

АМОРФИЗАЦИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МОЛИБДАТОВ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

Е.Г.Понятовский, В.В.Синицын, Р.А.Диланян, Б.С.Редькин

*Институт физики твердого тела РАН
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия¹⁾*

Поступила в редакцию 29 декабря 1994 г.

Найдено, что барическая обработка до давлений ~ 7 ГПа кристаллической β' -модификации соединений $Gd_2(MoO_4)_3$, $Tb_2(MoO_4)_3$, $Sm_2(MoO_4)_3$ и $TbGd(MoO_4)_3$ приводит к их аморфизации. Изучены термические интервалы стабильности и определены энтальпии кристаллизации аморфных состояний этих соединений.

При атмосферном давлении соединения $R_2(MoO_4)_3$ (где $R = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy$) образуют две термодинамически стабильные кристаллические модификации: высокотемпературную β -фазу (пр. гр. $P4_21m$) и низкотемпературную α -фазу (пр. гр. $C2/c$) [1]. При нагревании фазовый переход $\alpha - \beta$ наблюдается при $T \sim 1078 \div 1260$ К (температура перехода возрастает при уменьшении атомного номера редкой земли) и характеризуется значительным увеличением удельного объема ($\sim 25\%$) [1, 2]. Такое большое различие в удельных объемах замедляет кинетику полиморфного превращения и позволяет легко переохладить β фазу до низких температур. В области метастабильности β -фазы наблюдается переход при $418 \div 508$ К (в зависимости от атомного номера катиона R) в другую метастабильную фазу β' (пр. гр. $Pba2$). Фаза β' является сегнетоэлектрической, а сам переход $\beta - \beta'$ сопровождается малыми объемным и тепловым эффектами [1, 3].

В работе [2] Брикнер, исходя из предположения, что высокое давление должно способствовать превращению "рыхлой" метастабильной β' -фазы в более плотную стабильную α -фазу, осуществил барическую обработку $Gd_2(MoO_4)_3$ до давлений 6,5 ГПа при температурах $T \leq 670$ К. Однако воздействие давления привело не к $\beta' - \alpha$ превращению, а к аморфизации. При нагреве аморфного $Gd_2(MoO_4)_3$ наблюдался экзотермический пик в температурном интервале 816 - 863 К. Не достигнув желаемого результата, Брикнер не продолжил эти исследования, и работа [2] до сих пор оставалась единственной публикацией, посвященной твердофазной аморфизации соединения $Gd_2(MoO_4)_3$. Представлялось интересным провести исследования воздействия высокого давления на структурное состояние не только $Gd_2(MoO_4)_3$, но и ряда других изоморфных соединений семейства $R_2(MoO_4)_3$. В настоящей работе в качестве таких объектов исследования были взяты $Gd_2(MoO_4)_3$, $Tb_2(MoO_4)_3$, $Sm_2(MoO_4)_3$ и $TbGd(MoO_4)_3$. Показано, что все эти соединения аморфизируются при воздействии высокого давления. Определены интервалы устойчивости полученных аморфных модификаций и измерены величины теплот их кристаллизации.

Исследования проводили на монокристаллах и порошках указанных выше соединений редкоземельных молибдатов, имеющих исходную β' -структуру. Барическую обработку образцов осуществляли в камере высокого давления типа "тороид" при давлениях ~ 7 ГПа и комнатной температуре. Время выдержки в этих условиях варьировалось от 2 час до 3 суток. Калориметрические

¹⁾E-mail: ponyatov@issp.ac.ru

исследования выполняли на микрокалориметре DSC-7 фирмы "Perkin Elmer" в температурном интервале $300 \div 1020$ К при скорости сканирования 10 К/мин. Для рентгенодифракционных измерений использовали дифрактометр "Siemens D-500". Съемка велась при комнатной температуре на CuK_α -излучении.

На рис.1 представлены дифрактограммы соединений $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Tb}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Sm}_2(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{TbGd}(\text{MoO}_4)_3$ после указанных выше режимов барической обработки при временах выдержки от 2 до 4 часов. На всех рентгенограммах наблюдаются два широких пика, свидетельствующих об аморфизации этих соединений. Положения максимумов этих пиков совпадают (в пределах экспериментальной точности) для всех исследованных соединений и составляют $0,323 \pm 0,002$ нм для первого максимума и $0,180 \pm 0,001$ нм для второго. При аморфизации наблюдается изменение цвета образцов $\text{Tb}_2(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{TbGd}(\text{MoO}_4)_3$ с бесцветного на желтый и бледно-желтый, соответственно, тогда как у соединений $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Sm}_2(\text{MoO}_4)_3$ изменения цвета не происходит, и они остаются в аморфном состоянии, соответственно, бесцветными и желтыми.

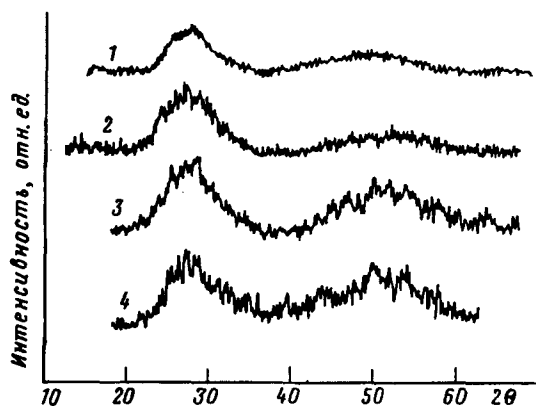


Рис.1. Дифрактограммы аморфных модификаций редкоземельных молибдатов: 1 - $\text{Sm}_2(\text{MoO}_4)_3$; 2 - $\text{Tb}_2(\text{MoO}_4)_3$; 3 - $\text{TbGd}(\text{MoO}_4)_3$; 4 - $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$

При нагреве аморфной фазы на калориметрических зависимостях наблюдается значительное тепловыделение при $T \geq 770$ К (рис.2), обусловленное кристаллизацией образцов. Значение теплот кристаллизации составляют 30,6, 28,3, 21,2 и 19,8 кДж/моль для $\text{Sm}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{TbGd}(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Tb}_2(\text{MoO}_4)_3$, соответственно. При последующих циклах нагрева (рис.3) высокотемпературный экзотермический пик на калориметрических зависимостях отсутствует, однако появляется пик, соответствующий сегнетоэлектрическому переходу $\beta' - \beta$. Если по величине известного из литературы [3] теплового эффекта $\beta' - \beta$ -перехода вычислить массу превращающейся β' -фазы, то она составит $\sim 50 - 60\%$ от массы образца, заложенного в калориметр, что указывает на многофазность образца после перехода из аморфного состояния в кристаллическое. Действительно, на рентгенограммах исходно аморфных $\text{R}_2(\text{MoO}_4)_3$ образцов после их первого нагрева до температур ~ 870 К идентифицируются линии, относящиеся к α - и β' -фазам, а также дополнительные линии, которые могут быть приписаны их оксидам R_2O_3 и MoO_3 . Отметим, что нагрев производился до температур, меньших, чем температура полиморфного превращения $\alpha - \beta$. Следовательно, β -фаза образовалась из аморфного состояния в области ее метастабильности.

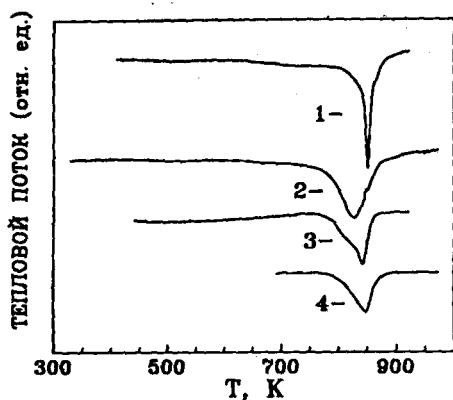


Рис.2

Рис.2. Калориметрические зависимости процесса кристаллизации; 1 - $\text{Sm}_2(\text{MoO}_4)_3$; 2 - $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$; 3 - $\text{Tb}_2(\text{MoO}_4)_3$; 4 - $\text{TbGd}(\text{MoO}_4)_3$

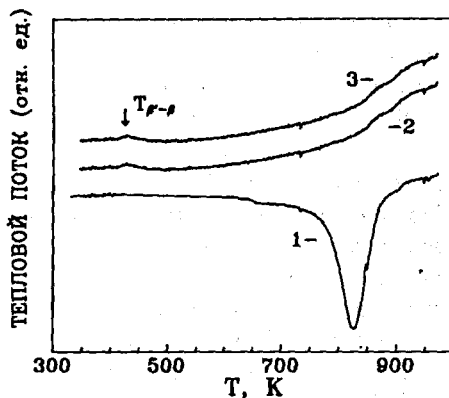


Рис.3

Рис.3. Калориметрические зависимости трех последовательных нагревов аморфного $\text{Gd}_{52}(\text{MoO}_4)_3$: 1 - первый нагрев; 2 - второй нагрев; 3 - третий нагрев. $T_{\beta'-\beta}$ - температура сегнетоэлектрического перехода

После выдержки образцов под давлением ~ 7 ГПа более 1 суток, на их дифрактограммах помимо широких максимумов появляются рефлексы от кристаллических фаз. Хотя полная идентификация этих линий затруднена из-за их значительного уширения, тем не менее среди наиболее интенсивных можно установить рефлексы от плотной α -фазы, а также от окислов редкой земли и молибдена.

Почти все вещества, переходящие в аморфное состояние при повышении давления (например C , SiO_2 [4-6]), при понижении давления (например Ge , Si , GaSb [7-9]), а также как при повышении, так и при понижении давления (например H_2O [10-12]) обладают одной общей особенностью - наличием по крайней мере двух кристаллических модификаций, сильно различающихся по удельному объему. Линии плавления менее плотной фазы имеют вид кривых с максимумом или отрицательным наклоном к оси давлений, а кривые плавления более плотной фазы имеют положительный наклон.

В соответствии с такой топологией фазовых $P-T$ -диаграмм процесс аморфизации обычно связывают с потерей устойчивости кристалла к дальнейшему порядку при пересечении экстраполированной в метастабильную область кривой плавления [13]. Если точка пересечения кривой плавления расположена ниже температуры стеклования (T_g) этого материала, а кинетика полиморфного превращения заторможена, происходит аморфизация образца. Процесс твердофазной аморфизации, осуществляемый таким образом, может рассматриваться как "плавление" кристаллической фазы ниже T_g , сопровождающееся потерей дальнего порядка при сохранении химического состава исходной кристаллической фазы.

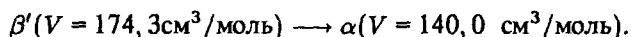
Однако возможны и другие причины твердофазной аморфизации веществ под давлением, например деструкция химического соединения. Если соединение становится термодинамически неустойчивым по отношению к своему исходному химическому составу при воздействии давления, то может суще-

ствовать температурный интервал, в котором кристаллизация продуктов такого распада заторможена, тогда процесс деструкции останавливается на первоначальной стадии, приводя к потере и дальнего, и ближнего порядков. Подобное явление, по-видимому, имеет место в Nb_2O_5 [14]. Термодинамическим стимулом такого процесса аморфизации будет член $\Delta P \Delta V$ в потенциале Гиббса, где ΔP – превышение давления над равновесным значением для данного соединения, а ΔV – разность удельных объемов этого соединения и его конечных продуктов деструкции.

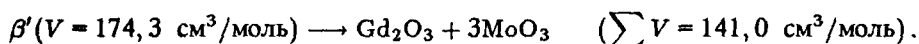
Если в описанных выше случаях переход в аморфное состояние интерпретировать как "конгруэнтное плавление" вещества ниже T_g , то аморфное состояние, получаемое на первой стадии деструкции логично отождествлять с переохлажденной жидкостью, соответствующей взаимному раствору конечных продуктов реакции химического распада, а сам процесс аморфизации интерпретировать как "инконгруэнтное плавление". Основное различие между этими двумя процессами аморфизации можно установить путем дальнейшего перевода аморфной модификации, являющейся промежуточным метастабильным состоянием вещества, в конечное кристаллическое состояние, плавно варьируя либо давление, либо время выдержки, либо температуру. В первом случае система должна перейти в однофазное кристаллическое состояние, во втором случае – в состояние из кристаллических продуктов распада.

В случае соединений семейства $R_2(MoO_4)_3$ как полиморфное превращение $\beta' - \alpha$, так и деструкция исходного соединения на окислы в первом приближении (без учета сжимаемости) сопровождаются практически одинаковым уменьшением объема.

1) Полиморфное превращение:



2) Деструкция:



Таким образом, в рассматриваемых соединениях конкурируют оба возможных механизма твердофазной аморфизации:

а) потеря дальнего порядка в результате "плавления" потерявшей устойчивость β' -фазы;

б) изменение ближнего химического порядка, существующего в исходном кристаллическом соединении на первой стадии деструкции и, как следствие этого, потеря и дальнего атомного порядка.

Поэтому вопрос о механизме аморфизации $R_2(MoO_4)_3$ является не столь очевидным, но некоторые предварительные выводы на основании полученных в данной работе результатов могут быть сделаны.

К настоящему времени высокотемпературная часть фазовой $P-T$ -диаграммы редкоземельных молибдатов не изучена и вид кривых плавления α - и β -модификаций не известен. При этом с одной стороны, вероятность того, что температура плавления β -фазы может снизиться на ~ 1100 К под действием давления 6–7 ГПа невелика, тем более что начальные стадии аморфизации молибдатов нами наблюдались уже при давлениях $\simeq 2 \div 3$ ГПа. С другой стороны, в работе [15] методом дифференциально-термического анализа

исследовался синтез $R_2(MoO_4)_3$ из смесей R_2O_3 и MoO_3 . Для $R=Sm$ авторы [15] наблюдали значительное тепловыделение при температурах $\sim 823 \div 893$ К, что хорошо коррелирует с температурным интервалом кристаллизации аморфного $Sm_2(MoO_4)_3$ (рис.2). Учитывая также, что при увеличении времени барической обработки на рентгенограммах появляются рефлексы от окислов R_2O_3 и MoO_3 , можно предположить, что при температурах в районе комнатной наиболее вероятным механизмом аморфизации является деструкция. Однако только дальнейшие детальные исследования процесса аморфизации и физических свойств полученных аморфных состояний, а также изучение фазовой $P - T$ -диаграммы в области плавления позволят надежно ответить на вопрос о физической причине неустойчивости β' -фазы этих соединений по отношению к потере дальнего порядка.

Работа финансировалась Российским фондом фундаментальных исследований (проекты 93-02-03661 и 93-02-03271). Авторы благодарят А.Ф.Гурова за помощь в проведении некоторых калориметрических измерений и В.К.Пономарева за полезные замечания при обсуждении результатов

-
1. L.H.Brixner, J.R.Barkley, and W.Jeitschko, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, ed. K.A.Gschneidner, Jr. Eyring and L.Eyring, Ch. 30, 610 (1979).
 2. L.H.Brixner, Mat. Res. Bull. 7, 879 (1972).
 3. A.Fouskova, J. Phys. Soc. Japan 27, 1699 (1969).
 4. А.Ф.Гончаров, ЖЭТФ 98, 1824 (1990).
 5. R.J.Hemley, A.P.Jephcoat, H.K.Mao et.al., Nature 334, 52 (1988).
 6. R.M.Hazen, L.W.Finger, R.J.Hemley, and H.K.Mao, Solid State Commun. 72, 507 (1989).
 7. D.R.Clarke, M.C.Kroll, P.D.Kirchner et. al., Phys. Rev. Lett. 60, 2156 (1988).
 8. В.В.Бражкин, А.Г.Ляпин, С.В.Попова, Р.Н.Волошин, Письма в ЖЭТФ 56, 156 (1992).
 9. В.Ф.Дегтярева, И.Т.Белаш, Е.Г.Понятовский, В.И.Ращупкин, ФТТ 32, 1429 (1990).
 10. O.Mishima, L.D.Calvert, and E.Whalley, Nature 310, 393 (1984).
 11. D.D.Klug, Y.P.Handa, J.S.Tse, and E.Whalley, Chem. Phys. 90, 2390 (1989).
 12. V.V.Sinitsyn and A.I.Kolesnikov, High Pressure Research 9-10, 225 (1991).
 13. E.G.Ponyatovsky and O.I.Barkalov, Mater. Sci. Reports 8, 147 (1992).
 14. G.C.Serghiou, R.P.Winters, and W.S.Hammack, Phys. Rev. Lett. 68, 3311 (1992).
 15. Е.Я.Роде, Г.В.Лысанова, В.Г.Кузнецов, Л.З.Гохман, Ж. Неорг. Химии. XIII, 1295 (1968).