

**ФАЗОВАЯ P - T -ДИАГРАММА
КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СОСТОЯНИЙ
ГЕКСАГИДРАТА ФТОРСИЛИКАТА МАРГАНЦА**

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

Донецкий физико-технический институт Академии наук Украины,
340114 Донецк, Украина
(Поступила в Редакцию 7 марта 1996 г.)

На P - T -диаграмме фторсиликата марганца установлены области существования четырех фазовых состояний: высокотемпературной тригональной фазы $R\bar{3}m1$, низкотемпературной монгоклинной фазы $P2_1/c$ и двух фаз высокого давления α и β с тригональной симметрией кристаллической решетки. Линии трех фазовых переходов первого рода $R\bar{3}m1 \leftrightarrow P2_1/c$, $R\bar{3}m1 \leftrightarrow \alpha$ и $P2_1/c \leftrightarrow \alpha$ образуют тройную точку b . Для фазы $P2_1/c$ существует критическое значение давления P_{cr} , выше которого охлаждение образца не приводит к переходу его в состояние $P2_1/c$. Фазы α и β сменяют друг друга путем фазового перехода второго рода.

Известно [1], что устойчивая при атмосферном давлении и комнатной температуре ромбоэдрическая кристаллическая решетка гексагидрата фторсиликата марганца $MnSiF_6 \cdot 6H_2O$ (пространственная группа симметрии $R\bar{3}m1$) при понижении температуры T образца превращается в моноклинную (пространственная группа симметрии $P2_2/c$). Смена симметрии кристаллической решетки $R\bar{3}m1 \leftrightarrow P2_1/c$ происходит путем фазового перехода (ФП) первого рода. Температура перехода составляет ~ 230 К.

В настоящей работе приведены результаты исследований влияния гидростатического давления P на характер ФП и устойчивость фазовых состояний монокристалла $MnSiF_6 \cdot 6H_2O$.

Исследования проводились двумя независимыми методами: методом дифференциально-термического анализа (ДТА) и методом рентгеновской дифракции (РД). В качестве образцов использовались монокристаллы, полученные из пересыщенного водного раствора соли по методике [2].

Дифференциально-термический анализ использовался для определения температуры ФП и установления характера тепловых эффектов, сопровождающих эти превращения. Исследуемый объект размером $6 \times 6 \times 4$ мм, эталон и дифференциальная термопара медь-медь-железо 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. Сигнал рассогласования ΔT от дифференциальной термопары, выведенной из сосуда высокого давления через капилляр и конический obtюратор, поступал на предварительный усилитель с усилением $\sim 10^4$, а затем на одну из координат самописца.

Динамический характер ДТА приводит к зависимости чувствительности метода от скорости изменения температуры в сосуде высокого давления. Используемая аппаратура позволяла достигать оптимальной скорости регулировки потока хладагента и мощности нагревателя, расположенного на сосуде, и проводить исследования в интервале температур 4.2–350 К и давлений 0–250 МПа. Регистрация относительного изменения температуры осуществлялась с точностью ~ 0.3 К. Точность стабилизации температуры составляла ~ 0.5 К, давления — 1.5 МПа.

Посредством рентгеновских исследований определялись температурные и барические зависимости межплоскостного расстояния d_{440} , интенсивность и форма рентгеновского отражения (440) в кристалле $MnSiF_6 \cdot 6H_2O$ (индексы в гексагональных осях ромбоэдрической решетки). По наличию аномалий на этих зависимостях и их характеру устанавливались области устойчивости различных кристаллических фаз на P - T -плоскости, наличие и род фазовых переходов, значения T и P их реализации.

Выбор для регистрации отражения (440) был обусловлен, скорее, удобствами эксперимента, чем принципиальными соображениями. Оно регистрировалось от естественной грани кристалла. Высокая интенсивность отражения (в 100 раз превышающая интенсивность фона) позволяла фиксировать изменение его положения с точностью $\pm 0.02^\circ$, что при использовании излучения $CuK_{\alpha_1+\alpha_2}$ ($2\theta_{440} \sim 80^\circ$) и полной стандартизации условий рентгенографирования обеспечивало погрешность определения относительного изменения межплоскостного расстояния $d_{440} \pm 1.7 \cdot 10^{-2}\%$.

Для измерений использовалась низкотемпературная камера высокого давления, выполненная в виде приставки к рентгеновскому дифрактометру ДРОН-3. Исследуемый монокристалл помещался в толстостенный контейнер из бериллия, поддерживаемый банджом из термообработанной бериллиевой бронзы. Давление, как и при проведении измерений ДТА, создавалось газовым мембранным компрессором. Более подробно устройство камеры приведено в [3]. Максимальное значение P , которое удавалось достигать в камере, составляло 120 МПа. Температура изменялась от 4.2 до 350 К.

Результаты исследований обобщены в виде фазовой P - T -диаграммы $MnSiF_6 \cdot 6H_2O$, представленной на рис. 1. Здесь темные значки соответствуют точкам тепловых аномалий по данным ДТА, светлые — аномалиям на $d_{440}(T, P)$ по данным рентгеновских измерений. Стрелками возле значков указано направление изменения температуры либо давления, при котором эти аномалии зарегистрированы. Для наглядности области существования различных фаз отмечены штриховкой разного наклона. Видно, что температура прямого и обратного фазовых переходов между высокотемпературной тригональной $R\bar{3}m1$ и

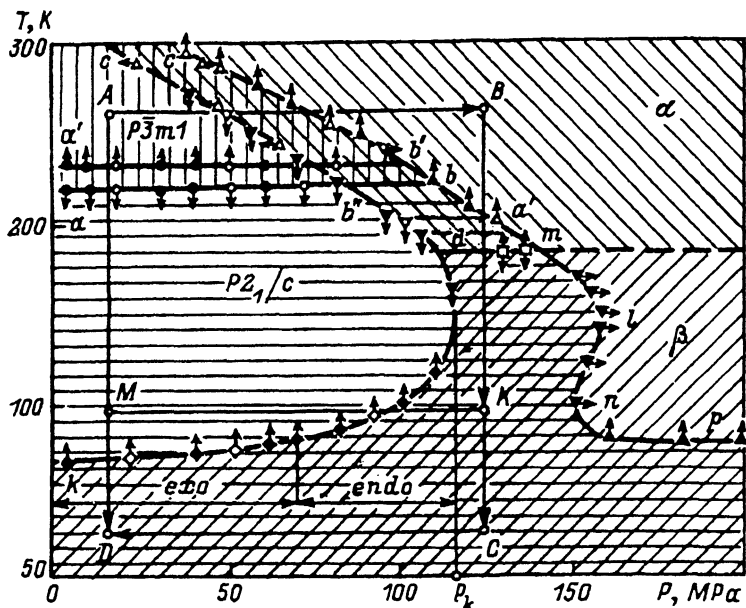


Рис. 1. Фазовая P - T -диаграмма $\text{MnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

низкотемпературной моноклинной $P2_1/c$ модификациями практически не зависит от давления, однако сами переходы наблюдались лишь до $P \sim 90$ МПа. При этом давлении линии прямого и обратного фазовых переходов $P\bar{3}m1 \leftrightarrow P2_1/c$ 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 фазовых переходов между ними на рис. 3 приведены рентгеновские данные о поведении величины межплоскостного расстояния d_{440} при изменении T и P в окрестности тройной точки. Эти данные представлены в системе трех координат (P, T, d_{440}) . Линией $fkltmnpof$ в горизонтальной координатной плоскости (P, T) показана траектория изменения независимых термодинамических координат T и P . Вдоль вертикальной оси координат отложены значения величины d_{440} , которые она принимает вдоль тра-

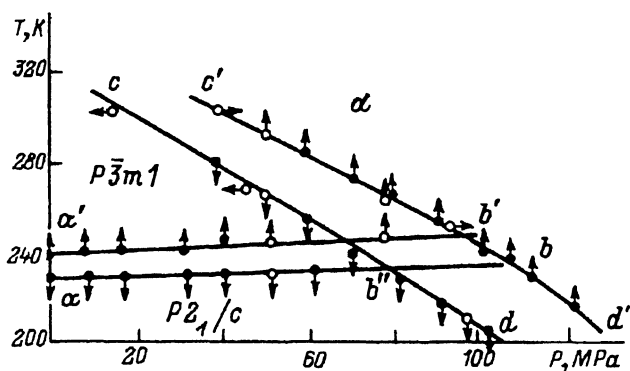


Рис. 2. Участок P - T -диаграммы $\text{MnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ вблизи тройной точки.

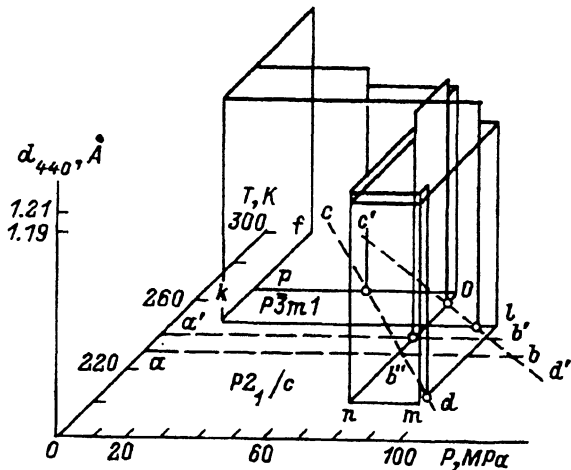


Рис. 3. Характер изменения величины межплоскостного расстояния d_{440} в $\text{MnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в окрестности тройной точки.

ектории изменения P и T . Сплошные жирные линии, соединяющие эти значения, представляют собой зависимости $d_{440}(T)$ и $d_{440}(P)$ на различных участках P - T -диаграммы. Для иллюстрации соответствия между аномалиями, привлекающимися на кривых $d_{440}(T)$ и $d_{440}(P)$, и линиями на P - T -диаграмме (рис. 2), последние штриховыми линиями отображены на горизонтальной плоскости (P, T) (рис. 3).

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

1) Барическая зависимость температуры ФП первого 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 ~ 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 $P2_1/c$ [4].

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 первого рода. Образующаяся в результате этого перехода фаза α , по-видимому, сохраняет тригональную симметрию, поскольку ФП $P\bar{3}m1 \rightarrow \alpha$ не сопровождается изменением формы дифракционного максимума (440). Отрицательный наклон линии bc' показывает, что фаза α является одновременно фазой высокого давления и высокотемпературной фазой относительно состояния $P\bar{3}m1$. Из-за этого образец при нагревании переходит из состояния $P\bar{3}m1$ в состояние α как в фазу высокого давления с уменьшением удельного объема, что является редким явлением в физике твердого тела.

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

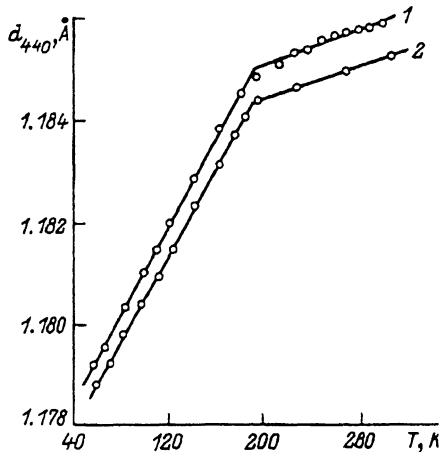


Рис. 4. Температурная зависимость величины d_{440} в $\text{MnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при различных давлениях.
 P (МПа): 1 — 130, 2 — 135.

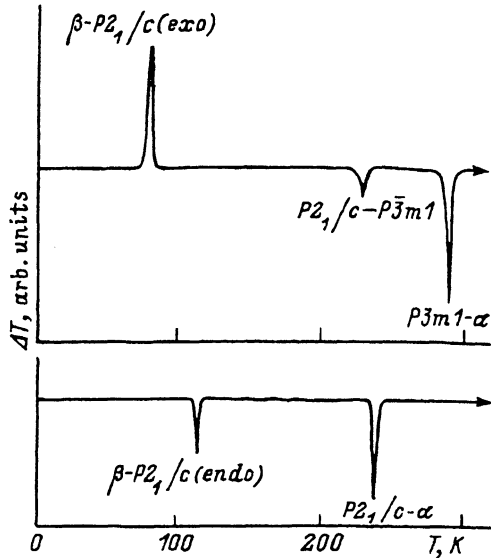


Рис. 5. Термограммы нагрева образца $\text{MnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при различных давлениях.
 P (МПа): 1 — 50, 2 — 110. Исходное состояние — β .

Таким образом, тройную точку на P - T -диаграмме $\text{MnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ образуют три линии фазовых переходов первого рода: $P\bar{3}m1 \leftrightarrow P2_1/c$, $P\bar{3}m1 \leftrightarrow \alpha$ и $\alpha \leftrightarrow P2_1/c$. Вследствие присущих ФП первого рода гистерезисных явлений тройная точка также подвержена гистерезисным смещениям. Так, при переходе образца из состояния $P\bar{3}m1$ она провяляется в точке b P - T -диаграммы ($P = 106$ МПа, $T = 228$ К), при переходе из состояния α — в точке b'' ($P = 79$ МПа, $T = 228$ К), а при переходе из состояния $P2_1/c$ — в точке b' ($P = 95$ МПа, $T = 239$ К).

Вернемся к P - T -диаграмме фторсиликата марганца, изображенной на рис. 1. Фаза $P2_1/c$ возникает при пересечении линии $ab''dfk$ и теряет свою устойчивость на границе $a'b'd'lnp$. Для этой фазы существует критическое давление $P_{cr} = 120$ МПа. Охлаждение образца при $P < P_{cr}$ приводит к переходу его на линии $ab''d$ в низкотемпературное моноклинное состояние $P2_1/c$, тогда как при охлаждении в случае $P > P_{cr}$ фаза $P2_1/c$ вообще не возникает, и 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 (α и β), характеризующиеся соответственно меньшим и большим значением коэффициента температурного расширения кристаллической решетки вдоль направления $[440]$. Поскольку при пересечении этой линии значение коэффициента температурного расширения изменяется скачкообразно, а величина d_{440} — непрерывно, то по формальным признакам классификации фазовых переходов линию dm можно считать линией ФП второго рода $\alpha \leftrightarrow \beta$. Переход через линию dm не сопровождается изменением формы профиля дифракционного максимума (440). Это дает основания

полагать, что кристаллическая решетка в состоянии β , как и в состоянии α , обладает тригональной осью симметрии. Поскольку рентгеновские исследования в настоящей работе ограничивались давлением $P = 120$ МПа, а методом ДТА указанную аномалию обнаружить не удалось, то данные о температуре перехода при более высоких давлениях отсутствуют. Однако по аналогии с фазовой P - T -диаграммой фторсиликата кобальта [5] можно предположить, что линия dm будет иметь свое продолжение и при более высоких давлениях.

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. Для примера, если образец из исходной точки A (фаза $P\bar{3}m1$) переводить в точку D (область метастабильных состояний $P2_1/c$ и β), пересекая линию $ab''d$, на которой происходит переход в состояние $P2_1/c$ (например, по линии 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 $ABOD$), то, претерпев ряд ФП (первого рода $P\bar{3}m1 \rightarrow \alpha$ на линии $b'c'$ и второго рода $\alpha \rightarrow \beta$ на линии dm), в точке D он будет в состоянии β с тригональной симметрией кристаллической решетки.

На линии dfk происходят фазовые переходы первого рода из состояния β в $P2_1/c$. Ниже линии $pnmdfk$ оба эти состояния являются метастабильными и не утрачивают своей относительной устойчивости вплоть до гелиевых температур. Вследствие этого при охлаждении образца из состояний $P\bar{3}m1$ или α при $P < P_{cr}$ образец переходит на линии $ab''d$ в состояние $P2_1/c$, которое при дальнейшем понижении температуры сохраняется как абсолютно устойчивое, и линия dfk вообще не проявляется. Переходы на ней наблюдаются, если образец из состояния β изменением P (например, по траектории KM) либо P и T (например, по траектории CDM) перевести в область абсолютной устойчивости состояния $P2_1/c$. Превращение $\beta \rightarrow P2_1/c$ по параметру T является необратимым, поскольку при последующем охлаждении моноклинное состояние сохранялось до гелиевых температур. Чтобы переход $\beta \rightarrow P2_1/c$ реализовался снова, необходимо соответствующим изменением температуры и давления вывести образец из состояния $P2_1/c$, переведя его за линию $a'b'd'l'np$, и вернуть на участок P - T -диаграммы в состояние β .

Интересным является и тот факт, что переход $\beta \rightarrow P2_1/c$ на участке линии df идет с поглощением тепла, а на участке fk — с его выделением. Различие характера тепловых аномалий в образце на указанных отрезках линии dfk 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 как переход, полученный закалкой метастабильного при низких температурах состояния в абсолютно устойчивое состояние в результате отжига.

В заключение следует отметить уникальный вид фазовой P - T -диаграммы фторсиликата марганца, свидетельствующий о его нетривиальном поведении в экстремальных условиях. Если к тому же учесть, что все многообразие свойств этой соли наблюдается в легко достижимом интервале давлений и температур, то фторсиликат марганца можно рассматривать как модельный объект для установления и изучения механизмов, обуславливающих устойчивость фаз и их смену при изменении внешних условий.

Список литературы

- [1] E. Kodera, A. Torii, K. Osaki, T. Watanabe. *J. Phys. Soc. Jap.* **32**, 5, 863 (1972).
- [2] Н.Г. Кабанова, С.Н. Лукин, Г.Н. Нейло, Л.Ф. Черныш. *Кристаллография*, **6**, 1235 (1976).
- [3] Э.А. Завадский, С.С. Звада, В.И. Каменев, Б.М. Тодрис, С.И. Харцев. *ФТВД* **1**, 2, 93 (1991).
- [4] P.J. Chevrier, A. Hardy, G. Jehanno. *Acta Cryst.* **A37**, 4, 578 (1981).
- [5] S.K. Asadov, E.A. Zavadskii, V.I. Kamenev, K.V. Kamenev, B.M. Todris. *Physica* **B182**, 2, 161 (1992).