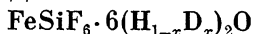


УДК 539.89 : 536.424.1

© 1991

ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА КРИСТАЛЛОВ



И СТРУКТУРНЫЕ ПЕРЕХОДЫ В СЕМЕЙСТВЕ $\text{ABF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

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

Изучено влияние гидростатического давления на кристаллы $\text{FeSiF}_6 \cdot 6(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{O}$ с различным содержанием дейтерия. Необычно сложную фазовую диаграмму этих кристаллов предложено рассматривать как гипотетическую обобщенную диаграмму, описывающую возможные фазовые переходы во всем семействе $\text{ABF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

В семействе кристаллов $\text{ABF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($A = \text{Zn, Co, Mg, Mn, Fe}$; $B = \text{Ti, Si}$) две группы соединений, отличающихся симметрией исходной фазы ($R\bar{3}$ или $R\bar{3}m$, $P\bar{3}$, $P\bar{3}m1$) и претерпевающих фазовые переходы (ФП) в моноклинную ($P2_1/c$) или триклинную ($P\bar{1}$) фазы, характеризуются значительным отличием изменений энтропии ΔS при ФП и разным поведением под действием внешнего давления [1, 2]. Фазовый переход в кристалле $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, о симметрии которого существуют наиболее неоднозначные сведения [3-6], сопровождается изменением энтропии $\Delta S = 0.5R$ [7]. Эта величина лежит в промежутке между малыми ($\Delta S < 0.4R$) и большими ($\Delta S > 0.7R$) величинами, характерными соответственно для первой и второй групп кристаллов.

В настоящей работе сообщаются результаты исследования влияния гидростатического давления на температуру ФП T_0 двух кристаллов $\text{FeSiF}_6 \cdot 6(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{O}$ с содержанием дейтерия $x = 0$ и 0.5 и обсуждаются общие черты и отличия фазовых диаграмм отдельных кристаллов семейства $\text{ABF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Методика измерения сдвига T_0 аналогична использованной в [2]. Результаты исследований в области температур $185-350$ К и давлений $0-5.8$ кбар представлены на рис. 1. Первое, на что следует обратить внимание, — это отсутствие влияния давления на температуру T_0 обоих образцов в пределах ошибки эксперимента $dT_0/dp = 0 \pm 1$ К/кбар. Вторая особенность фазовой диаграммы — значительное усложнение ее по сравнению с диаграммами кристаллов второй группы, на которых было обнаружено существование лишь одной тройной точки [2]. Параметры тройных точек $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ следующие: $T_{\text{тр}}^1 = 225.5$ К, $p_{\text{тр}}^1 = 0.17$ кбар; $T_{\text{тр}}^2 = 333$ К, $p_{\text{тр}}^2 = 3.58$ кбар; $T_{\text{тр}}^3 = 267.5$ К, $p_{\text{тр}}^3 = 4.80$ кбар. Влияние дейтерирования на фазовую диаграмму проявилось в смещениях линий ФП и изменении наклонов некоторых из них (рис. 1). Наибольшие изменения претерпели параметры тройной точки 3. $T_{\text{тр}}^1 = 233$ К, $p_{\text{тр}}^1 = 0.44$ кбар; $T_{\text{тр}}^2 = 339$ К, $p_{\text{тр}}^2 = 3.68$ кбар; $T_{\text{тр}}^3 = 316$ К, $p_{\text{тр}}^3 = 4.14$ кбар.

Таким образом, по характеру влияния давления на T_0 и по общему виду фазовой диаграммы $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ трудно отнести к какой-либо группе кристаллов, что соответствует и промежуточному значению ΔS_0 .

Появление различных фаз в кристаллах и их чередования при изменениях p , T обусловлено взаимодействиями ионов, которые зависят от расстояний между ними. Характеристикой расстояний может служить,

например, величина объема кристаллографической ячейки. При приложении давления объем ячейки уменьшается и поведение кристалла может повторять поведение другого соединения (из этого же семейства), характеризующегося меньшим исходным объемом ячейки. Таким образом, в семействе кристаллов возможно существование гипотетического соединения, фазовая диаграмма которого является неким обобщением диаграмм других соединений. Одним из примеров могут служить результаты исследования галогенидов аммония NH_4B ($\text{B}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) [8].

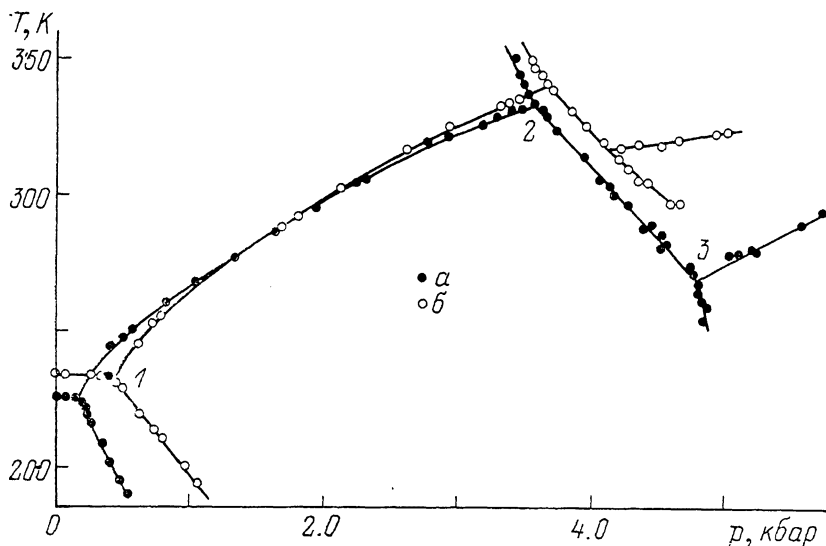


Рис. 1. Фазовые диаграммы кристаллов $\text{FeSiF}_6 \cdot 6(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{O}$. $x=0$ (а), 0.5 (б).

Симметрия обнаруженных в настоящей работе и в [1, 2] высокотемпературных фаз и фаз высокого давления, к сожалению, не известна. Однако по результатам термодинамических исследований и на основании вышеизложенных соображений можно предположить, что диаграмма фторсиликата железа отражает наиболее полно спектр возможных ФП в семействе $\text{ABF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Объемы элементарных ячеек тригональной фазы кристаллов фторсиликатов и фтортитанатов, рассчитанные по данным [3, 9-12], представлены в табл. 1. Сопоставляя величины V и индивидуальные фазовые диаграммы, можно выделить на обобщенной диаграмме характерные области (рис. 2). Обозначение фаз соответствует введенному в [2].

Таблица 1

Объемы элементарных ячеек в тригональной фазе фторсиликатов и фтортитанатов $\text{ABF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. $V=(3 \cdot \sqrt{3}/2)a^2c \text{ \AA}^3$, где a, c — параметры ячейки в гексагональной установке, $Z=3$ [3, 9-12]

	Ni	Zn	Co	Mg	Mn	Fe
$\text{ASiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	722.7	735.3	739.0	767.7	769.0	774.7
$\text{ATiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	781.0	790.0	795.3		820.0	821.7

Область a соответствует малым значениям V и характеризуется отрицательным значением dT/dp для линии ФП I—III и наличием тройной точки I—III—V. Поведение T_0 под давлением $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{D}_2\text{O}$, $\text{MnTiF}_6 \cdot 6\text{D}_2\text{O}$ и $\text{ZnTiF}_6 \cdot 6\text{D}_2\text{O}$ соответствует линии ФП I—III как по знаку и величине dT_0/dp , так и по невосприимчивости к замещению водорода дейтерием (табл. 2). Правда, в исследованном интервале p, T в этих кристал-

лах не обнаружено тройной точки ни в водородсодержащих, ни в дейтерированных образцах. Вполне возможно, что эти особенности p , T диаграмм будут обнаружены при более высоких давлениях.

Область b включает в себя область a и тройную точку $I-II-III$, реализующуюся при более высокой температуре и более низком давлении. Окрестности этой точки соответствуют фазовым диаграммам $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$, $MnSiF_6 \cdot 6H_2O$ и, по-видимому, $MgTiF_6 \cdot 6H_2O$ (неизвестны точные параметры решетки), объемы элементарных ячеек у которых больше, чем у кристаллов из области a . Линия ФП $I-III$ этих кристаллов, так же как и кристаллов первой группы ($R\bar{3}$), характеризуется отрицательной величиной $dT_{I-III}/dp < 0$ (табл. 2). Причем для фтортитанатов характерен значительно меньший сдвиг температуры ФП под давлением по сравнению с фторсиликатами. Это наводит на мысль, что искать тройную точку в области a следует для $MnTiF_6 \cdot 6D_2O$, отличающегося высокой температурой T_0 . Малый объем элементарной ячейки и большой наклон линии ФП $I-III$ являются, по-видимому, причинами отсутствия ФП во фторсиликатах цинка и никеля. Большое различие в величинах dT_{I-III}/dp для фтортитанатов и фторсиликатов может быть связано, например,

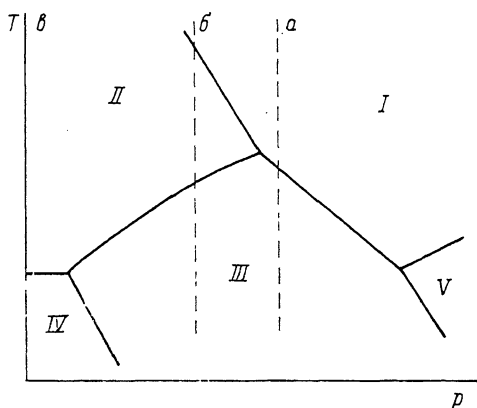


Рис. 2. Гипотетическая фазовая диаграмма и области существования фаз в разных группах кристаллов $ABF_6 \cdot 6H_2O$.

с наличием в тригональной фазе последних беспорядка атомов фтора, обнаруженного в [10] и обуславливающего повышенную восприимчивость кристаллов к внешним воздействиям.

Область a представляет собой обобщенную фазовую диаграмму и диаграмму $FeSiF_6 \cdot 6H_2O$, характеризующуюся наибольшей величиной объема элементарной ячейки (табл. 1).

В исследованных в работе кристаллах ФП в фазы высокого давления являются превращениями первого рода. Для многих из них можно было выполнить оценки значений изменений энтропии путем сравнения с величинами δS ФП, существующих в условиях $p=0$ (табл. 2). Наиболее достоверные результаты получены для окрестностей тройных точек, где выполнялось условие относительного постоянства скоростей изменения температуры при пересечении разных линий ФП. Из табл. 2 видно, что существует удовлетворительная корреляция величин dT_0/dp и $\delta S/R$ для однотипных линий ФП во всех соединениях.

В калориметрических экспериментах, выполненных в [1], и при анализе результатов исследований [7, 13] были обнаружены скачки решеточной теплоемкости $\delta C_{\text{реш}}/C_{\text{реш}}$ при $T=T_0$ кристаллов $MgTiF_6 \cdot 6D_2O$, $ZnTiF_6 \cdot 6D_2O$, $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$, $CoSiF_6 \cdot 6H_2O$ и $FeSiF_6 \cdot 6H_2O$. Такое поведение теплоемкости характерно для линий ФП $I-III$, $II-III$ и $II-IV$ обобщенной фазовой диаграммы (рис. 2). На линии $I-III$ величина $\delta C_{\text{реш}}/C_{\text{реш}}$ наименьшая (см. табл. 1 [1]).

Если справедливо предположение об обобщенной фазовой диаграмме (рис. 2), то можно предложить следующие симметрии фаз. Пространственная группа $R\bar{3}$ в фазе I была установлена надежно для целого ряда кристаллов [9, 10]. Симметрия фазы II наиболее неопределенная — $R\bar{3}m$, $R\bar{3}m1$ или $P\bar{3}$ [3-5, 10], т. е. уверенно можно говорить лишь о принадлежности этой фазы к точечной группе симметрии $\bar{3}$, фаза III моноклинная

Энтропии и сдвиг температур под давлением ФП на обобщенной фазовой диаграмме кристаллов семейства $ABF_6 \cdot 6H_2O$. Величины приведены для окрестностей тройных точек. Для нелинейных границ даны интервалы изменения dT_i/dp ($a-dT_i/dp$ К/кбар, б — $\delta S/R$)

	I-II		II-III		III-IV		I-III		II-IV		I-V		V-III	
	a	б	a	б	a	б	a	б	a	б	a	б	a	б
$FeSiF_6 \cdot 6(H_{1-x}D_x)_2O$ $x=0$	-100	0.9	+70 ÷ +18	0.27	-94	0.15	-51.3	1.2	0	0.38	+27	0.48	-175	0.26
$x=0.5$	-80		+65 ÷ +22		-63		-50				+7		-42	
$MnSiF_6 \cdot 6H_2O$	-112	0.46	+6.3	0.07			-412	0.6						
$MgSiF_6 \cdot 6H_2O$	-192	0.4	+3.2	0.4			-90	1.4						
$MgTiF_6 \cdot 6H_2O$	+10 ÷ -42	0.84	+5 ÷ -4	0.28			-36	1.68						
$MnTiF_6 \cdot 6(H_{1-x}D_x)_2O$ $x=0.5$							-29.3	0.83						
$CoSiF_6 \cdot 6(H_{1-x}D_x)_2O$ $x=0$							-82	0.64						
$x=0.9$							-82	0.75						
$ZnTiF_6 \cdot 6(H_{1-x}D_x)_2O$ $x=0$							-25.6	0.95						
$x=0.53$							-25	0.94						

с пр. гр. $P2_1/c$, а IV фаза является триклинной ($P\bar{1}$), судя по последним оптическим исследованиям $FeSiF_6 \cdot 6H_2O$ [6]. О симметрии фазы V ничего определенного сказать нельзя, так как при условии $p=0$ она не наблюдалась ни в одном из кристаллов семейства, а структурные исследования под давлением нам неизвестны.

Так как группа $P2_1/c$ не является подгруппой $R\bar{3}$ [14], то обе они представляют собой искаженные варианты высокосимметричной прафазы. В фазе I решетка может рассматриваться как ромбически искаженная структура типа CsCl. В качестве прафазы такой структуры можно выбрать кубическую решетку с пр. гр. $Pm\bar{3}m$ ($Z=1$), в которой могут быть разупорядочены как водородные связи, так и атомы фтора и кислорода. В зависимости от типа искажения возможны ФП в фазы с симметрией $R\bar{3}m$ ($Z=1$) и $R\bar{3}$ ($Z=1$). Первый случай связан с деформацией сжатия кубической ячейки вдоль оси $\bar{3}$, во втором случае деформация сжатия сопутствует поворотам октаэдров. В обоих вариантах выделяются характерные колонки чередующихся октаэдров, связанных тремя водородными связями. Судя по наклону линии ФП I-II на обобщенной фазовой диаграмме (рис. 2), можно, по-видимому, утверждать, что фаза II не принадлежит пр. гр. $R\bar{3}m$ ($Z=1$), отличающейся от фазы I ($R\bar{3}$, $Z=1$) статическим беспорядком атомов фтора и кислорода. Трудно представить причины, вызывающие появление такого беспорядка при понижении температуры. Та-

ким образом, фаза $R\bar{3}m$ ($Z=1$) может быть только промежуточной между $R\bar{3}$ и $Pm\bar{3}m$. В этой фазе водородные связи частично упорядочены. Упорядочение может нарастать при последующих ФП, связанных с взаимными разворотами водных и фторных октаэдров относительно средних положений. Такие превращения относятся к типу дисторсионных и не связаны с существенным изменением взаимного расположения и числа ближайших соседей. В этих условиях ФП происходит в одну из подгрупп $R\bar{3}m$ и описывается термодинамической теорией [15].

ФП $R\bar{3}m \rightarrow R\bar{3}$ происходит без изменения числа формульных единиц в ячейке и, следовательно, связан с одномерным представлением для точки Γ зоны Бриллюэна [14]. ФП в моноклинную фазу $R\bar{3}m \rightarrow P2_1/c$ сопровождается удвоением Z и связан с трехмерным представлением для точки M [15, 16]. ФП $I-III$ происходит со сменой параметра порядка и представляет собой ярко выраженное превращение первого рода, что подтверждается калориметрическими экспериментами ($\delta S = \Delta S$) на кристаллах $CoSiF_6 \cdot 6H_2O$, $ZnTiF_6 \cdot 6H_2O$ [1, 7]. Анализ ФП $II-III$ и $II-IV$ затруднен в связи с неоднозначностью определения симметрии фазы II .

Рассмотренные ФП связаны с взаимными разворотами октаэдров. Отсутствие заметной роли водородных связей в этих превращениях подтверждается результатами исследования влияния дейтерирования: небольшой сдвиг температур ФП и неизменность величины dT_0/dp . Что касается ФП $III-IV$, $I-V$ и $V-III$, то вполне возможно, что они сопровождаются значительными изменениями в системе водородных связей. Это видно из заметных изменений параметров тройной точки $T_{тр}^3$ и $p_{тр}^3$ и величины dT_{III-IV}/dp $FeSiF_6 \cdot 6H_2O$ при частичном дейтерировании (табл. 2).

Таким образом, суммируя результаты настоящей работы и данные [1, 2, 17], можно сделать следующие выводы. В семействе $ABF_6 \cdot 6H_2O$ в зависимости от объема элементарной ячейки кристаллов реализуются единичные или последовательные ФП при изменении температуры и / или давления. Фазовая диаграмма кристалла $FeSiF_6 \cdot 6H_2O$ наиболее полно отражает возможные варианты структурных превращений во всех исследованных кристаллах.

Список литературы

- [1] Флёрв И. Н., Горев М. В. и др. // ФТТ. Наст. вып. С. 1921—1929.
- [2] Горев М. В., Флёрв И. Н., Александров К. С. // ФТТ. 1991. Наст. вып. С. 2210—2212. Горев М. В. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 2. С. 566—568.
- [3] Hamilton W. C. // Acta Crystallogr. 1962. V. 15. N 4. P. 353—360.
- [4] Jehanno G., Varret F. // Acta Crystallogr. 1975. V. A31. N 6. P. 857—859.
- [5] Chevrier G., Jehanno G. // Acta Crystallogr. 1981. V. A37. N 4. P. 578—584.
- [6] Ерёменко В. В. и др. // Кристаллография. 1989. Т. 34. № 3. С. 658—662.
- [7] Weir R. D., Halstead R. E., Stawley A. K. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1985. V. 2. N 84. P. 189—197.
- [8] Andersson P., Ross R. G. // J. Phys. C. 1987. V. 20. N 29. P. 4737—4743.
- [9] Chattopadhyay T. et al. // J. Phys. C. 1988. V. 21. N 8. P. 1321—1334.
- [10] Ray S., Zalkin A., Templeton D. H. // Acta Crystallogr. 1973. V. B29. N 12.
- [11] Suyama S., Osaki K. // Acta Crystallogr. 1972. V. B28. N 8. P. 2626—2627.
- [12] Kodera E., Torii A., Osaki K., Watanabe T. // J. Phys. Soc. Jap. 1972. V. 32. N 3. P. 863.
- [13] Weir R. D., Halstead R. E., Stawley K. // Faraday Discuss. Chem. Soc. 1980. N 69. P. 202—209.
- [14] Toledano P., Toledano J.-C. // Phys. Rev. 1977. V. B16. N 1. P. 386—407.
- [15] Лыбзигов Г. Ф., Флёрв И. Н., Искорнев И. М. и др. // Сб. «Ядерная магнитная релаксация и динамика спиновых систем». Красноярск, ИФ СО АН СССР, 1982.
- [16] Hatch D. // Phys. Rev. 1981. V. B23. N 5. P. 2346—2349.
- [17] Флёрв И. Н., Горев М. В., Мельникова С. В., Афанасьев М. Л., Александров К. С. // Препринт ИФ СО АН СССР. № 654Ф. Красноярск, 1990. 39 с.

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

Поступило в Редакцию
10 ноября 1990 г.