

УДК 548.73 · 539.89
© 1990

ГИСТЕРЕЗИСНЫЕ И ГЕТЕРОГЕННЫЕ ОБЛАСТИ НА P — T ДИАГРАММЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СОСТОЯНИЙ ФТОРСИЛИКАТА ЖЕЛЕЗА В ОКРЕСТНОСТИ ТРОЙНОЙ ТОЧКИ

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

На фазовой P — T диаграмме фторсиликата железа при $T \sim 223$ К и давлении $P=7.5$ МПа обнаружена тройная точка, в которой сходятся три линии фазовых переходов 1-го рода. Методами рентгеновской дифракции и дифференциального термического анализа исследованы процессы смены фаз, установлены области температурного гистерезиса и фазовой гетерогенности в окрестности тройной точки.

До настоящего времени под давлением изучались лишь магнитные свойства фторсиликата железа (ФСЖ) [1, 2]. В данной работе впервые предпринята попытка исследовать влияние давления на его кристаллическую структуру.

Относительно кристаллической структуры ФСЖ при атмосферном давлении и температурах, превышающих 223 К, нет единого мнения. В работе [3] на основании данных дифракции нейтронов она определена как ромбоэдрическая (пространственная группа $R\bar{3}m$). Авторы более поздних работ [4, 5], учитывая обнаруженные имп на рентгенограммах ФСЖ «дополнительные» рефлексy, показали, что более приемлемой является тригональная симметрия $P\bar{3}m1$. Авторы [5] предложили для ФСЖ псевдогексагональную структуру, основанную на периподическом чередовании элементов моноклинной кристаллической решетки с пространственной группой $P2_1/c$.

Ни одно из существующих представлений о кристаллической структуре $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при температурах выше 223 К не является бесспорным. Однако мнение всех исследователей совпадает в том, что ниже 223 К ФСЖ переходит в моноклинную модификацию $P2_1/c$ [4-7]. Это превращение является фазовым переходом (ФП) 1-го рода и сопровождается тепловыми аномалиями, которые авторы работы [7] отчетливо наблюдали методом дифференциального термического анализа (ДТА). Характер ФП подтверждается также результатами оптических исследований [8].

Мы не проводили эксперименты по уточнению структуры ФСЖ при $T > 223$ К, поэтому в дальнейшем, следуя авторам работ [4, 5], будем пользоваться ее интерпретацией как $P\bar{3}m1$. Однако существующая в определении симметрии кристаллических состояний неоднозначность не влияет на достоверность результатов наших исследований, основная цель которых состояла в изучении влияния давления на границы устойчивости этих состояний.

Исследования проводились методами рентгеновской дифракции и ДТА в условиях высокого гидростатического давления (ВД) на монокристаллических образцах $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, выращенных из насыщенного водного раствора [9].

Методом рентгеновской дифракции определялись температурные зависимости положения и интенсивности дифракционных линий, соответствующих различным фазам в образце, при различных давлениях P . Для этого образец, предварительно сориентированный в отражающее положение кристаллографическими плоскостями (440) (индексы относятся к гексагональному базису тригональной решетки), помещался в низкотемпературную рентгеновскую камеру высокого давления. Камера выполнена в виде бериллиевого контейнера, поддержанного бандажом из термообработанной бронзы БрБ-2. Давление генерировалось газовым компрессором и передавалось в контейнер по стальному капилляру. В качестве передающей среды использовался газообразный гелий.

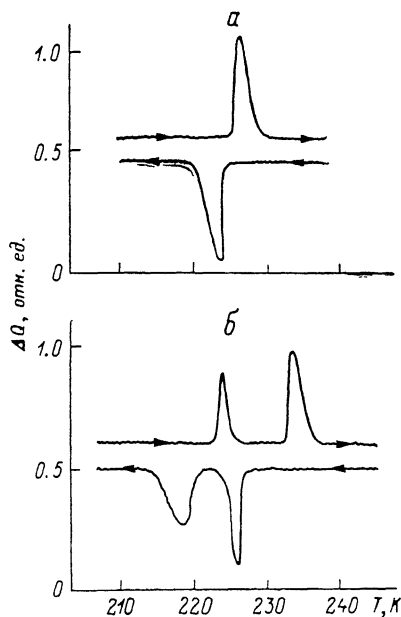


Рис. 1. Термограммы фторсиликата железа вблизи температуры ФП $P\bar{3}m1 \leftrightarrow P2_1/c$ при $P=5$ (а) и 14 МПа (б).

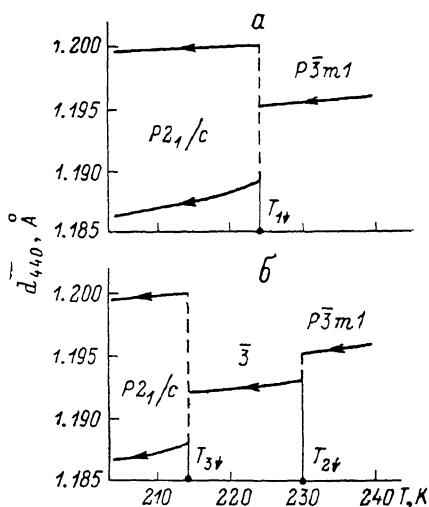


Рис. 2. Характерные температурные зависимости межплоскостного расстояния d_{440} в $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ для интервала давлений 0—7.5 (а) и выше 7.5 МПа (б).

В процессе измерений нестабильность давления не превышала 0.5 МПа. Температура исследуемого объекта изменялась за счет обдувания корпуса камеры парами жидкого гелия. Используемый в экспериментах термостабилизатор позволял в процессе регистрации дифракционной линии поддерживать температуру образца с точностью $\pm 0.2^\circ$. Рентгеновские исследования проводились на дифрактометре ДРОН-3 в излучении $\text{CuK}_{\alpha_1+\alpha_2}$.

По температурным зависимостям угла дифракции и интенсивности линии (440) идентифицировались фазовые состояния кристалла, устанавливался характер ФП и регистрировалось изменение фазового состава образца в процессе перехода.

Методом ДТА фиксировалось изменение температуры образца, связанное с ФП. Термометрирование проводилось в контейнере ВГД с теми же функциональными возможностями, что и у рентгеновской камеры высокого давления.

Результаты ДТА в условиях ВГД показывают, что в диапазоне давлений до 7.5 МПа термограммы охлаждения и нагрева образца содержат в области температуры ФП $P\bar{3}m1 \leftrightarrow P2_1/c$ по одному максимуму, соответствующему выделению либо поглощению тепла. При $P > 7.5$ МПа максимумы начинают раздваиваться. Разделяющий двойные максимумы температурный интервал с увеличением P расширяется. Типичные для разных диапазонов давлений термограммы показаны на рис. 1.

Методом рентгеновской дифракции обнаружено, что максимумам на термограммах соответствуют аномалии температурных зависимостей величины межплоскостного расстояния d_{440} . Зависимости $d_{440}(T)$ в интервале $0 < P < 7.5$ МПа имеют вид (рис. 2, а). Раздвоение кривой $d_{440}(T)$ ниже температуры $T_{1\downarrow}$ является следствием расщепления дифракционной линии (440). Такое расщепление характерно для моноклинных деформаций тригонального кристалла при ФП $P\bar{3}m_1 \rightarrow P2_1/c$ [5].

При $P > 7.5$ МПа раздвоению кривой $d_{440}(T)$ со стороны высоких температур предшествует аномалия, представляющая собой скачкообразное изменение величины d_{440} на 0.25 % (рис. 2, б). Условия рентгенографирования под давлением не позволяли выявить детальную перестройку решетки ФСЖ, обуславливающую скачок величины d_{440} . Однако отсутствие сопровождающих аномалию изменений формы, интенсивности

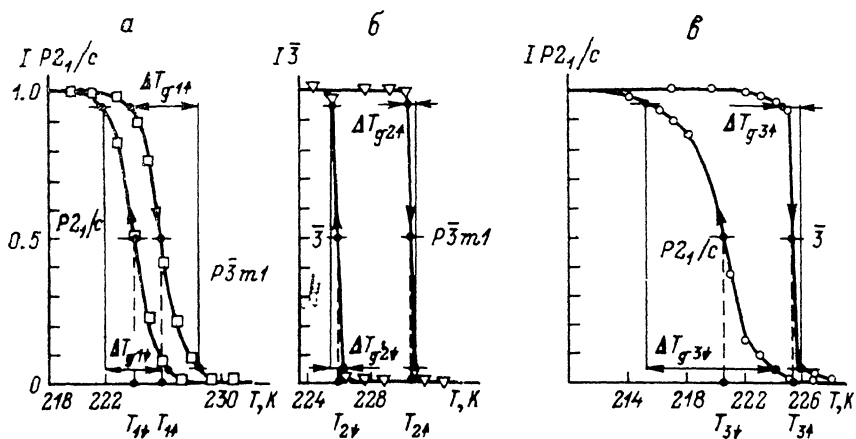


Рис. 3. Изменение фазового состава с температурой в образце фторсиликата железа при различных ФП $P2_1/c \leftrightarrow P\bar{3}m_1$, 6 МПа (а), $\bar{3} \leftrightarrow P\bar{3}m_1$, 10 МПа (б), $P2_1/c \leftrightarrow \bar{3}$, 10 МПа (в).

линии (440), а также ориентации кристаллографических плоскостей (440) относительно их исходного положения в образце дает основание утверждать, что тригональная симметрия кристалла после скачка сохраняется.

Очевидно, при $P > 7.5$ МПа с понижением температуры во ФСЖ происходит два фазовых перехода 1-го рода. Сначала, при температуре $T_{2\downarrow}$ (рис. 2, б), образец из состояния с тригональной кристаллической решеткой $P\bar{3}m_1$ переходит в состояние, которое вследствие сохранения в кристалле оси симметрии 3-го порядка условно обозначим $\bar{3}$. Затем, при температуре $T_{3\downarrow}$, наблюдается переход из состояния $\bar{3}$ в состояние с моноклинной кристаллической решеткой $P2_1/c$. Последующий отогрев образца приводит к обратной очередности ФП: $P2_1/c \rightarrow \bar{3} \rightarrow P\bar{3}m_1$.

Изменение фазового состава ФСЖ с температурой при ФП $P\bar{3}m_1 \rightarrow P2_1/c$, $P\bar{3}m_1 \rightarrow \bar{3}$ и $\bar{3} \rightarrow P2_1/c$ иллюстрируется кривыми $I(T)$ (рис. 3, а—в). Здесь по осям ординат отложено удельное содержание в образце фазы, обозначенной при I . Поскольку смена фаз происходит в температурном интервале конечной ширины, то для определенности за температуру ФП T_c принималось то ее значение, при котором удельное содержание исходной фазы составляет 0.5, а за область гетерогенности — интервал температур ΔT_g , в котором содержание исходной фазы изменяется от 0.05 до 0.95. Такое ограничение в определении ΔT_g обусловлено точностью определения фазового состава образца, которая составляет ± 3 %.

Результаты экспериментальных исследований обобщены в виде фазовой $P-T$ диаграммы (рис. 4). Способ построения линий диаграммы поясняется на рис. 3. Жирные линии иллюстрируют барические зависимости температур ФП. Раздвижка между линиями ab и $a'b'$, bd и $b'd'$, bc и $b'c'$ характеризует ширину температурного гистерезиса прямого и обратного ФП. В зависимости от предистории образца в гистерезисной области мо-

жет реализоваться любая из сменяющихся при переходе фаз. Тонкими линиями на P — T диаграмме ограничены участки гетерогенности, где исходная и конечная фазы сосуществуют. Области существования различных кристаллических состояний обозначены соответствующей штриховкой. На участках гетерогенности плотность штриховых линий уменьшена.

Как видно из рис. 4, индуцированная давлением фаза $\bar{3}$ вклинивается между реализующимися при атмосферном давлении состояниями $P\bar{3}m1$ и $P2_1/c$, образуя тройную точку. Последняя, как и образующие ее линии ФП, подвержена гистерезисным смещениям: при охлаждении образца она находится в точке b , а при нагревании — в точке b' диаграммы.

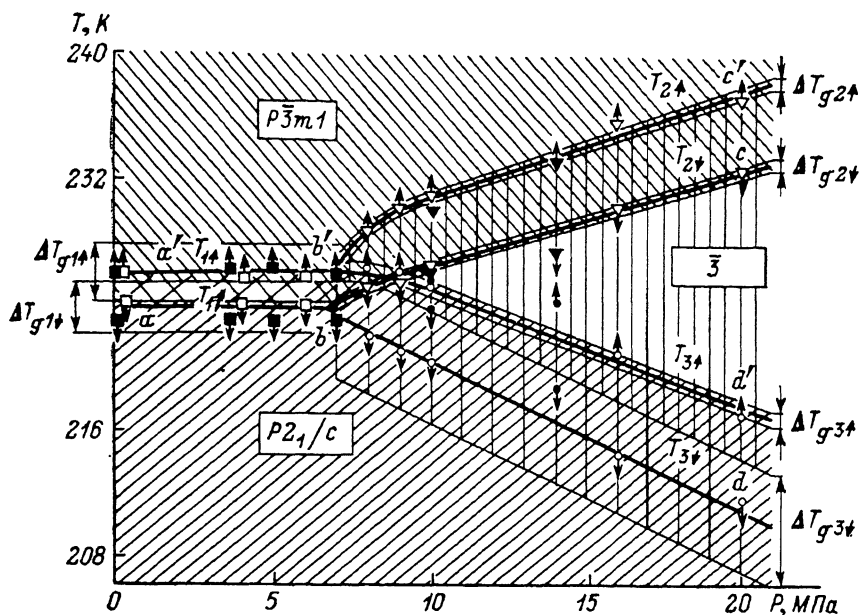


Рис. 4. Фазовая P — T диаграмма кристаллических состояний $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в окрестности тройной точки.

Заштрихованными фигурами отмечены точки ФП, полученные методом ДТА, незаштрихованными — методом рентгеновской дифракции. Стрелками у фигур показано направление изменения температуры, при котором ФП зарегистрированы.

В настоящее время нет достаточных экспериментальных данных для объяснения поведения ФСЖ под давлением, поэтому в заключение работы ограничимся лишь тем, что подчеркнем важные, на наш взгляд, особенности обнаруженных здесь явлений.

1. Сам факт существования на фазовой P — T диаграмме твердого тела тройной точки является крайне редким [10]. Если к тому же учесть, что в данном случае тройная точка наблюдается при невысоких давлениях и легко достижимых температурах, то фторсиликат железа можно рассматривать как уникальный объект для дальнейших исследований.

2. Интересной, на наш взгляд, является «асимметрия» ФП $\bar{3} \leftrightarrow P2_1/c$, состоящая в том, что ширина областей гетерогенности прямого и обратного ФП существенно отличается (рис. 3, в). Такая «асимметрия» наблюдалась при ФП 1-го рода в арсениде марганца, где она объяснялась различными механизмами зародышеобразования при смене фаз [11].

3. Механические напряжения, возникающие в кристалле вследствие сосуществования фаз с различными симметрией и удельным объемом приводят к его разрушению, что необходимо учитывать при проведении экспериментов и анализе их результатов.

Список литературы

- [1] Асадов С. К., Завадский Э. А., Тодрис Б. М. // Тез. докл. IV Всес. конф. «Гидростатическая обработка материалов». Донецк, 1985. С. 33.
- [2] Асадов С. К., Завадский Э. А., Заворотнев Ю. Д., Тодрис Б. М. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 2. С. 624—627.
- [3] Hamilton W. C. // Acta Cryst. 1962. V. 15. N 4. P. 353—360.
- [4] Jehanno G., Varret F. // Acta Cryst. A. 1975. V. 31. N 6. P. 857—858.
- [5] Chervier G., Hardy A., Jehanno G. // Acta Cryst. A. 1981. V. 37. N 4. P. 578—584.
- [6] Ray S. // Phys. Abstr. (A). 1972. V. 75. N 939. P. 1503.
- [7] Volland U., Hosl S., Spiering H., Dazsi J., Kemeny T., Nady D. // Sol. St. Comm. 1978. V. 27. N 1. P. 49—51.
- [8] Еременко В. В., Песчанский А. В., Фомин В. И. // Кристаллография. 1989. Т. 34. № 3. С. 658—662.
- [9] Кабанова Н. Г., Лукин С. Н., Нейло Г. Н., Черныш Л. Ф. // Кристаллография. 1976. Т. 21. № 6. С. 1235—1237.
- [10] Танков Е. Ю. Фазовые превращения соединений при высоком давлении. Справочник. М.: Металлургия, 1988. Т. 1, 2.
- [11] Вальков В. И., Каменев В. И., Завадский Э. А. // ФТТ. 1978. Т. 20, № 11. С. 3459—3460.

Донецкий физико-технический институт
АН УССР

Поступило в Редакцию
20 марта 1990 г.