

На правах рукописи

УДК 539.89 : 537.6

КАМЕНЕВ Константин Викторович

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ГЕКСАГИДРАТАХ ФТОРСИЛИКАТОВ  
ДИВОВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Специальность 01.04.07

Физика твердого тела

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Харьков - 1993

*В.С.*

Работа выполнена в Донецком физико-техническом институте АН Украины, г. Донецк

Научные руководители: доктор физико-математических наук профессор ВИТЕВСКИЙ И.М.  
чл.-корр. АН Украины,  
доктор физико-математических наук профессор ЗАВАДСКИЙ Э.А.

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук Ищук В.М.

доктор физико-математических наук профессор Финкель В.А.

Ведущая организация: Харьковский государственный университет им. А.М. Горького.

Защита состоится "6" октября 1993 года в 15<sup>00</sup> часов на заседании специализированного совета Д 02.11.01 в Институте монокристаллов АН Украины.

Адрес: ЗІОООІ, г. Харьков-001, пр. Ленина 60.

О диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института монокристаллов АН Украины

Автореферат разослан "2" сентября 1993 года

Ученый секретарь

Специализированного совета

Д 02.11.01

кандидат технических наук

*Атросенко* Л.В. Атросенко

ЛНБ України ім.В.Стефаніка



00815182 (P)

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность тем. Неослабевающий в течение последних нескольких десятилетий интерес к исследованию фазовых переходов обусловлен в основном двумя факторами. Во-первых, с фазовыми переходами связана важная практическая проблема физики твердого тела — создание веществ с контролируемыми физическими свойствами, а также способность резко изменять свои физические характеристики при малом изменении внешних условий. Во-вторых, вблизи фазовых переходов определяющую роль зачастую играют взаимодействия, слабо проявляющие себя при других внешних условиях. В этом плане изучение веществ вблизи границ устойчивости фаз позволяет глубже понять физику процессов и физические причины неустойчивостей кристаллических модификаций. Наиболее характерной особенностью фазовых переходов в твердом теле является сложность их протекания. Почти в любом случае это целая последовательность связанных друг с другом процессов и суммарное их проявление в изменении макроскопических свойств вещества редко является просто линейной суперпозицией эффектов от отдельных процессов. В такой ситуации создание и развитие важной, с точки зрения практического применения, концепции ФП, которая позволяла бы определять условия их реализации и прогнозировать связанные с ними изменения свойств вещества, требует постоянного всестороннего изучения этих явлений. В связи с этим, накопление, систематизация и обобщение результатов, относящихся к особенностям фазовых переходов в конкретных веществах и при конкретных условиях является актуальным направлением в осоздании фундаментальных основ физики фазовых превращений. Именно к этому направлению относится настоящая работа.

Целью работы является экспериментальное исследование влияния гидростатического давления на устойчивость фазовых состояний в гексагидратах фторсиликатов ряда двухвалентных металлов (М-ГФС), а также на температуру и характер структурных фазовых переходов в этих системах.

Научная новизна результатов

Диссертационная работа представляет собой законченный цикл исследований, включающий этап экспериментальных исследований, этап анализа и обобщения полученных экспериментальных данных и заканчивающийся этапом интерпретации этих данных на модельном уровне. Полученные на всех этапах исследований результаты являются новыми.

Впервые экспериментально изучено влияние гидростатического давления на устойчивость кристаллических фаз, температуру и характер фазовых переходов в солях  $MSiF_6 \cdot 6H_2O$ , где  $M = Mg, Mn, Co, Ni, Zn$ . Эксперименты проведены двумя независимыми взаимодополняющими методами: методом рентгеновской дифракции и методом дифференциального термического анализа под давлением. Ряд нюансов в поведении  $M$ -ГФС удалось выявить лишь благодаря использованию в качестве среды, передающей давление от компрессора на образец, газообразного гелия.

Обнаружено уникальное многообразие свойств и явлений, присущих исследованным  $M$ -ГФС, а также уникальное разнообразие в поведении различных  $M$ -ГФС под давлением. Впервые построенные на основании экспериментальных результатов фазовые  $P$ - $T$ -диаграммы кристаллических состояний указанных  $M$ -ГФС содержат тройные точки, фазы высокого давления, широкие области метастабильных состояний, демонстрируют ярко выраженную нелинейность зависимостей температуры фазового перехода от давления, возможность реализации при одних и тех же значениях температуры и давления различных кристаллических модификаций образца в зависимости от его предстории и термодинамического пути на  $P$ - $T$ -диаграмме.

Впервые построена обобщенная фазовая  $P$ - $T$ -диаграмма кристаллических состояний  $M$ -ГФС, отражающая основные закономерности поведения различных  $M$ -ГФС.  $P$ - $T$ -диаграмма каждого из  $M$ -ГФС может быть представлена как участок обобщенной диаграммы. На основании обобщенной  $P$ - $T$ -диаграммы установлена связь между видом  $P$ - $T$ -диаграммы  $M$ -ГФС и порядковым номером входящего в него металла  $M$ , согласно которой увеличение порядкового номера металла в ГФС эквивалентно смещению начала координат его  $P$ - $T$ -диаграммы на обобщенной  $P$ - $T$ -диаграмме в сторону больших давлений.

Предложена эмпирическая модель фазовых переходов, по-

звolyающая качественно объяснить наиболее характерные особенности кристаллического строения, температурного поведения и свойств ГФС под давлением. В основу модели положено взаимодействие двух факторов: фактора изменения симметрии кристаллической решетки и фактора изменения характера разупорядочения ионных комплексов  $M(H_2O)_6^{2+}$  и  $SiF_6^{2-}$  в кристаллах ГФС.

Основные положения, вносимые на защиту:

1. Фазовые P-T-диаграммы кристаллических состояний гексагидратов фторсиликатов магния, марганца, кобальта, никеля и цинка, на которых обнаружены:

а) тройная точка, образованная тремя линиями фазовых переходов I-го рода в Mп-ГФС;

б) низкотемпературные фазовые переходы 2-го рода, проявляющиеся в изменении величины коэффициента температурного расширения кристаллической решетки в Mп- и Со-ГФС при давлениях, превышающих критическое давление возникновения моноклинной фазы, а в N1- и Zn-ГФС, при давлениях, начиная с атмосферного.

с) широкие P-T-области метастабильных состояний в Mп- и Со-ГФС, где кристаллическая структура образца определяется его предисторией и траекторией P-T-воздействий на него, а также явление P-T-"замораживания" фаз высокого давления с тригональной кристаллической решеткой в Mп- и Со-ГФС;

д) различие характеров изменения теплосодержания образца: "экзо"- либо "эндотермический" - в зависимости от давления при фазовом переходе "снизу" в Mп-ГФС.

2. Обобщенная фазовая P-T-диаграмма кристаллических состояний гексагидратов фторсиликатов двухвалентных металлов.

3. Концепция изменения характера ориентационного беспорядка ионных комплексов  $M(H_2O)_6^{2+}$  и  $SiF_6^{2-}$  в модели фазовых переходов в гексагидратах фторсиликатов двухвалентных металлов и механизм замораживания фаз высокого давления с тригональной симметрией кристаллической решетки.

Научная и практическая значимость работы состоит в расширении на основании ее результатов представлений о характере поведения вещества в экстремальных условиях, в углублении понимания особенностей фазовых переходов и механизмов их

реализации в кристаллах, обладающих беспорядком на "ионном уровне".

Широкий набор исследованных систем со сходной кристаллической структурой, а также использование гидростатического давления в качестве дополнительного контролируемого термодинамического параметра позволили собрать обширный экспериментальный материал, который дает прекрасную возможность для апробации теоретических представлений о характере и механизме фазовых превращений, поскольку закономерности, являющиеся общими для всех исследованных систем, уже не могут быть следствием случайной игры количественных параметров вещества.

Уникальное многообразие в поведении М-ГФС, которое они проявляют в легко достижимом интервале температур (10–300 К) и давлений (до 200 МПа), позволяет представить их и весь класс близких им по кристаллическому строению соединений с общей формулой  $MVX_6Y_6$ , где М – ион двухвалентного металла, V – четырехвалентный металл (Si, Sn, Ti или Zr), X – хлор, фтор или CN, а Y – вода или аммиак, как модельные объекты для дальнейших экспериментальных и теоретических исследований.

Результаты работы могут представить научный и практический интерес в физике фазовых превращений, в физике высоких давлений, в термодинамике, в физической химии, в физике магнитных явлений и других разделах физики твердого тела.

#### Публикации и апробация работы:

Основные результаты диссертации опубликованы в 7 работах и докладывались на следующих конференциях:

1. XXVI Всесоюзное совещ. по физике низких температур, Донецк, 1990.
2. XXIV совещание по физике низких температур, Казань, 1992.
3. XXX Annual Meeting of the European High Pressure Research Group, Azerbaijan Republic, Baku, 1992.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, заключения, содержит 119 страниц машинописного текста, включая 31 рисунок и список литературы из 45 наименований.

## СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснована актуальность темы исследования, сформулирована цель работы и основные положения, выносимые на защиту.

### I. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ГЕКСАГИДРАТОВ ФТОРСИЛИКАТОВ 2-Х ВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ.

В главе I кратко изложены современные представления о кристаллической структуре соединений с общей формулой  $MVX_2Y_6$ , где M- ион двухвалентного металла, V- четырехвалентный металл (Si, Sn, Ti или Zr), X- хлор, фтор или CN, а Y- вода или аммиак. Для гексагидратов фторсиликатов (M-ГФС)  $V = Si$ ,  $X = F$ ,  $Y = H_2O$  и химическая формула -  $MSiF_6 \cdot 6H_2O$ . Результаты многочисленных дифракционных (нейтронографических либо рентгенографических) исследований показали, что все M-ГФС имеют ромбоэдрически искаженную решетку типа CsCl, составленную из анионов  $M(H_2O)_6^{2+}$  в позициях цезия и катионов  $SiF_6^{2-}$  в позициях хлора. Причем соединения с M= Fe, Mn, Mg имеют пространственную группу симметрии  $R\bar{3}m$  ( $R\bar{3}m1$ ). В M-ГФС с M= Co, Ni, Zn пространственная группа симметрии  $R\bar{3}$ . Различия между этими двумя группами можно объяснить различным характером разупорядочения октаэдрических ионов. В ГФС с симметрией  $R\bar{3}m$  (M = Fe, Mn, Mg) разупорядоченными являются как катионы, так и анионы. Они с равной вероятностью принимают одну из двух возможных для них ориентаций, различающихся поворотом соответствующих октаэдров относительно тригональной оси. В ГФС с симметрией  $R\bar{3}$  (M = Co, Ni, Zn) две возможные ориентации существуют только для ионов  $SiF_6^{2-}$ . Эти две ориентации не связаны каким-либо элементом симметрии и заселены неодинаково. Предположение о разупорядочении является необходимым условием тригональной пространственной симметрии кристаллов.

По температурному поведению ГФС также можно разделить на две группы. Одни M-ГФС с M = Fe, Mn, Mg, Co при охлаждении претерпевают ФП I-го рода в моноклинную фазу с пространственной группой симметрии  $P2_1/c$ . При фазовом переходе различие в ориентации октаэдров сохраняется, однако при этом они упорядочены, в отличие от ситуации в высокотемператур-

и в фазе. Температура ФН составляет 240 К для Fe-ГФС, 230 К для Mn-ГФС, 300 К для Mg-ГФС и 250 К для Co-ГФС. Другие Fe-ГФС с  $M = Ni, Zn$  сохраняют симметрию кристаллической решетки R3 при понижении температуры вплоть до нулевой.

## 2. АППАРАТУРА И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ ГЕКСАГИДРАТОВ ФТОРМИДАТОВ ДВУХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ ПОД ДАВЛЕНИЕМ.

Глава 2 посвящена описанию конструктивных и функциональных особенностей техники эксперимента, а также изложению специальных методических приемов, связанных с изменением термодинамических параметров исследуемого образца вдоль любой траектории в P-T-пространстве. Исследования проводились двумя независимыми методами: методом рентгеновской дифрактометрии и методом дифференциально-термического анализа (ДТА). Были использованы монокристаллические образцы ГФС, полученные выпариванием водных растворов соответствующих солей.

Для рентгеновских измерений использовалась низкотемпературная камера высокого давления, выполненная в виде приставки к рентгеновскому дифрактометру ДРОН-3. Образец исследуемого ГФС помещался в толстостенный контейнер из барилля, поддерживаний бандажом из термообработанной бариллиевой бронзы. Давление создавалось автономным компрессором и передавалось по стальному капилляру в контейнер посредством газообразного гелия. Для охлаждения использовались пары кипящего гелия.

В процессе рентгеновских исследований определялись температурные и барические зависимости межплоскостного расстояния  $d_{440}$  ГФС, интенсивности и формы рентгеновского отражения (440) (индекс в гексагональных осях ромбоэдрической решетки ГФС). По наличию аномалий на зависимостях и их характеру устанавливались области устойчивости различных кристаллических фаз на P-T-пл. жкости, наличие фазовых переходов, их род, значения температуры и давления их реализации.

Конструктивное выполнение установки для ДТА также позволяло проводить исследования под давлением. В качестве

печи в ней использовался контейнер высокого давления из бериллиевой бронзы. Средой, передающей давление от газового компрессора и тепло от нагревателя к образцу, служил газообразный гелий. Термометрия при низких температурах обеспечивалась обдувом контейнера парами кипящего гелия. По результатам ДТА устанавливался факт реализации фазовых переходов, соответствующие им значения температуры и давления, а также их характер (экзо- или эндотермический).

Используемая аппаратура позволяла проводить исследования в интервале температур  $4.2 \pm 350$  К, давлений  $0 \pm 200$  МПа и изменять при измерении параметры Т и Р вдоль любых траекторий в Р-Т-плоскости, ограниченной координатами  $0 \pm 200$  МПа по оси давлений и  $15 \pm 350$  К по оси температур. Исследования для каждого ГЭС проводились в объеме необходимом для построения его фазовой Р-Т-диаграммы.

### 3. ПОВЕДЕНИЕ ГЕКСАГИДРАТОВ ФТОРОИДИДОВ 2-Х ВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ ПОД ДАВЛЕНИЕМ.

В главе 3 приведены результаты исследований влияния гидростатического давления на кристаллические свойства различных ГЭС. Они изложены в такой последовательности, в которой соответствующие им атомы двухвалентных металлов М расположены в Периодической таблице элементов: сначала - для Mg-ГЭС (N=12), затем - для Mn-ГЭС (N=25), Fe-ГЭС (N=26), Co-ГЭС (N=27), Ni-ГЭС (N=28) и, наконец, Zn-ГЭС (N=30) (в скобках приведен атомный номер 2-х валентного металла).

1. Для Mg-ГЭС (рис.1) изменение давления в пределах  $0 \pm 200$  МПа не приводит к потере устойчивости ни высокотемпературной ромбоэдрической R3m, ни низкотемпературной моноклинной P2<sub>1</sub>/c фазы. Температура фазового перехода I-го рода между этими состояниями практически не зависит от давления.

2. На фазовой Р-Т-диаграмме Mn-ГЭС (рис.2) установлены области существования четырех фазовых состояний: высокотемпературной тригональной фазы R3m1, низкотемпературной моноклинной фазы P2<sub>1</sub>/c и двух фаз высокого давления  $\alpha$  и  $\beta$ . с тригональной симметрией и различной величиной коэффициента температурного расширения кристаллической решетки. Линии трех  $\Phi$ I-го рода R3m1  $\leftrightarrow$  P2<sub>1</sub>/c, R3m1  $\leftrightarrow$   $\alpha$  и P2<sub>1</sub>/c  $\leftrightarrow$   $\alpha$  образуют

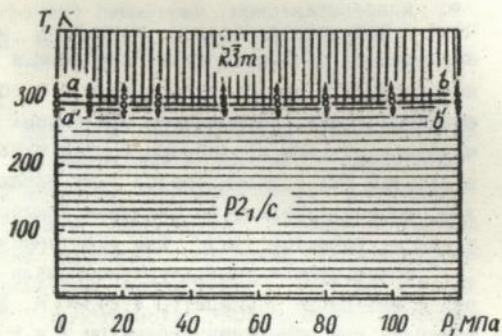


Рис. 1 Фазовая P-T-диаграмма  $\text{MgSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

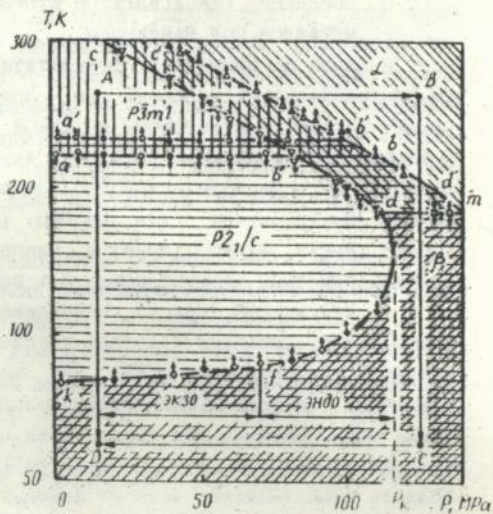


Рис. 2 Фазовая P-T-диаграмма  $\text{MgSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

ит тройную точку. Для фазы  $P2_1/c$  существует критическое значение давления, выше которого охлаждение образца не приводит к переходу его в состояние  $P2_1/c$ . Фазы  $\alpha$  и  $\beta$  сменяют друг друга путем ФП 2-го рода, который реализуется при давлениях, превышающих критическое.

3. Фазовая P-T-диаграмма Fe-ГЭС подобна P-T-диаграмме Mn-ГЭС. Различия относятся в основном к количественным их характеристикам. На P-T-диаграмме Fe-ГЭС отмечены области существования пяти фаз: высокотемпературной ромбоэдрической  $R3m$ , низкотемпературной моноклинной  $P2_1/c$  и трех фаз высокого давления  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  с тригональной симметрией, сменяющихся последовательно при снижении температуры путем двух ФП 2-го рода и отличающихся значительными коэффициентами температурного расширения кристаллов. Линии ФП 1-го рода между фазами  $R3m$ ,  $P2_1/c$  и  $\alpha$  образуют тройную точку. Для фазы  $P2_1/c$  также, как и для Mn-ГЭС, существует критическое давление, выше которого она не возникает.

4. В Co-ГЭС (рис.3) ФП 1-го рода по температуре между высокотемпературной ромбоэдрической фазой  $R3$  и низкотемпературной моноклинной фазой  $P2_1/c$  реализуется лишь при давлении

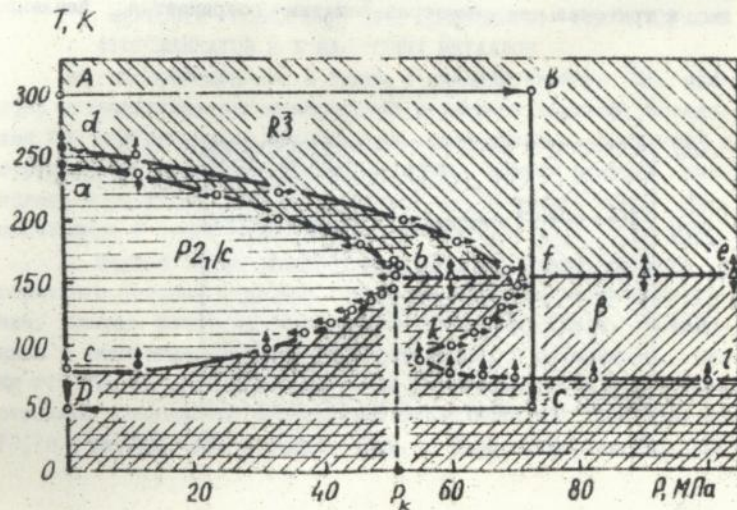


Рис.3 Фазовая P-T-диаграмма CoSi<sub>2</sub> • 6H<sub>2</sub>O.

лк до 50 МПа. Выше этого давления фаза  $R2_1/c$  не возникает, и при понижении температуры образец из состояния  $R3$  путем ФП 2-го рода переходит в низкотемпературную фазу высокого давления, которая также, как и  $R3$ , имеет ось симметрии третьего порядка и отличается от исходной величиной коэффициента температурного расширения кристаллической решетки Co-ГФС.

б. На P-T-диаграммах Mn-, Fe-, Co-ГФС область существования фазы  $R2_1/c$  окружена широкой областью метастабильных состояний, где реализация той или иной фазы зависит от предистории образца и от термодинамического пути перевода его в эту область. ФП на границах области метастабильных состояний отличаются специфическими особенностями (необратимость, экзотермическим характером и Mn-ГФС, условиями реализации).

б. Температурное поведение кристаллической решетки как у Ni-ГФС (рис.4), так и у Zn-ГФС (рис.5) обнаруживает при атмосферном давлении аномалию, проявляющуюся в скачкообразном увеличении коэффициента температурного расширения при охлаждении образцов этих солей. Размеры решетки при изменении температуры в окрестности аномалии изменяются непрерывно, а тригональная симметрия решетки сохраняется. Давления

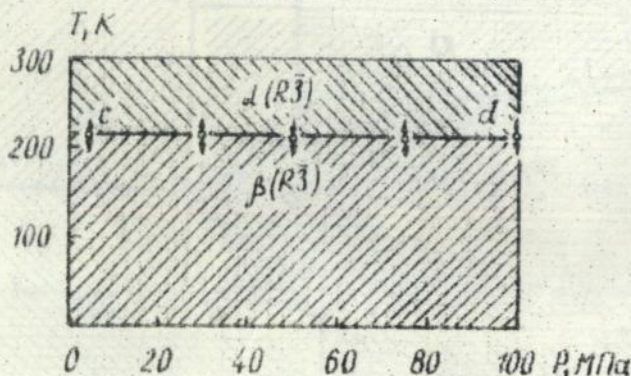


Рис.4 Фазовая P-T-диаграмма  $NiSiP_6 \cdot 6H_2O$ .

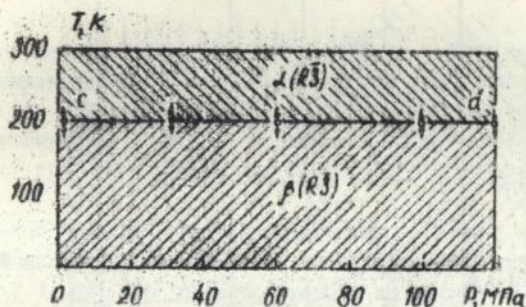


Рис. 5 Фазовая P-T-диаграмма  $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$ .

практически не влияет на температуру аномалии в Ni-ГФС и Zn-ГФС и не приводит к появлению новых аномалий.

#### 4. ОБОБЩЕННАЯ ФАЗОВАЯ P-T-ДИАГРАММА (ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОВЕДЕНИЯ ПОД ДАВЛЕНИЕМ) ГЕКСАГИДРАТОВ ФТОРСИЛИКАТОВ 2-Х ВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Итогом проведенного в главе 4 анализа свойств ГФС явилось установление закономерностей в сложной картине поведения ГФС под давлением. Несмотря на существенные различия в структуре P-T-диаграмм различных M-ГФС, можно указать несколько конструктивных элементов, из которых может быть составлена P-T-диаграмма каждого из ГФС.

I. Первым таким элементом является линия прямого и обратного фазовых переходов I-го рода между высокотемпературным, имеющим элементы симметрии  $R\bar{3}m$  (либо  $R3m$ ), состоянием и низкотемпературным моноклинным  $P2_1/c$  состоянием. Для Mg-ГФС, Mn-ГФС и Fe-ГФС эти линии обозначены  $ab$  и  $a'b'$ . Они отражают постоянство температуры реализации как  $R\bar{3}m \rightarrow P2_1/c$  у Mn-ГФС, так и  $R3m \rightarrow P2_1/c$  у Mg-ГФС и Fe-ГФС при

изменении действующего на образец давления и, вследствие этого проходят параллельно оси давлений на Р-Т-диаграммах этих ГЭС.

II. Второй элемент - тройная точка, образованная линиями трех ФП I-го рода. Эта точка подвержена гистерезисным смещениям и поэтому, на Р-Т-диаграммах Mn-ГЭС и Fe-ГЭС обозначена буквами  $b$ ,  $b'$  и  $b''$ . В среднем ее Р-Т координаты можно считать равными 7,0 МПа, 235 К для Mn-ГЭС и 7,5 МПа, 225 К для Fe-ГЭС.

III. Третьим элементом является участок границы возникновения моноклинной фазы  $P2_1/c$  в месте ее ярко выраженной кривизны. На Р-Т-диаграмме Mn-ГЭС это линия  $b''dfk$ , на Р-Т-диаграмме Fe-ГЭС  $bd1$  и на Р-Т-диаграмме Co-ГЭС -  $bc$ . С особенностью формы этой границы связано существование критического давления  $P_K$ , выше которого фаза  $P2_1/c$  при охлаждении образца не возникает. Для Mn-ГЭС  $P_K$  составляет  $\sim 120$  МПа, для Fe-ГЭС - 63 МПа и для Co-ГЭС - 50 МПа.

IV. И, наконец, четвертый элемент представляет собой линию ФП 2-го рода между состояниями с тригональной симметрией кристаллической решетки, отличающимися значениями коэффициента температурного расширения. Это линия  $dm$  для Mn-ГЭС,  $lmk$  - для Fe-ГЭС,  $be$  - для Co-ГЭС и  $cd$  - для Ni- и Zn-ГЭС.

Р-Т-диаграмма, составленная из перечисленных выше элементов I-IV, в том виде, в каком она представлена на рис.6, является, по существу, обобщенной Р-Т-диаграммой для рассмотренных ГЭС. Обозначения на ней такие же, как и на Р-Т-диаграмме Mn-ГЭС. Р-Т-диаграмма каждого из ГЭС может быть представлена как участок обобщенной Р-Т-диаграммы справа от вертикальной линии на рис.6, соответствующей данному ГЭС. При переходе от ГЭС одного металла к ГЭС другого металла слева направо линии располагаются по мере экспериментально наблюдаемых сначала уменьшения давления тройной точки и затем критического давления  $P_K$  возникновения фазы  $P2_1/c$ .

Как видно из рисунка 6, образовавшаяся в результате такого расположения последовательность М-ГЭС повторяет расположение соответствующих им элементов 2-х валентных металлов М в Периодической таблице Менделеева. Это показывает, что между видом Р-Т-диаграммы каждого ГЭС и порядковым номе-

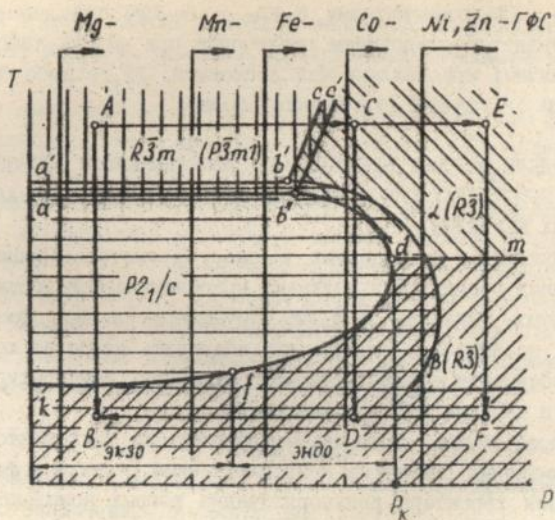


Рис.6 Обобщенная фазовая P-T-диаграмма кристаллических состояний гексагидратов фторсиликатов двухвалентных металлов.

ром N входящего в него металла M существует связь, согласно которой увеличение порядкового номера металла в ГФС эквивалентно смещению на обобщенной P-T-диаграмме начала координат его P-T-диаграммы в сторону больших давлений.

Исходя из подобия поведения различных ГФС под давлением, проведена идентификация фаз высокого давления в Mn-, Fe- и Co-ГФС. Показано, что примыкающие к границе возникновения моноклинного состояния  $P2_1/c$  на P-T-диаграммах этих ГФС фазы высокого давления имеют симметрию кристаллической решетки R3.

Установлено соответствие P-T-диаграмм кристаллических состояний Mn-ГФС, Co-ГФС и Ni-ГФС и их магнитных P-T-диаграмм. Показано, что в области сверхнизких температур антиферромагнитное упорядочение присуще состоянию  $P2_1/c$ , а ферромагнитное - R3. Изменение упорядочения от антиферро-

магнитного к ферромагнитному в Mn- и Co-ГФС под действием давления является следствием реализации при низких температурах различных кристаллических состояний:  $R2_1/c$  либо  $R\bar{3}$ , в зависимости от условий охлаждения образца.

#### 5. МОДЕЛЬ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ С ЗАМОРАЖИВАНИЕМ БЕСПОРЯДКА В КРИСТАЛЛАХ ГЕКСАГИДРАТОВ ФТОРСИЛИКАТОВ 2-Х ВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ.

На основании проведенных в главе 5 систематизации и сопоставления результатов изучения кристаллической структуры и внутреннего движения в M-ГФС предложена модель фазовых переходов, позволяющая качественно объяснить наиболее характерные особенности кристаллического строения, температурного поведения и свойств ГФС под давлением.

В основу модели положено взаимодействие двух факторов: фактора изменения симметрии кристаллической решетки и фактора изменения характера разупорядочения ионных комплексов в кристаллах M-ГФС.

Действие фактора изменения симметрии кристаллической решетки проявляется в стремлении кристалла при понижении его температуры перейти в моноклинную фазу с упорядоченным расположением октаэдрических ионных комплексов  $M(H_2O)_6^{2+}$  и  $SiF_6^{2-}$ .

Фактор изменения характера разупорядочения ионных комплексов предусматривает возможность реализации при различных соотношениях силы водородных связей между октаэдрами и интенсивностью их теплового движения различных видов разупорядочения: динамического беспорядка, когда октаэдры совершают свободное внутреннее движение, частично динамического беспорядка, при котором во внутреннем движении участвуют только октаэдры  $SiF_6^{2-}$ , и "замороженного" беспорядка, где оба типа октаэдров неподвижны.

Вид упорядочения определяет "усредненную" пространственную группу симметрии кристалла в тригональных модификациях ГФС: динамический беспорядок -  $R\bar{3}m$  ( $R\bar{3}m!$ ), частично динамический беспорядок -  $\alpha(R\bar{3})$ , "замороженный" беспорядок -  $\beta(R\bar{3})$ . Изменение кристаллического строения M-ГФС под воздействием давления либо при переходе от ГФС с одним M к ГФС с

другим  $M$  обусловлено в модели зависимостью силы водородной связи от величины давления или порядкового номера металла в  $M$ -ГЭС.

В предложенной модели находят объяснение, как результат взаимодействия указанных факторов, особенности кристаллизации и температурного поведения различных ГЭС, структура обобщенной фазовой  $P$ - $T$ -диаграммы: различный наклон баррических зависимостей температур фазовых переходов  $R3m$  ( $R3m1$ )  $\Rightarrow P2_1/c$  и  $R3 \Rightarrow P2_1/c$ , наличие критического давления возникновения фазы  $P2_1/c$ , возможность реализации различных фазовых состояний при низких температурах в зависимости от траектории изменения параметров  $T$  и  $P$ , "экзотермический" характер фазовых переходов  $\beta(R3) \Rightarrow P2_1/c$  "снизу".

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты, полученные в диссертационной работе, заключаются в следующем:

1. Построены фазовые  $P$ - $T$ -диаграммы кристаллических состояний гексагидратов фторсиликатов магния, марганца, кобальта, никеля и цинка, на которых обнаружены:

а) тройная точка, образованная тремя линиями фазовых переходов I-го рода в  $Mn$ -ГЭС;

б) низкотемпературные фазовые переходы 2-го рода в  $Mn$ -,  $Co$ -,  $Ni$ - и  $Zn$ -ГЭС.

в) широкие  $P$ - $T$ -области метастабильных состояний в  $Mn$ - и  $Co$ -ГЭС, а также явление  $P$ - $T$ -"замораживания" фаз высокого давления с тригональной кристаллической решеткой в  $Mn$ - и  $Co$ -ГЭС;

г) различие характеров изменения теплосодержания образца: "экзо"- либо "эндотермический" - в зависимости от давления при фазовом переходе "снизу" в  $Mn$ -ГЭС.

2. Построена обобщенная фазовая  $P$ - $T$ -диаграмма кристаллических состояний гексагидратов фторсиликатов двухвалентных металлов.

3. Предложены концепция изменения характера ориентационного беспорядка ионных комплексов  $M(H_2O)_6^{2+}$  и  $SIF_6^{2-}$  в модели фазовых переходов в гексагидратах фторсиликатов двухвалентных металлов и механизм замораживания фаз высокого дав-

ления с тригональной симметрией кристаллической решетки.

Основные результаты диссертации отражены в работах:

1. Asadov S. K., Vitebskii I. M., Zavadskii E. A., Kamenev V. I., Kamenev K. V., Todris B. M. Basic Rules of Behaviour of Bivalent Metals Fluosilicate Hexahydrates under Pressure // Fizika i tehnika visokih davleniy.- 1993.- N 2.- P. 21-24.

2. Асадов С. К., Завадский Э. А., Каменев В. И., Каменев К. В., Тодрис Б. М. Р-Т-диаграмма кристаллических состояний фторсиликата кобальта // ФТТ.- 1991.- Т.33, № 2.- С. 631-633.

3. Асадов С. К., Завадский Э. А., Каменев В. И., Каменев К. В., Тодрис Б. М. Сопоставление фазовых Р-Т-диаграмм фторсиликатов кобальта и никеля // УФЖ.- 1991.- Т.36, № 2.- С. 293-295.

4. Асадов С. К., Завадский Э. А., Каменев В. И., Каменев К. В., Тодрис Б. М. Устойчивость кристаллических фаз гексагидратов фторсиликатов магния и цинка под давлением // ФТВД.- 1992.- Т.2, № 3.- С. 104-107.

5. Асадов С. К., Завадский Э. А., Каменев В. И., Каменев К. В., Тодрис Б. М., Черныш Л. Ф. Тройная точка на фазовой Р-Т-диаграмме  $MnSiF_6 \cdot 6H_2O$  // ФТВД.- 1992.- Т.2, № 4.- С. 140-143.

6. Asadov S. K., Zavadskii E. A., Kamenev V. I., Kamenev K. V., Todris B. M. Behaviour of iron, cobalt and nickel fluosilicate hexahydrates under pressure // Physica B.- 1992.- 182.- P. 167-172.

7. Асадов С. К., Витебский И. М., Завадский Э. А., Каменев В. И., Каменев К. В., Тодрис Б. М. Фазовые переходы в гексагидратах фторсиликатов двухвалентных металлов под давлением // Препринт ДонФТИ АН Украины.- 93-4.- 62 с.

Подписано к печати 23.06.1993 г.

Формат 60 x 84/16. Бум. тип. №1

Офсетная печать. Бесплатно.

Усл.п.л. 1.3. Заказ № Тираж 130 экз.

Р-т ИЭП АН Украины, 340048, Донецк-48,

Университетская, 77.

Ab 27.866

**Ab 27.866**