2_1/c \rightarrow \alpha \rightarrow R\bar{3}m$ . Если же образец перевести в точку  $D$ , минуя границу возникновения фазы  $P2_1/c$ , например вдоль траектории  $AEFD$ , то он, пройдя последовательность переходов  $R\bar{3}m \rightarrow \alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma$ , окажется в точке  $D$  в состоянии  $\gamma$ , а при нагреве вдоль той же траектории  $DC$  претерпит каскад из пяти ФП:  $\gamma \rightarrow \beta \rightarrow \alpha \rightarrow P2_1/c \rightarrow \alpha \rightarrow R\bar{3}m$ .

6. В отличие от Mn-ГФС, в Fe-ГФС на границах возникновения и исчезновения моноклинного состояния не происходит изменение знака теплового эффекта. Фазовый переход  $R\bar{3}m \rightarrow P2_1/c$  на линии  $ab$ , а также ФП  $\alpha \rightarrow P2_1/c$  на линии  $bd$  сопровождаются выделением тепла, а ФП на всей линии  $df$  носит экзотермический характер. Превращения, обратные указанным, на линиях  $a'b'd'$  и  $b'c'$  происходят с поглощением тепла. Кроме того, в этом соединении граница исчезновения фазы  $P2_1/c$   $b'd'$  имеет менее выраженную S-образную кривизну.

#### 3.4. Фазовые переходы в $\text{CoSiF}_6(\text{H}_2\text{O})$ под давлением

Из  $P$ - $T$ -диаграммы Co-ГФС, приведенной на рис. 7, следует:

1. При охлаждении образца от  $T_r$  известный ФП I рода  $R\bar{3} \rightarrow P2_1/c$  [1] наблюдается лишь до давления  $P_{cr} = 50$  МПа. Барическая зависимость

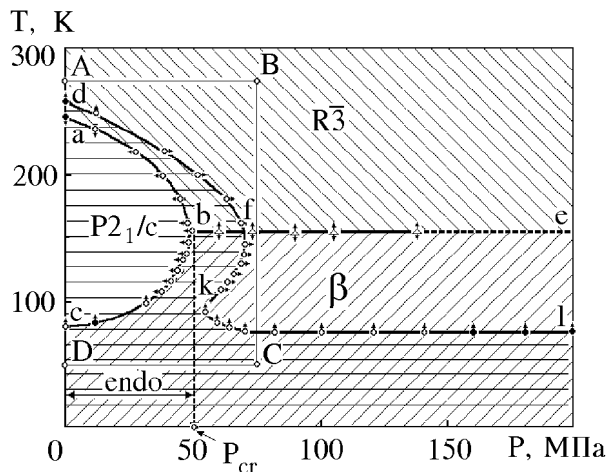


Рис. 7. Фазовая  $P$ - $T$ -диаграмма  $\text{CoSiF}_6(\text{H}_2\text{O})$ .

температуры этого превращения образует на  $P$ - $T$ -диаграмме линию  $ab$ .

2. Если  $P > P_{cr}$  фаза  $P2_1/c$  вообще не возникает, но при этом на линии  $bfe$  проявляется ФП II рода, о существовании которого свидетельствуют перегибы на изобарических зависимостях  $d_{440}(T)$ . Поскольку в окрестности температуры перегиба форма и интенсивность максимума (440) не меняются, можно предположить, что в новом состоянии  $\beta$  сохраняется ось симметрии 3-го порядка.

3. Фазу  $P2_1/c$  можно получить не только при охлаждении путем ФП I рода  $R\bar{3} \rightarrow P2_1/c$  по линии  $ab$ , но и при нагреве посредством ФП I рода  $\beta \rightarrow P2_1/c$  по линии  $cb$ . Для этого образец необходимо перевести в состояние  $\beta$ , не пересекая границу возникновения фазы  $P2_1/c$  (например, в точку  $D$  по траектории  $ABCD$ ). Дальнейшее изобарическое повышение температуры образца, например по траектории  $DA$ , приведет к двум ФП I рода  $\beta \rightarrow P2_1/c \rightarrow R\bar{3}$  при пересечении линий  $bc$  и  $df$  соответственно. Превращение  $\beta \rightarrow P2_1/c$  по параметру  $T$  является необратимым, поскольку при охлаждении образца, перешедшего в моноклинное состояние, линия  $cb$  не проявляется и фаза  $P2_1/c$  сохраняется вплоть до гелиевых температур. Таким образом, в данном соединении область возникновения упорядоченного моноклинного состояния (линия  $abc$ ), как и во фторсиликатах марганца и железа, имеет параболический вид.

4. Граница исчезновения фазы  $P2_1/c$  на  $P$ - $T$ -диаграмме имеет типичную для M-ГФС S-образную форму и ограничена линией  $dfkl$ . Между линиями возникновения и исчезновения упорядоченной фазы заключена область метастабильных состояний (двойная штриховка), где в зависимости от предыстории образца может сохраняться фаза  $P2_1/c$  либо фазы  $R\bar{3}$  и  $\beta$ , разграниченные линией  $bf$ .

5. На границах возникновения и исчезновения моноклинного состояния при соответствующих ФП обнаружено изменение знака теплового эффекта. Фазовый переход  $R\bar{3} \rightarrow P2_1/c$  на всем участке  $ab$  границы возникновения фазы  $P2_1/c$  сопровождается выделением тепла. Фазовый переход  $\beta \rightarrow P2_1/c$  вблизи точки перегиба  $b$  параболы  $abc$  также имеет экзотермический характер, однако при понижении  $T$  на 20 К ниже температуры точки перегиба характер превращения изменяется на эндотермический. Фазовый переход  $P2_1/c \rightarrow \beta$  на всем участке  $lkf$  сопровождается выделением тепла. При увеличении  $T$  на 12 К выше температуры точки

перегиба  $f$  характер превращения  $P2_1/c \rightarrow R\bar{3}$  изменяется от экзотермического к эндотермическому.

### 3.5. Аномалии температурного поведения кристаллической решетки гексагидратов фторсиликатов Ni и Zn под давлением

Как уже отмечалось [1], при атмосферном давлении и  $T_r$  Ni- и Zn-ГФС обладают ромбоэдрической кристаллической решеткой с симметрией  $R\bar{3}$ , которая сохраняется и при охлаждении. Вместе с тем результаты проведенных нами РД исследований этих монокристаллов указывают на наличие аномалий в температурном поведении кристаллической решетки обеих солей. Аномалии имеют идентичный вид и проявляются в изломе зависимостей  $d_{440}(T)$  при  $T = 220$  К для Ni-ГФС и  $T = 200$  К для Zn-ГФС. Появление аномалий не сопровождается изменением чувствительной к симметрии кристалла формы дифракционного максимума и не обнаруживается на термограммах ДТА. По существу, наблюдаемые изменения наклона зависимостей  $d_{440}(T)$  свидетельствуют о непрерывном переходе Ni- и Zn-ГФС из высокотемпературного состояния с меньшим значением коэффициента температурного расширения кристаллической решетки в низкотемпературное состояние с большим его значением. Формально можно считать, что при указанных температурах происходит ФП II рода из высокотемпературной фазы  $\alpha(R\bar{3})$  в изоструктурную ей низкотемпературную фазу  $\beta(R\bar{3})$  (в скобках указана пространственная группа симметрии этих фаз). Температура ФП для обеих солей в пределах точности ее графического определения из зависимостей  $d_{440}(T)$ , полученных для различных  $P$ , практически не зависит от давления и образует на фазовых  $P$ - $T$ -диаграммах Ni- и Zn-ГФС линии, параллельные оси  $P$ .

### 4. Обобщенная фазовая $P$ - $T$ -диаграмма кристаллических состояний гексагидратов фторсиликатов двухвалентных металлов

После того как для всех изученных нами соединений были построены фазовые  $P$ - $T$ -диаграммы, стало ясно, что они представляют собой фрагменты, хотя и пестрой, но единой картины — обобщенной фазовой  $P$ - $T$ -диаграммы. Несмотря на существенные различия между  $P$ - $T$ -диаграммами исследованных солей, имеется несколько конструктивных элементов, из

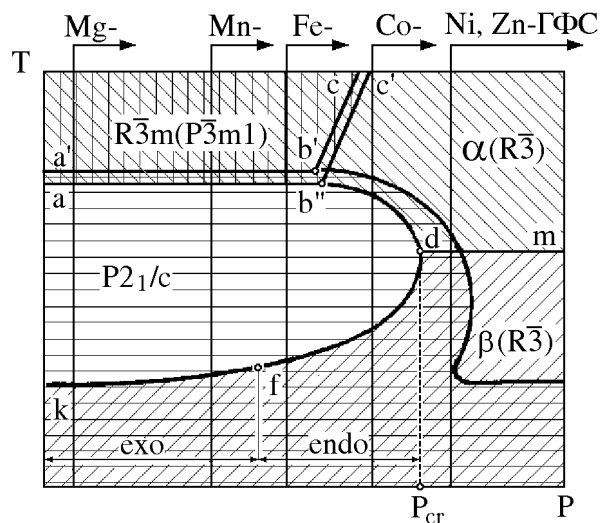


Рис. 8. Обобщенная фазовая  $P$ - $T$ -диаграмма кристаллических состояний гексагидратов фторсиликатов двухвалентных металлов.

которых может быть составлена  $P$ - $T$ -диаграмма каждой из них.

Первым таким элементом являются линии прямого и обратного ФП I рода между высокотемпературным, имеющим элементы симметрии  $\bar{3}m$  ( $R\bar{3}m$  либо  $P\bar{3}m1$ ), и низкотемпературным моноклинным  $P2_1/c$  состояниями. Они отражают практическое постоянство температуры реализации указанных ФП при изменении  $P$  и поэтому на  $P$ - $T$ -диаграммах проходят параллельно оси давления.

Второй элемент — тройная точка, образованная линиями трех ФП I рода.

Третьим элементом являются параболический участок границы возникновения упорядоченной моноклинной фазы  $P2_1/c$  и  $S$ -образный — ее исчезновения. С особенностями форм этих границ в Mn-, Fe- и Co-ГФС связаны существование критических давлений  $P_{cr}$  и независимость температуры исчезновения упорядоченной фазы от давления.

И, наконец, четвертый элемент представляет собой линию ФП II рода между состояниями с тригональной симметрией кристаллической решетки, отличающимися значениями коэффициента температурного расширения.

$P$ - $T$ -диаграмма, составленная из перечисленных выше элементов в том виде, в каком она изображена на рис. 8, является, по существу, обобщенной для рассмотренных М-ГФС. Диаграмма  $P$ - $T$  каждого из них может быть представлена как участок обобщенной  $P$ - $T$ -диаграммы справа от вертикальной линии на



рис. 8, соответствующей данному кристаллу. При переходе от М-ГФС одного металла к М-ГФС другого металла слева направо линии располагаются по мере экспериментально наблюдаемых уменьшения значения  $P$  для тройной точки и критического давления  $P_{cr}$  возникновения фазы  $P2_1/c$ . Для Mg-ГФС в наших экспериментах ни тройная точка, ни критическое давление  $P_{cr}$  не были достигнуты из-за недостаточной величины генерируемого газовым компрессором давления. Тройную точку для этой соли обнаружили авторы работы [20] при  $P = 210$  МПа, а на наличие критического давления  $P_{cr} \sim 360$  МПа указывают результаты работы [21]. Для Mn-ГФС соответствующее тройной точке давление равно 90 МПа, а для Fe-ГФС — 7,5 МПа. В Co-ГФС тройная точка не наблюдается, а  $P_{cr} = 50$  МПа. У Ni- и Zn-ГФС уже при атмосферном давлении наблюдается ФП II рода между тригональными фазами с разной величиной коэффициента температурного расширения, в то время как в остальных М-ГФС он проявляется при  $P > P_{cr}$ .

Как видно из рис. 8, образовавшаяся в результате такого расположения последовательность М-ГФС повторяет расположение соответствующих им двухвалентных металлов в Периодической таблице элементов. Это показывает, что между видом  $P$ - $T$ -диаграммы каждого М-ГФС и порядковым номером  $N$  входящего в него металла  $M$  существует связь, согласно которой увеличение  $N$  эквивалентно смещению на обобщенной  $P$ - $T$ -диаграмме начала координат его  $P$ - $T$ -диаграммы в сторону больших давлений.

### 5. Идентификация фаз высокого давления в гексагидратах фторсиликатов двухвалентных металлов

В М-ГФС экспериментальными методами идентифицированы лишь фазы низкого давления (ФНД), которые реализуются в образце при атмосферном давлении. Прямое определение симметрии фаз, существующих только в условиях высокого давления, не представляется возможным из-за технических трудностей. Однако, как видно из обобщенной  $P$ - $T$ -диаграммы, области существования ФВД одних М-ГФС накладываются на области существования идентифицированных ФНД других М-ГФС. Вытекающее из структуры обобщенной диаграммы подобие  $P$ - $T$ -диаграмм М-ГФС с большим порядковым номером  $N$  участку  $P$ - $T$ -диаграммы с меньшим порядковым

номером  $N$  позволяет утверждать, что фазы с совпадающими на обобщенной  $P$ - $T$ -диаграмме областями существования должны быть кристаллографически идентичными. В частности, фазы  $\alpha$  и  $\beta$ , являющиеся для Mn-, Fe- и Co-ГФС ФВД (для Mg-ГФС исследования при  $P > 140$  МПа не проводились), должны иметь такую же кристаллическую структуру, что и ФНД в Ni- и Zn-ГФС, т.е. структуру  $R\bar{3}$ . В подтверждение этого можно привести следующие доводы:

1. Сравнивая  $P$ - $T$ -диаграммы Co- и Ni-ГФС и учитывая идентичность поведения кристаллической решетки этих солей при пересечении соответствующих линий ФП II рода, следует отметить, что  $P$ - $T$ -диаграммы Ni-ГФС и предварительно сжатого до давления  $P > P_{cr}$  Co-ГФС подобны. По данным РД исследований [1] высокотемпературные фазы  $R\bar{3}$  в Co-ГФС и  $\alpha$  ( $R\bar{3}$ ) в Ni-ГФС изоструктурны. Это позволяет утверждать, что низкотемпературная фаза  $\beta$  ( $R\bar{3}$ ) Ni-ГФС и низкотемпературная ФВД  $\beta$  Co-ГФС являются изоструктурными. А поскольку для Ni-ГФС фазы  $\alpha$  ( $R\bar{3}$ ) и  $\beta$  ( $R\bar{3}$ ) симметрично идентичны и относятся к группе  $R\bar{3}$ , низкотемпературная ФВД  $\beta$  Co-ГФС имеет также группу симметрии  $R\bar{3}$ .

2. Линии возникновения моноклинной фазы  $P2_1/c$  в Mn-ГФС (рис. 1) и Fe-ГФС (рис. 6) разделены на два участка. Один из них — на границе с фазой  $R\bar{3}m$  ( $P\bar{3}m1$ ), второй, начинающийся с тройной точки, служит границей с ФВД  $\alpha$  и  $\beta$  и образует параболу, замкнутую на ось  $T$ . Аналогичную кривизну имеет и линия возникновения фазы  $P2_1/c$  в Co-ГФС на границе с ФНД  $R\bar{3}$  и ФВД  $\beta$ , относящихся, как было показано в предыдущем разделе, к группе симметрии  $R\bar{3}$ . Такая аналогия снова приводит к утверждению, что ФВД  $\alpha$  и  $\beta$  в Mn- и Fe-ГФС идентичны фазам  $R\bar{3}$  и  $\beta$  в Co-ГФС и, следовательно, являются двумя модификациями структурного типа  $R\bar{3}$ , отличающимися значениями коэффициента температурного расширения кристаллической решетки.

### 6. Соответствие $P$ - $T$ -диаграмм кристаллических состояний и магнитных фазовых $P$ - $T$ -диаграмм гексагидратов фторсиликатов марганца, железа, кобальта и никеля

Наличие критического давления  $P_{cr}$  на  $P$ - $T$ -диаграммах кристаллических состояний Mn-ГФС (рис. 1), Fe-ГФС (рис. 6) и Co-ГФС (рис. 7)

означает, что образец, охлажденный до сверхнизких температур при  $P < P_{cr}$ , будет иметь моноклинную фазу  $P2_1/c$ , а при  $P > P_{cr}$  — ромбоэдрическую  $R\bar{3}$  ( $P\bar{3}m1$ ) кристаллическую решетку. Очевидно, изменение типа сверхнизкотемпературного магнитного упорядочения с АФМ, когда образец охлаждается при  $P > P_{cr}$ , на ФМ, когда охлаждение происходит при  $P < P_{cr}$  [14], находится в хорошем соответствии с поведением под давлением кристаллической структуры, являясь вторичным по отношению к структурным изменениям эффектом, и показывает, что АФМ упорядочение присуще состоянию  $P2_1/c$ , а ФМ — фазе  $R\bar{3}$ . Аналогично для Fe-ГФС в магнитном поле, параллельном тригональной оси  $C_3$ , ниже  $T = 10$  К при  $P < P_{cr}$  в моноклинной фазе  $P2_1/c$  реализуется спиновое состояние с нулевым эффективным магнитным моментом. В тех же условиях при  $P > P_{cr}$  в неупорядоченной тригональной  $\gamma$ -фазе фторсиликат железа теряет свойства легкоплоскостного парамагнетика [17]. Согласно  $P$ - $T$ -диаграмме кристаллических состояний, Ni-ГФС при сверхнизких температурах имеет только одну симметричную модификацию  $R\bar{3}$ , а фаза  $P2_1/c$  вообще не возникает. И в подтверждение указанного выше соответствия между структурными и магнитными свойствами М-ГФС кристалл этой соли при сверхнизких температурах упорядочивается только ферромагнитно [15].

## 7. Сопоставление с теоретическими моделями

В М-ГФС, как и во многих других соединениях, обнаруженные ФП I рода вероятнее всего реализуются не на линии равновесия фаз, а на границах лабильности. Возможными причинами такого поведения могут быть как полная блокировка образования зародышей новой фазы, обусловленная скачком объема при ФП I рода, так и иные механизмы, имеющие кинетическую природу [22].

Выше определенной температуры  $T_z$  параболический вид границ лабильности упорядоченной и неупорядоченной фаз на  $P$ - $T$ -диаграммах исследуемых соединений хорошо описывается в рамках теории Ландау [23]. При  $T = T_z$  граница лабильности упорядоченной фазы практически не зависит от давления. В [23] высказано предположение о том, что появление  $S$ -образной формы границы лабильности обусловлено сильным кооперативным взаимодействием, формирующим метастабильное упорядоченное состояние и сохраняющим

достигнутую степень упорядочения вплоть до  $T = T_z$ . Последнее эквивалентно утверждению о независимости энтропии упорядоченной подсистемы от параметра  $P$ .

В работе [24] появление  $S$ -образной границы на  $P$ - $T$ -диаграммах связывается также с конкурирующим влиянием параметров  $T$  и  $P$  на коэффициенты Ландау.

В работе [25] предложен модельный потенциал Ландау, учитывающий наличие двух каналов упорядочения. Этому потенциалу соответствует фазовая диаграмма с тройной точкой и параболические границы лабильности. Показано, что взаимодействие двух параметров порядка является причиной коренного изменения термодинамических характеристик ФП: знака кривизны границ лабильности упорядоченной и разупорядоченной фаз; изменения знака теплового эффекта (однократное на кривой фазового равновесия и двукратное на границах лабильности).

В итоге можно заключить, что основные особенности фазовых переходов в М-ГФС, а также форма границ лабильности на  $P$ - $T$ -диаграммах находят приемлемое объяснение в рамках указанных термодинамических моделей.

## Заключение

Настоящая работа завершает цикл экспериментов по изучению поведения М-ГФС в широком интервале давлений и температур. Результаты измерений представлены в виде  $P$ - $T$ -диаграмм кристаллических состояний. Построена обобщенная фазовая  $P$ - $T$ -диаграмма, позволяющая систематизировать свойства отдельных соединений и идентифицировать фазы высокого давления.

Указано на соответствие между  $P$ - $T$ -диаграммами кристаллических состояний и известными магнитными фазовыми  $P$ - $T$ -диаграммами гексагидратов фторсиликатов Mn, Fe, Co и Ni.

Рассмотрены теоретические модели, позволяющие описать фазовую диаграмму с тройной точкой, параболическими и  $S$ -образными границами лабильности.

1. S. Ray, A. Zalkin, and D. Templeton, *Acta Crystallogr.* **B29**, 24471 (1973).
2. S. Ray, *Indian J. Phys.* **38**, 176 (1964).
3. M. Majumdar and S. K. Data, *J. Chem. Phys.* **42**, 418 (1965).
4. E. Kodera, A. Torii, K. Osaki, and T. Watanabe, *J. Phys. Soc. Jpn.* **32**, 863 (1972).

5. P. Jehanno and F. Varret, *Acta Crystallogr.* **A31**, 857 (1975).
6. W. Hamilton, *Acta Crystallogr.* **15**, 353 (1962).
7. S. Syoyama and K. Osaki, *Acta Crystallogr.* **B28**, 2626 (1972).
8. P. Chevrier and G. Jehanno, *Acta Crystallogr.* **A35**, 912 (1979).
9. P. Chevrier, A. Hardy, and G. Jehanno, *Acta Crystallogr.* **A37**, 578 (1981).
10. G. Rangarajan and J. Ramakrishna, *J. Chem. Phys.* **51**, 5290 (1969).
11. K. Muthukrishna and J. Ramakrishna, *J. Chem. Phys.* **59**, 5571 (1973).
12. S. Skjaeveland and I. Svare, *Phys. Scripta.* **10**, 273 (1974).
13. В. П. Дьяконов, Э. Е. Зубов, И. М. Фита, *XXV Всесоюзн. совеща. по ФНТ*, Тез. докл., ч. 2, с. 110, Ленинград (1988).
14. В. П. Дьяконов, Э. Е. Зубов, И. М. Фита, *ФТТ* **30**, 582 (1988).
15. В. Г. Барьяхтар, И. М. Витебский, А. А. Галкин, В. П. Дьяконов, И. М. Фита, Г. А. Цинцадзе, *ЖЭТФ* **84**, 1083 (1983).
16. Э. А. Завадский, Б. М. Тодрис, Ю. Д. Заворотнев, С. К. Асадов, *ФНТ* **11**, 82 (1985).
17. S. K. Asadov, E. A. Zavadskii, Yu. D. Zavorotnev, and B. M. Todris, *Phys. Status Solidi* **A109**, 307 (1988).
18. Н. Г. Кабанова, С. Н. Лукин, Г. Н. Нейло, Л. Ф. Черныш, *Кристаллография* **6**, 1235 (1976).
19. Э. А. Завадский, С. С. Звада, В. И. Каменев, Б. М. Тодрис, С. И. Харцев, *ФТВД* **1**, 93 (1991).
20. М. В. Горев, И. Н. Флеров, К. С. Александров, *ФТТ* **33**, 2210 (1991).
21. И. М. Крыгин, С. Н. Лукин, Г. Н. Нейло, А. Д. Прохоров, *ФТВД* **4**, N 1, 12 (1994).
22. В. Г. Барьяхтар, И. М. Витебский, Д. А. Яблонский, *ФТТ* **49**, 347 (1977).
23. Э. А. Завадский, Б. Я. Сухаревский, *ФНТ* **21**, 856 (1995).
24. K. Bearnier, E. Zavadskii, and Ber Bunsenges, *Phys. Chem.* **100**, 155 (1996).
25. Б. Я. Сухаревский, Э. А. Завадский, *ФНТ* **21**, 861 (1995).

### Pressure effect on phase transitions in fluosilicate hexahydrates of bivalent metals

S. K. Asadov, E. A. Zavadskii,  
V. I. Kamenev, and B. M. Todris

The experimental results on the hydrostatic pressure effect upon the stability of phase crystalline states in a wide temperature range in fluosilicate hexahydrates of bivalent metals  $MSiF_6(H_2O)$ , where  $M = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn$ , are presented. The measurement results are given as a  $P$ - $T$ -diagram of crystalline states. A generalized phase  $P$ - $T$ -diagram is plotted which enables classification of the properties of individual compounds and identification of the high pressure phase. The results obtained are compared with theoretical models.