

Особенности фазовых переходов в монокристаллах $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ при термобарических воздействиях

И. М. Шмытько¹⁾, Е. А. Кудренко, В. В. Сеницын, Б. С. Редькин, Е. Г. Понятовский

Институт физики твердого тела РАН, 142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 5 августа 2005 г.

Проведены рентгеновские исследования структурных изменений в кристаллах $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$, подвергнутых барической обработке при комнатной температуре и давлении 9 ГПа. Установлено, что вместо твердофазной аморфизации, наблюдаемой в поликристаллических образцах, в монокристаллах имеет место структурный фазовый переход из исходной тетрагональной фазы в новую тетрагональную фазу высокого давления. При этом переходе образцы сохраняют монокристалличность, несмотря на значительную разницу в удельных объемах исходной и полученной фаз ($\Delta V \sim 18\%$). Показано, что переход из исходной фазы в фазу высокого давления осуществляется путем образования между ними широких переходных зон, вдоль которых происходит непрерывное и плавное изменение параметров из одной решетки в другую.

PACS: 74.50.+r, 74.80.Fr

Кристаллы $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ относятся к семейству редкоземельных молибдатов с общей формулой $\text{R}_2(\text{MoO}_4)_3$ (где $\text{R} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$), образующих изоструктурный ряд [1]. При атмосферном давлении в этих соединениях реализуются две термодинамически стабильные кристаллические модификации: высокотемпературная β -фаза ($P42_1m$) и низкотемпературная α -фаза ($C2/c$) [1]. При нагревании в $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ переход $\alpha \Rightarrow \beta$ имеет место при температуре 1078 К и сопровождается большим объемным эффектом $\sim 25\%$ [1, 2]. Такое различие в удельных объемах замедляет кинетику обратного $\beta \Rightarrow \alpha$ полиморфного превращения и позволяет сохранить β -фазу в метастабильном состоянии до температуры 453 К, при которой молибдат европия испытывает фазовый переход первого рода, близкий ко второму, с малым объемным эффектом в другую метастабильную β' -фазу с симметрией $Pba2$, [1, 3].

В работе [2] было высказано предположение, что высокое давление должно индуцировать переход метастабильной β' -фазы в более плотную α -фазу. Однако для $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ воздействие давления привело не к $\beta' \Rightarrow \alpha$ превращению, а к аморфизации. Впоследствии аморфизация под действием высокого давления была подтверждена для $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ [4] и впервые наблюдается для соединений $\text{Tb}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Sm}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{TbGd}(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ [5–7]. Давление начала аморфизации было приблизительно одинаковым для всех исследованных соединений и равнялось ~ 7 ГПа при комнатной температуре [5]. Аморфное состоя-

ние при этом сохранялось до 11.5 ГПа – максимального давления, достигнутого в этих исследованиях. Исходя из полученных данных и анализа изменений удельного объема, в работах [4, 5] было сделано предположение, что возможным стимулом аморфизации в кристаллах $\text{Sm}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Tb}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ является химический распад на окислы R_2O_3 и MoO_3 . Было также отмечено различие в дифракционных спектрах при проведении экспериментов в гидростатических и квазигидростатических условиях и было показано, что аморфизованные в интервале 7.0–11.5 ГПа образцы остаются в аморфном состоянии при полном снятии давления. Важной особенностью всех вышеописанных экспериментов было проведение исследований на порошкообразных образцах.

В настоящем сообщении приводятся результаты рентгеновских дифракционных исследований структуры исходно монокристаллических образцов $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ при воздействии на них гидростатического давления ~ 9.0 ГПа. Давление 9 ГПа выбиралось из условия, что оно соответствует середине интервала давлений, при котором наблюдается необратимая аморфизация у всех исследованных ранее поликристаллических образцов $\text{Re}_2(\text{MoO}_4)_3$.

Исследуемые кристаллы $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ выращивались из расплава по методу Чохральского и имели вид булы диаметром 15 мм и длиной 25 мм. Булы распиливались на отдельные монокристаллические образцы размером $3.0 \times 4.0 \times 1.0$ мм, развитая поверхность которых была параллельна плоскости (100) или (001) (a - и c -срезы, соответственно). Структурная аттес-

¹⁾e-mail: shim@issp.ac.ru

тация образцов осуществлялась на рентгеновском дифрактометре Siemens D-500 с использованием монохроматизированного $\text{CuK}\alpha_1$ излучения. Было установлено, что от поверхности скола были регистрируются отражения, свойственные β' -фазе, а после разрезки были на образцы и их оптической полировки в рентгеновском эксперименте регистрируется дифракционный спектр β -фазы.

Эксперименты при высоком давлении осуществлялись в камере типа "тороид" при комнатной температуре. Для выяснения сходства и различий в поведении поликристаллических и монокристаллических образцов под давлением нами были проведены следующие исследования:

1) из монокристаллического образца приготовлялся мелкодисперсный порошок, который подвергался воздействию квазигидростатического давления 9 ГПа (то есть без какой-либо среды, передающей давление) в течение 2 ч;

2) из монокристаллического образца приготовлялся мелкодисперсный порошок и подвергался воздействию гидростатического давления 9 ГПа в течение 2 ч;

3) монокристаллический образец c -среза подвергался воздействию гидростатического давления 9 ГПа в течение 1 и 7 суток;

4) монокристаллический образец a -среза подвергался воздействию гидростатического давления 9 ГПа в течение 7 суток.

В качестве среды, передающей гидростатическое давление, использовалась смесь спиртов этанол-метанол, остающаяся в жидком состоянии при этих давлениях.

На рис.1а показан исходный дифракционный спектр поликристаллического образца. Положения и интенсивности дифракционных линий соответствуют β -фазе $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$, что означает, что в процессе растирания монокристаллического образца в порошок происходит фазовый переход из β' -фазы в β -фазу.

На рис.1б показан дифракционный спектр поликристаллического образца, подвергнутого воздействию квазигидростатического давления 9 ГПа в течение 2 ч и разгруженного до атмосферного давления. Широкие дифракционные отражения указывают на аморфоподобное состояние образца и подтверждают результаты по аморфизации поликристаллических образцов $\text{Re}_2(\text{MoO}_4)_3$ в интервале давлений 7–11.5 ГПа, полученные в работах [2,4,5].

На рис.1с показан дифракционный спектр поликристаллического образца, подвергнутого гидростатической обработке при 9 ГПа в течение 2 ч и раз-

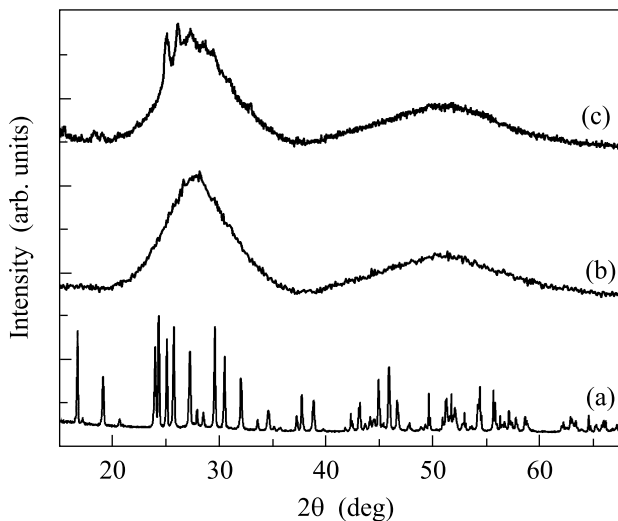


Рис.1. Рентгендифракционные спектры от исходных поликристаллических образцов (а) и образцов, подвергнутых квазигидростатической (б) и гидростатической (с) барической обработке при комнатной температуре

груженного до атмосферного давления. Видно, что наряду с широкими галообразными рефлексами на дифрактограмме присутствуют достаточно узкие дифракционные линии. Последние указывают или на незавершенность процесса аморфизации, или на частичное протекание обратной рекристаллизации. Попытки проиндексировать указанные рефлексы с позиций α - или β -фаз оказались безуспешными.

На рис.2 показаны дифракционные спектры от монокристаллических a - и c -срезов в широком интервале углов дифракции. Рис.2а соответствует исходному состоянию c -среза. Рис.2б отображает дифракционный спектр c -среза после гидростатической обработки при 9 ГПа в течение одних суток. Рис.2с отображает дифракционный спектр c -среза после гидростатической обработки в течение 7 суток. Спектр на рис.2д соответствует исходному состоянию a -среза. И, наконец, рис.2е отображает дифракционный спектр a -среза после гидростатической обработки в течение 7 суток. Кроме основного рефлекса (200) для a -среза на дифрактограмме рис.2е присутствуют и другие слабые рефлексы. Положения этих рефлексов по отношению к отражениям исходного состояния образца показаны на рис.3. Слабых рефлексов для c -среза, кроме отображенных на рис.2, обнаружено не было.

Особо отметим, что все исходно монокристаллические образцы после снятия давления оставались прозрачными.

Основным выводом, следующим из анализа дифрактограмм, представленных на рис.2, является

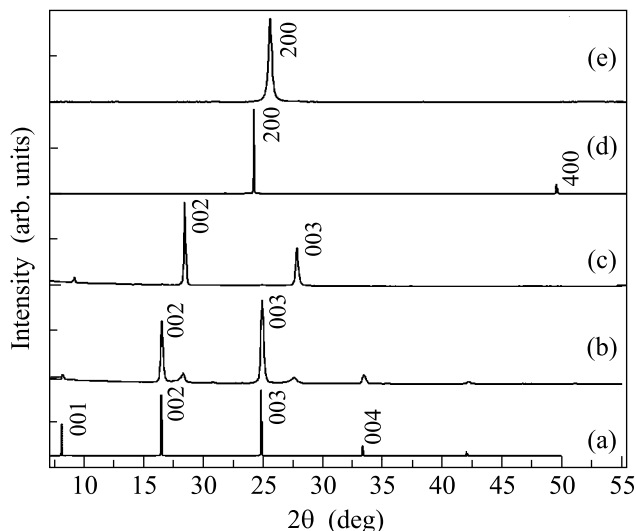


Рис.2. Рентгендифракционные спектры от монокристаллических образцов, подвергнутых гидростатической барической обработке при комнатной температуре: (а), (b), (c) – *c*-срез; (d) и (e) – *a*-срез

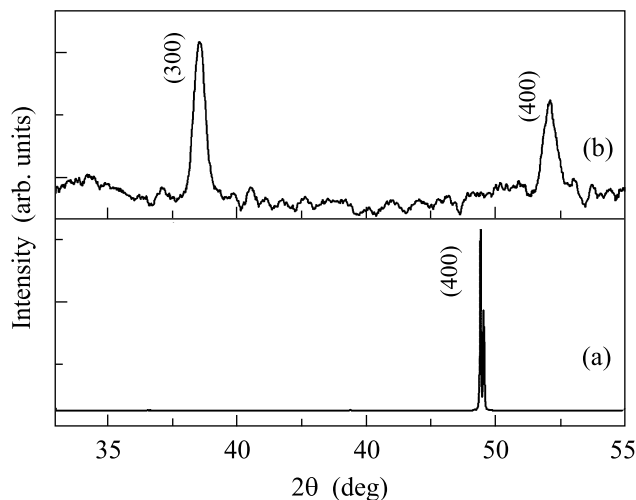


Рис.3. Участки дифракционных спектров *a*-среза в области слабых рефлексов: (а) – исходное состояние монокристалла; (b) – после обработки при 9 ГПа

утверждение, что в отличие от поликристаллических образцов, исходно монокристаллические образцы при гидростатическом давлении 9 ГПа не испытывают твердофазной аморфизации, а переходят в новую, неизвестную ранее фазу высокого давления. Кроме того, из положения дифракционных линий на дифрактограммах рис.2 следует, что в монокристаллических образцах $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ в процессе выдержки в условиях гидростатического давления ~ 9 ГПа осуществляется фазовый переход из тетрагональной β -фазы, метастабильно устойчивой при атмосферном давлении,

в новую тетрагональную фазу высокого давления с параметрами ячейки, равными $a \approx 7.025 \text{ \AA}$, $c \approx 9.702 \text{ \AA}$. Такой вывод следует из того, что после выдержки монокристаллических образцов *a*- и *c*-срезов при 9 ГПа в течение 7 суток в дифракционном эксперименте для каждого среза регистрируется только один параметр решетки – *c* на рис.2с и *a* на рис.2е, реализующийся в виде нескольких порядков отражения. Объем ячейки новой фазы высокого давления равен $V \approx 478.82 \text{ \AA}^3$, что на 18.6% меньше объема исходной тетрагональной фазы при этом же давлении ($a \approx 7.364 \text{ \AA}$, $c \approx 10.641 \text{ \AA}$, $V \approx 577.05 \text{ \AA}^3$). При суточной выдержке при давлении 9 ГПа (рис.2b) образец был двухфазным и состоял из смеси исходной β -фазы и новой тетрагональной фазы высокого давления.

Ответить на вопрос, является ли этот переход изоморфным, то есть совпадают ли пространственные группы тетрагональной фазы исходного состояния и тетрагональной фазы высокого давления, на основе вышеприведенных структурных данных не представляется возможным. Обратим лишь внимание на соотношение интенсивностей дифракционных линий (300) и (400) для исходного состояния и фазы высокого давления. Так, отражение (300) для исходной фазы на рис.3а из-за условий погасания отсутствует, в то время как отражения (300) и (400) для фазы высокого давления имеют заметную интенсивность, см.рис.3b. В то же время, на рис.3b и рис.2е видно, что сами отражения (300) и (400) для фазы высокого давления имеют значительно меньшую интенсивность по отношению к отражению (200), нежели это наблюдается для исходной фазы, см. рис.2d. Эти несоответствия в отношениях интенсивностей могут быть обусловлены как различием в пространственных группах симметрии, так и сильными локальными нарушениями структуры фазы высокого давления. Известно, что локальные деформации решетки кристалла сопровождаются, с одной стороны, нарушением законов погасания и, следовательно, проявлением запрещенных отражений, а с другой стороны – падением интенсивности дальних порядков, так как нерегулярности структуры не позволяют осуществлению многократных отражений, необходимых для наблюдения дальних порядков.

Проанализируем более детально полученное двухфазное состояние. Наличие двухфазного состояния из двух различных монокристаллических фаз в одном образце ставит вопрос об их сопряжении. Ответ на этот вопрос следует из анализа двумерных дифракционных спектров, полученных при сечении в обратном пространстве базисных отраже-

ний типа (00ℓ) для образца в двухфазном состоянии. Пример двумерного спектра для отражений $(002)_{\text{atmospheric pressure}}$ и $(002)_{\text{high pressure}}$ показан на рис.4. Из рисунка видно, что отражения исходной

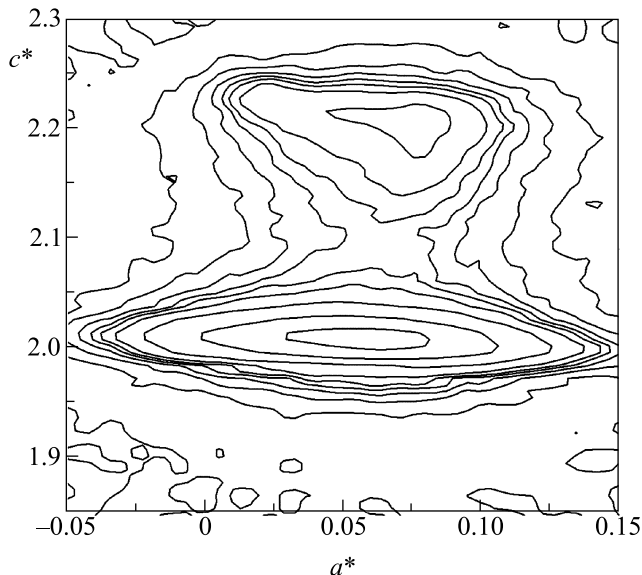


Рис.4. Двумерное сечение обратной решетки $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ вблизи узлов $(002)_{\text{atmospheric pressure}}$ и $(002)_{\text{high pressure}}$

фазы и фазы высокого давления соединены тяжем, характеризуемым несколькими изоуровнями дифрагированной интенсивности, общими для обеих фаз. Наличие тяжа, соединяющего оба рефлекса, означает, что переход из одной фазы в другую происходит за счет переходных зон, вдоль которых происходит непрерывное и плавное изменение периодов решетки из $d(002)_{\text{atmospheric pressure}}$ в $d(002)_{\text{high pressure}}$. Такой переход возможен, на наш взгляд, только при сохранении локального порядка в обеих фазах. Последнее означает, что фазовый переход из исходной тетрагональной фазы в тетрагональную фазу высокого давления является подгрупповым или, возможно, даже изоморфным. За такую интерпретацию говорит и сохранение прозрачности образцов в двухфазном состоянии. В противном случае смена локального порядка

приводила бы к случайным межфазным границам и, следовательно, к потере прозрачности.

Резюмируя, отметим основные результаты:

- рентгендифракционными исследованиями установлено, что в монокристаллических образцах $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ последовательность фазовых состояний, образующихся в результате барических обработок, существенно иная, нежели в поликристаллических образцах. В частности, в области давлений ~ 9 ГПа вместо известной аморфизации исходно поликристаллических образцов обнаружено существование новой тетрагональной фазы, отличающейся от исходной β -фазы уменьшением объема элементарной ячейки на 18.6%;

- показано, что переход из исходной β -фазы в новую тетрагональную фазу высокого давления в монокристаллических образцах осуществляется путем образования широких переходных зон, вдоль которых происходит непрерывное и плавное изменение параметров из одной решетки в другую.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта Российского фонда фундаментальных исследований # 04-02-17143, Программы РАН “Физика и механика сильно сжатого вещества и проблемы внутреннего строения Земли и планет” и Ориентированного проекта Российского фонда фундаментальных исследований # 05-02-08302 “Исследования взаимосвязи между структурой и свойствами”.

1. L. H. Brixner, J. R. Barkley, and W. Jeitschko, *Handbook and Chemistry of Rare Earths*, Eds. K. A. Gschneidner, Jr. Eyring, and L. Eyring, **Ch 30**, 1979, p. 610.
2. L. H. Brixner, *Mat. Res. Bull.* **7**, 879 (1972).
3. A. Fouskova, *J. Phys. Soc. Japan* **27**, 1699 (1969).
4. E. G. Ponyatovsky, V. V. Sinisyn, R. A. Dilanyan, and B. S. Red'kin, *JETP Lett.* **61**, 222 (1995).
5. V. Dmitriev, V. Sinisyn, R. Dilanyan et al., *J. Phys. Chem. Solids* **64**, 307 (2003).
6. A. Jayaraman, S.K. Sharma, Z. Wang et al., *J. Phys. Chem. Solids* **54**, 827 (1993).
7. А. В. Пальниченко, Е. Г. Понятовский, Б. С. Редькин, В. В. Синецын, *Письма в ЖЭТФ* **68**, 623 (1998).