

разновалентных имплантированных атомов в решетке кристаллических соединений типа $A^{III}B^V$: InP, InAs, InSb. Главными факторами, влияющими на позиции примеси, являются локальные химические связи [5], определяющиеся числом свободных связей атома и его электроотрицательностью, а также степень разупорядочения кристаллической структуры, определяющая топологию поля в решетке.

Список литературы

- [1] Gemmel G. // Rev. Mod. Phys. 1974. V. 46. N 1. P. 129—227.
- [2] Misdag M. A. // Nucl. Instr. Meth. B. 1986. V. 15. P. 328—332.
- [3] Скакун Н. А., Деев А. С., Стоянова И. Г. и др. // Поверхность. 1988. № 8. С. 144—146.
- [4] Скакун Н. А., Деев А. С., Олейник В. А. и др. // Материалы XVIII Всес. совещ. по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами. М.: Изд-во МГУ, 1989. С. 148—150.
- [5] Antoncik E. // Nucl. Instrum. Meth. B. 1986. V. 14. P. 193—203.

Харьковский физико-технический
институт АН УССР

Поступило в Редакцию
1 августа 1990 г.

УДК 539.89 : 536.464.1

© Физика твердого тела, том 33, № 7, 1991
Solid State Physics, vol. 33, N 7, 1991

ВЛИЯНИЕ ГИДРОСТАТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ НА ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В КРИСТАЛЛАХ $ABF_6 \cdot 6H_2O$

М. В. Горев, И. Н. Флёров, К. С. Александров

Исследования оптических и теплофизических свойств ряда фторсилкатов и фтортитанатов с общей формулой $ABF_6 \cdot 6H_2O$ (где $A=Mg, Mn, Fe, Co, Zn, B=Ti, Si$) показали, что две группы кристаллов, образованные по принадлежности к разным пространственным группам исходной фазы, отличаются величинами изменения энтропии ΔS , а также поведением двупреломления и теплоемкости [1]. Были обнаружены высокотемпературные фазы в кристаллах $MgTiF_6 \cdot 6H_2O$ и $MnSiF_6 \cdot 6H_2O$. В то же время не наблюдались промежуточные фазы между ромбоэдрической (или тригональной) и моноклинной, существование которых предполагалось по данным ЯМР [2] и ЭПР [3] исследований в $CoSiF_6 \cdot 6H_2O$, $CoTiF_6 \cdot 6H_2O$, $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$, $ZnTiF_6 \cdot 6H_2O$. Дейтерирование кристаллов не приводило к значительным сдвигам температур фазовых переходов (ФП) T_0 [1].

С целью дальнейшего изучения различий ФП в двух группах семейства в настоящей работе исследовано влияние гидростатического давления на величины T_0 . Насколько нам известно, ранее подобные исследования на кристаллах $ABF_6 \cdot 6H_2O$ не проводились. В качестве объектов выбраны кристаллы с существенно отличающимися изменениями ΔS : с одной стороны, $CoSiF_6 \cdot 6H_2O$, $MnTiF_6 \cdot 6H_2O$, $ZnTiF_6 \cdot 6H_2O$ ($\Delta S/R = = 0.67 \div 0.95$, пр. гр. $R\bar{3}$), а с другой — $MnSiF_6 \cdot 6H_2O$, $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$, $MgTiF_6 \cdot 6H_2O$ ($\Delta S/R = 0.19 \div 0.38$, пр. гр. $R\bar{3}m$, $P\bar{3}m1$, $P\bar{3}$). Измерения сдвига температуры ФП под давлением выполнены методом ДТА с использованием медь-германиевой термодпары в камере высокого давления, соединенной с мультипликатором. В качестве жидкости, передающей давление, использовалось трансформаторное масло или смесь масла с пентаном (для низких температур) [4].

Фазовые диаграммы первой группы соединений представлены на рис. 1. Для всех исследованных кристаллов с ростом давления характерно понижение температуры ФП из ромбоэдрической в моноклинную фазу

($R\bar{3} \rightarrow P2_1/c$). Величины смещения T_0 под давлением близки в $\text{ZnTiF}_6 \cdot x \times 6\text{H}_2\text{O}$ (-25.6 К/кбар) и $\text{MnTiF}_6 \cdot 6(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{O}$ ($x=0.5$, $dT_0/dp = -29.3$ К/кбар) и в несколько раз меньше скорости изменения T_0 в $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (-82 К/кбар). Такая большая разница значений dT_0/dp для одного типа ФП в титановых и силикатных соединениях может быть связана, в частности, с характерными особенностями структуры этих кристаллов. Во фтортитанатах атомы фтора локализованы в определенных положениях. В кремниевых соединениях они разупорядочены по двум позициям, не связанным какими-либо элементами симметрии [5]. Таким образом, «рыхлость» структуры может быть причиной значительного сдвига T_0 во фторсиликате. Кстати говоря, полученный в настоящей работе знак dT_0/dp для $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ не согласуется с данными по одноосному сжатию вдоль оси $\bar{3}$ [6], где $dT_0/d\sigma_c > 0$, и предполагается, что сжатие вдоль других осей не приводит к сдвигу T_0 . В то же время для

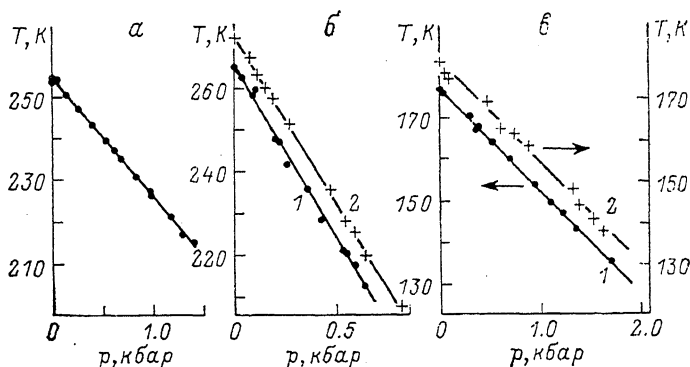


Рис. 1. Зависимость температур ФП от гидростатического давления: а) $\text{MnTiF}_6 \cdot x \times 6(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{O}$ ($x=0.5$); б) $\text{CoSiF}_6 \cdot 6(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{O}$ ($I-x=0$, 2 — 0.9); в) $\text{ZnTiF}_6 \cdot 6(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{O}$ ($I-x=0$, 2 — 0.53).

титановых соединений отрицательный сдвиг T_0 под давлением получается и из уравнения Клапейрона—Клаузиуса $dT_0/dp = \delta V / \delta S$ с использованием данных по изучению теплового расширения [7], где зафиксирован отрицательный скачок объема $\delta V < 0$ при $T = T_0$.

Влияние дейтерирования кристаллов на сдвиг T_0 под давлением исследовано на фтортитанате цинка ($x=0.53$) и фторсиликате кобальта ($x=0.9$) (рис. 1). Изменения величины dT_0/dp не превышают $\sim 2\%$.

Фазовые диаграммы второй группы кристаллов отличаются индивидуальностью и достаточно сложны (рис. 2). Общим является то обстоятельство, что температура ФП $R\bar{3}m(P\bar{3}) \rightarrow P2_1/c$ (1) растет с увеличением давления в отличие от T_0 кристаллов первой группы. Для $\text{MgTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ эта особенность характерна для dT_0/dp при $p \leq 1$ кбар и, по-видимому, справедлива для двух других высокотемпературных ФП в этом кристалле.

Исследования фазовой диаграммы фтортитаната магния были затруднены тем, что в бомбе высокого давления аномалия теплоемкости, соответствующая ФП при $T_1=330$ К, регистрировалась при $p=0$ и в области выклинивания двух промежуточных фаз II и II' (рис. 2, б) при $p > 2$ кбар. Поэтому граница раздела этих двух фаз показана штриховой линией. Более надежно определена точка слияния линий ФП I \rightarrow II и II' \rightarrow III (тройная точка) с параметрами $T_{\text{тр}}=302$ К, $p_{\text{тр}}=2.43$ кбар. Величины сдвига температур ФП во фтортитанате магния следующие: $dT_{\text{I-II}}/dp$ меняется от $+10$ до -42 , а $dT_{\text{II'-III}}/dp = dT_0/dp$ от $+5$ до -4 , $dT_{\text{I-III}}/dp = -36$ К/кбар. Эксперименты под давлением на этом кристалле, так же как и калориметрические измерения [1], выполнены на двух типах образцов — с высокой и низкой температурами разложения. Фазовые диаграммы для обоих случаев совпадали в области $p > 0$.

Тройная точка обнаружена и на фазовой диаграмме $\text{MnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($T_{\text{тр}}=241.2 \text{ K}$, $p_{\text{тр}}=0.8 \text{ кбар}$; рис. 2, в). Границы раздела фаз в этом кристалле линейные и характеризуются следующими наклонами: $dT_{\text{I-II}}/dP = -112$, $dT_{\text{II-III}}/dp = dT_0/dp = +6.3$, $dT_{\text{I-III}}/dp = -112 \text{ K/кбар}$.

В кристалле $\text{MgSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, испытываемом, по оптическим и калориметрическим данным, один ФП вплоть до температуры разложения [1], обнаружена фаза высокого давления (рис. 2, а). Параметры тройной точки

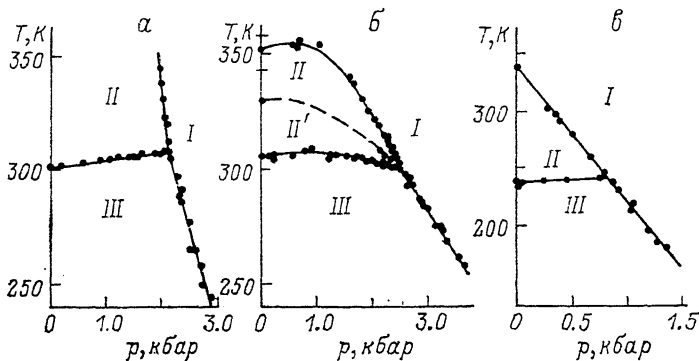


Рис. 2. Влияние гидростатического давления на температуры ФП кристаллов $\text{MgSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (а), $\text{MgTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (б) и $\text{MnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (в).

следующие: $T_{\text{тр}}=307.5 \text{ K}$, $p_{\text{тр}}=2.17 \text{ кбар}$. Линейная граница, отделяющая фазу I, претерпевает излом в тройной точке $dT_{\text{I-II}}/dp = -192$, $dT_{\text{I-III}}/dp = -90 \text{ K/кбар}$. ФП $R\bar{3}m (P\bar{3}) \rightarrow P2_1/c$ в этом кристалле характеризуется наименьшей величиной сдвига T_0 ($dT_0/dp=3.2 \text{ K/кбар}$) по сравнению с другими кристаллами второй группы.

Таким образом, рассмотренные в работе две группы кристаллов семейства $\text{ABF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ отличаются не только величинами изменения энтропии ΔS_0 [1], но и характером отклика на воздействие гидростатического давления, а именно различными знаками величин dT_0/dp и наличием фаз высокого давления и тройных точек во второй группе кристаллов.

Список литературы

- [1] Флёров И. Н., Горев М. В., Мельникова С. В., Афанасьев М. Л., Александров К. С. // ФТТ. Наст. вып. С. 1921—1929.
- [2] Bose M., Roy K., Ghoshray R. // Phys. Rev. 1987. V. 35B. N 13. P. 6619—6626.
- [3] Зиятдинов А. М., Курявый В. Г., Давидович Р. Л. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 7. С. 2152—2156.
- [4] Горев М. В. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 2. С. 566—568.
- [5] Ray Z., Zalkin A., Templeton H. // Acta Crystallogr. 1973. V. 29B. N 12. P. 2741—2747.
- [6] Roy S. K. D., Pal A., Ghosh B., Chattarjya N., Das A. N. // J. Phys. C. 1977. V. 10. N 15. P. L403—L405.
- [7] Choudhury P., Mandal P., Das A. N., Ghosh B. // J. Phys. C. 1986. V. 19. N 21. P. 3961—3970.

Институт физики им. Л. В. Киренского
СО АН СССР
Красноярск

Поступило в Редакцию
28 сентября 1990 г.