

Структурные изменения, критические и некритические параметры при фазовом переходе в оксифториде $(\text{NH}_4)_2\text{KWO}_3\text{F}_3$

© М.С. Молокеев¹, С.В. Мисюль²

¹ Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН,
Красноярск, Россия

² Сибирский федеральный университет,
Красноярск, Россия

E-mail: msmolokeev@mail.ru

(Поступила в Редакцию 13 января 2011 г.)

По данным рентгеновского исследования порошкового образца определены структуры двух фаз кристалла $(\text{NH}_4)_2\text{KWO}_3\text{F}_3$. Уточнение профилейных и структурных параметров проводилось по методике, реализованной в программе DDM. Обсуждение полученных результатов ведется с привлечением теоретико-группового анализа полного конденсата параметров порядка, учитывающего критические и некритические упорядочения атомов и позволяющего интерпретировать полученные экспериментальные данные. Установлено, что преобразование симметрии в кристалле можно схематически представить в виде $Fm\bar{3}m \xrightarrow[(\eta, 0, 0, 0, 0, 0)]{10-10(X_5^-)} Pmmn$, при этом происходит упорядочение полиэдров WO_3F_3 и смещение ионов NH_4 и К.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ для поддержки ведущих научных школ РФ (НШ-4645.2010.2).

1. Введение

Основными структурными элементами в соединениях с общей формулой $A_2BMO_xF_{6-x}$ ($A, B = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$; $M = \text{Ti}, \text{Mo}, \text{W}$; $x = 1, 2, 3$) являются нецентросимметричные оксифторидные анионы $\text{MO}_x\text{F}_{6-x}$, которые при определенных условиях позволяют создавать полярные структуры с сегнетоэлектрическими свойствами [1]. Однако большинство фторкислородных соединений кристаллизуется в неполярной фазе кубической эльпасолитоподобной структуры с гранецентрированной решеткой (пространственная группа $Fm\bar{3}m$, $Z = 4$) [1,2], что, скорее всего, указывает на фторкислородный беспорядок в анионах $\text{MO}_x\text{F}_{6-x}$. С понижением температуры большинство оксифторидов испытывает фазовые переходы сегнетоэластической и сегнетоэлектрической природы, связанные с процессами упорядочения и малыми смещениями атомов [1,2].

Калориметрические исследования, проведенные в работе [3] на кристалле $(\text{NH}_4)_2\text{KWO}_3\text{F}_3$, показали наличие одного структурного превращения второго рода при температуре $T_0 = 235.4 \pm 0.1$ К с изменением энтропии $\Delta S_0 = R \ln(1.76)$. Рентгенодифракционными методами в работах [3,4] было показано, что при температурах выше $T_0 = 235.4$ К кристалл $(\text{NH}_4)_2\text{KWO}_3\text{F}_3$ находится в кубической фазе G_0 (пространственная группа $Fm\bar{3}m$, $Z = 4$), а ниже этой температуры — в моноклинной фазе G_1 с пространственной группой $P2_1/n$, $Z = 2$. По уточненным в работе [4] структурам кубической и моноклинной фаз $(\text{NH}_4)_2\text{KWO}_3\text{F}_3$ делался вывод, что фазовый переход, скорее всего, связан со смещением атомов, а не с упорядочением тетраэдрических NH_4 или октаэдрических WO_3F_3 групп.

Однако теоретико-групповой анализ структурных фазовых переходов из кубической фазы с пространственной группой $Fm\bar{3}m$ [5] показывает, что предложенное в работе [4] преобразование симметрии $Fm\bar{3}m \rightarrow P2_1/n$ не может происходить как фазовый переход второго рода, что не согласуется с данными [3]. Таким образом, можно предположить, что симметрия и модель структуры искаженной фазы G_1 требуют корректировки и более тщательных структурных исследований оксифторида $(\text{NH}_4)_2\text{KWO}_3\text{F}_3$. Кроме того, изменения энтропии и все предыдущие работы не дают определенного ответа на вопрос о том, с какими атомами или группами атомов, их смещениями или упорядочением связан фазовый переход.

Для уточнения механизма происходящего превращения в кристалле $(\text{NH}_4)_2\text{KWO}_3\text{F}_3$ и устранения возникших расхождений нами проведены более тщательные температурные порошковые рентгенодифракционные исследования структурных характеристик и их изменений в ходе фазового перехода.

2. Экспериментальные результаты

Синтез исследуемого соединения $(\text{NH}_4)_2\text{KWO}_3\text{F}_3$, подробно описанный в [3,4], осуществляется в соответствии с реакцией $\text{K}[\text{WO}_2\text{F}_3] \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{NH}_4\text{OH} \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{KWO}_3\text{F}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Рентгенограммы от поликристаллического образца $(\text{NH}_4)_2\text{KWO}_3\text{F}_3$ были получены с использованием температурной камеры ТТК450 Anton Paar, установленной на рентгеновском дифрактометре D8-ADVANCE (CuK_α -излучение, $\theta-2\theta$ -сканирование, линейный детек-

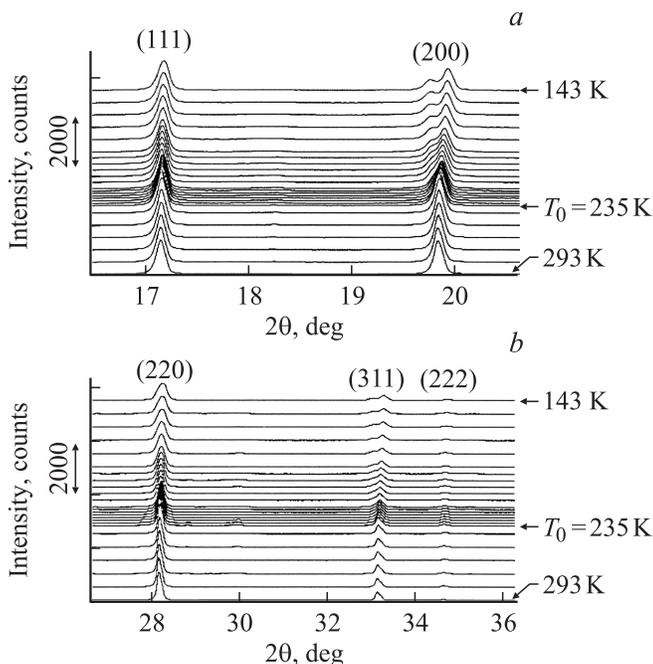


Рис. 1. Фрагменты рентгенограмм с рефлексами (1 1 1) и (2 0 0) (a); (2 2 0), (3 1 1) и (2 2 2) (b) при различных температурах.

тор VANTEC). В качестве хладагента применялся жидкий азот. Шаг сканирования по углу 2θ равен 0.016° , экспозиция составляла 0.3 s в каждой точке. Эксперименты были проведены в температурном интервале от 293 до 143 K с переменным шагом от 2 до 10 K в зависимости от близости измерения к температуре фазового перехода, что позволило установить закономерности в изменении структурных характеристик кристалла при фазовом переходе. Для более надежного уточнения структур исходной и искаженной фаз в двух температурных точках (298 и 133 K), расположенных достаточно далеко от температуры фазового перехода, экспозиция была увеличена до 3 s на каждом экспериментальном шаге.

Применяя метод гомологии [6] для рассмотрения расщепления рентгеновских рефлексов исходной кубической фазы при понижении температуры (рис. 1, a, b), можно утверждать, что симметрия искаженной фазы является либо ромбической, либо моноклинной, либо триклинной.

Для обнаружения сверхструктурных рефлексов был проведен дополнительный рентгенодифракционный эксперимент. К сожалению, исследуемый образец обладал большим количеством слабых примесных пиков вплоть до $2\theta = 50^\circ$. При охлаждении образца небольшое содержание паров воды в камере или образце дало еще несколько очень слабых рефлексов ото льда. Все это мешало обсуждению сверхструктурных рефлексов, принадлежащих $(\text{NH}_4)_2\text{KWO}_3\text{F}_3$. Однако в области углов $2\theta \sim 59.4^\circ$, свободной от примесных и фазы льда ре-

флексов, удалось обнаружить появление сверхструктурного рефлекса (1 4 4) (индексы приведены по отношению к параметрам кубической ячейки). Эта область была дополнительно тщательно просканирована. Температура образца менялась от 263 до 133 K. Экспозиция при каждой новой температуре была увеличена до 10 min (рис. 2), что позволило определить температурное поведение интегральной интенсивности сверхструктурного рефлекса (1 4 4) (рис. 3). Для этой цели использовалась программа EVA, являющаяся частью комплекса программ DIFFRAC-PLUS, поставляемых фирмой Bruker. Линейный рост интегральной интенсивности рефлекса (1 4 4) с понижением температуры начиная с $T_0 = 235$ K свидетельствует о том, что основной вклад в его интенсивность вносят критические параметры порядка. Факт существования рефлекса (1 4 4) указывает на изменение объема элементарной ячейки кристалла при фазовом переходе. Итак, расщепления рефлексов и наличие сверхструктурных рефлексов на рентгенограммах позволяют предположить, что искаженная фаза кристалла $(\text{NH}_4)_2\text{KWO}_3\text{F}_3$ либо ромбическая, либо моноклинная, либо триклинная с наиболее вероятным

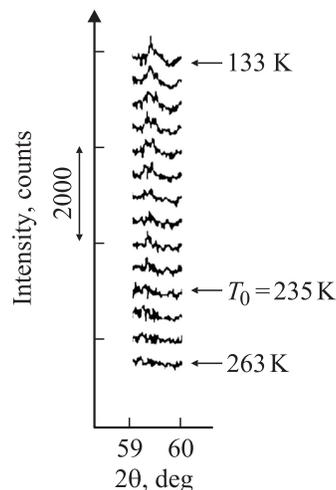


Рис. 2. Фрагмент рентгенограммы в области сверхструктурного рефлекса (1 4 4) при изменении температуры.

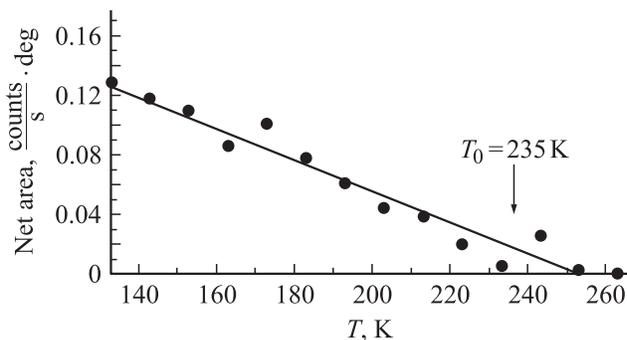


Рис. 3. Температурная зависимость интегральной интенсивности сверхструктурного рефлекса (1 4 4).

Таблица 1. Возможные варианты пространственных групп и ячеек (с увеличением объема примитивной ячейки в 2 раза) искаженной фазы $(\text{NH}_4)_2\text{KWO}_3\text{F}_3$, каждый из которых соответствует одному из активных неприводимых представлений, удовлетворяющих критериям фазового перехода второго рода

| Критическое неприводимое представление | Критический параметр порядка | Пространственная группа искаженной фазы | Базисные векторы* |
|--|--------------------------------|---|---|
| $L_3^+(9-5)$ | $(\eta, \eta, 0, 0, 0, 0, 0)$ | $C2/m$ | $(1/2, 1/2, -1)$ $(-1/2, 1/2, 0)$ $(1/2, 1/2, 1)$ |
| $L_3^+(9-5)$ | $(\eta, -\eta, 0, 0, 0, 0, 0)$ | $C2/c$ | $(1/2, 1/2, -1)$ $(-1/2, 1/2, 0)$ $(1/2, 1/2, 1)$ |
| $L_3^-(9-6)$ | $(\eta, \eta, 0, 0, 0, 0, 0)$ | $C2/m$ | $(1/2, 1/2, -1)$ $(-1/2, 1/2, 0)$ $(1/2, 1/2, 1)$ |
| $L_3^-(9-6)$ | $(\eta, -\eta, 0, 0, 0, 0, 0)$ | $C2/c$ | $(1/2, 1/2, -1)$ $(-1/2, 1/2, 0)$ $(1/2, 1/2, 1)$ |
| $X_5^-(10-10)$ | $(\eta, 0, 0, 0, 0, 0)$ | $Pm\bar{m}n$ | $(1/2, 0, 1/2)$ $(0, 1, 0)$ $(-1/2, 0, 1/2)$ |
| $X_5^-(10-10)$ | $(\eta, \eta, 0, 0, 0, 0)$ | $Cmcm$ | $(0, 0, 1)$ $(1, 0, 0)$ $(0, 1, 0)$ |

* Базисные векторы приведены в параметрах кубической ячейки.

изменением объема примитивной ячейки в 2 раза по отношению к ячейке кубической фазы.

Дальнейшее рассмотрение экспериментальных данных проведем, опираясь на работы по теоретико-групповому анализу структурных фазовых переходов в кристаллах с пространственной группой $Fm\bar{3}m$ [5] и комплекс программ ISOTROPY [7] и ISODISPLACE [8]. Используя [5,7], мы получили все возможные пространственные группы искаженной фазы, принадлежащие ромбической и моноклинной сингонии, с увеличением объема примитивной ячейки в 2 раза (табл. 1), переходы в которые возможны как фазовые переходы второго рода. Отметим, что сразу пришлось отбросить триклинные группы, так как переход в них может осуществляться только как фазовый переход первого рода. Итак, с учетом приведенных ограничений на симметрию искаженной фазы получены шесть возможных вариантов симметрии. Четыре из них это моноклинные ячейки. Однако ни одна из этих моноклинных ячеек не дает наблюдаемый сверхструктурный рефлекс $(1\ 4\ 4)$ в области 59.4° . Остаются две ромбические ячейки (табл. 1), дающие сверхструктурный рефлекс в этом месте на рентгенограмме.

Они отличаются друг от друга расположением своих осей относительно осей кубической ячейки неискаженной фазы G_0 . Ромбическая $Pm\bar{m}n$ имеет две свои оси вдоль диагоналей граней кубической ячейки, а у ромбической $Cmcm$ все три оси направлены вдоль бывших осей четвертого порядка кубической ячейки. Следуя

методу гомологии [6], можно показать, что расщепления основных рефлексов на рентгенограммах этих двух ячеек различны. Так, рефлекс типа $(h\ h\ h)$ кубической ячейки в ромбической $Pm\bar{m}n$ должен расщепиться на два рефлекса, а в $Cmcm$ должен остаться нерасщепленным. При этом рефлекс типа $(h\ 0\ 0)$ в $Pm\bar{m}n$ расщепляется на два, а в $Cmcm$ на три рефлекса. В нашем случае рефлексы $(h\ h\ h)$ (рис. 1,а) немного уширяются, а рефлексы типа $(h\ 0\ 0)$ достаточно хорошо описываются всего двумя рефлексами при полнопрофильном уточнении, что с высокой степенью достоверности указывает на ячейку $Pm\bar{m}n$.

Итак, из всех вариантов только вариант ромбической группы $Pm\bar{m}n$ искаженной фазы G_1 удовлетворяет требованию перехода второго рода, наличию сверхструктуры в определенных местах и расщеплению основных рефлексов. Таким образом, можно утверждать, что симметрия искаженной фазы кристалла $(\text{NH}_4)_2\text{KWO}_3\text{F}_3$, определенная в работе [4] как $P2_1/n$, скорее ошибочная.

Из табл. 1 видно, что изменение симметрии при переходе $Fm\bar{3}m \rightarrow Pm\bar{m}n$ связано с появлением феноменологического параметра порядка, который преобразуется по неприводимому представлению $X_5^-(10-10)$ группы $Fm\bar{3}m$ с волновым вектором границы зоны Бриллюэна (точка X , $\mathbf{k}_{10} = 1/2(\mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)$). Все обозначения, касающиеся неприводимых представлений и точек зоны Бриллюэна, приводятся в соответствии со справочником [9]. Такие параметры порядка, которые задают симметрию искаженной фазы, а также связанные

Таблица 2. Параметры сбора данных и уточнения структуры $(\text{NH}_4)_2\text{KWO}_3\text{F}_3$

| Параметр | $T = 298 \text{ K}$ | $T = 133 \text{ K}$ |
|----------------------------------|---------------------|------------------------------|
| Пространственная группа | $Fm\bar{3}m$ | $Pmnn$ |
| $a_i, \text{Å}$ | $a_0, 8.96124(9)$ | $1/2(a_0 + c_0), 6.3036(3)$ |
| $b_i, \text{Å}$ | $b_0, 0.96124(9)$ | $b_0, 8.9891(3)$ |
| $c_i, \text{Å}$ | $c_0, 8.96124(9)$ | $1/2(-a_0 + c_0), 6.2976(4)$ |
| $V, \text{Å}^3$ | 719.62(1) | 356.85(3) |
| Z | 4 | 1 |
| Интервал углов $2\theta, ^\circ$ | 5–110 | 5–110 |
| Число рефлексов | 39 | 271 |
| Число параметров уточнения | 8 | 22 |
| $R_B, \%$ | 3.36 | 5.79 |
| $R_{\text{DDM}}, \%$ | 12.07 | 14.84 |
| Параметр порядка, η | (0, 0, 0, 0, 0, 0) | ($\eta, 0, 0, 0, 0, 0$) |

Примечание. R_B — брэгговский интегральный фактор недоверности, R_{DDM} — профильный фактор недоверности, определяемый программой DDM [12].

Таблица 3. Координаты, изотропные тепловые параметры (B_{iso}) и заселенности позиций (p) атомов структуры $(\text{NH}_4)_2\text{KWO}_3\text{F}_3$

| Атом | p | X | Y | Z | $B_{\text{iso}}, \text{Å}^2$ |
|---------------------------------|----------|-----------|-----------|-----------|---|
| $T = 298 \text{ K}, Fm\bar{3}m$ | | | | | |
| W | 1.0 | 0 | 0 | 0 | 1.82(4) |
| K | 1.0 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1.3(1) |
| N | 0.925(7) | 1/4 | 1/4 | 1/4 | 2.8(1) |
| H | 0.925(7) | 0.192 | 0.192 | 0.192 | 4 |
| K' | 0.075(7) | 1/4 | 1/4 | 1/4 | 2.8(1) |
| F | 0.5 | 0.2098(7) | 0 | 0 | $U_{11} = U_{22} = 0.025(1)$ $U_{33} = 0.005$ $B_{\text{iso equiv}} = 5.78$ |
| O | 0.5 | 0.2098(7) | 0 | 0 | $U_{11} = U_{22} = 0.025(1)$ $U_{33} = 0.005$ $B_{\text{iso equiv}} = 5.78$ |
| $T = 133 \text{ K}, Pmnn$ | | | | | |
| W | 1.0 | 3/4 | 3/4 | 0.7520(6) | 1.16(4) |
| K | 1.0 | 3/4 | 1/4 | 0.743(2) | 0.4(1) |
| N | 0.86(2) | 1/4 | -0.006(9) | 0.758(4) | 2.5(6) |
| H1 | 0.86(2) | 0.146 | 0.939(9) | 0.760(4) | 4.0 |
| H2 | 0.86(2) | 1/4 | 0.043(9) | 0.639(4) | 4.0 |
| H3 | 0.86(2) | 1/4 | 0.043(9) | 0.864(4) | 4.0 |
| K' | 0.14(2) | 1/4 | -0.006(9) | 0.758(4) | 2.5(6) |
| F1 | 1.0 | -0.046(6) | 3/4 | 0.514(4) | 7.7(9) |
| O1 | 1.0 | 0.501(5) | 1/4 | 0.103(4) | 1.4(6) |
| O2 | 0.5 | 3/4 | -0.044(2) | 0.823(6) | 1.5 |
| F2 | 0.5 | 3/4 | -0.044(2) | 0.823(6) | 1.5 |

с ним структурные искажения, смещения атомов и их упорядочения, следуя [10], назовем критическими.

Модель структуры искаженной фазы G_1 определялась как при помощи традиционного метода функции Паттерсона, так и при помощи симметричного анализа структуры исходной фазы G_0 [11], который включает анализ механического и перестановочного представлений и позволяет предположить возможные смещения и упорядочения ионов в искаженной фазе, когда известны критический параметр порядка и критическое неприводимое представление.

Величины критических смещений и вероятностей для атомов занимать то или иное положение в ячейке определяются при уточнении кристаллической структуры. Такая возможность реализована в программе TOPAS 4 фирмы BRUKER-AXS [11].

Как уже отмечалось, координаты атомов, заселенности их позиций и тепловые параметры уточнялись по экспериментам, проведенным при температурах 298 и 133 К, т. е. в кубической и ромбической фазах. Процесс уточнения проводился по новой, не имеющей пока

широкого распространения методике, реализованной в программе DDM [12]. Параллельно в ходе подгонки профилей рентгенограмм, полученных при других температурах, определены температурные зависимости параметров приведенной кубической ячейки (рис. 4). Для описания формы пиков была выбрана функция Пирсона VII.

В высокотемпературной кубической фазе G_0 при 298 К кристалл $(\text{NH}_4)_2\text{KWO}_3\text{F}_3$ имеет структуру эльпасолита [4]. Уточнение структуры по данным работы [4] дало удовлетворительные R -факторы, однако тепловой параметр атома N имел очень маленькое значение $\sim 0.07 \text{ \AA}^2$. Ранее в [4] упоминалось про нестабильность уточнения теплового параметра этого атома. Тогда в работе [4] тепловой параметр этого атома в процессе уточнения был фиксирован. В настоящей работе с увеличенной на порядки экспозицией эффект должен был бы пропасть. Однако он остался. Поэтому сделано предположение о незначительной нестехиометрии состава кристалла. Наиболее вероятно, что в положение, занимаемое атомом азота, входит небольшое количество калия. Заселенность позиции, занимаемой этими атомами, уточнялась таким образом, чтобы ее суммарное значение оставалось равным, чтобы ее суммарное значение оставалось равным единице. В результате таких преобразований тепловой параметр атомов N и K принял нормальное значение. При этом в позиции атома N оказалось около 8% атомов K. Таким образом, истинный состав соединения должен быть записан в виде $[(\text{NH}_4)_{0.925(7)}\text{K}_{0.075(7)}]_2\text{KWO}_3\text{F}_3$. Окончательные результаты уточнения структуры кубической фазы G_0 представлены в табл. 2, 3. Основные длины связей приведены в табл. 4.

При уточнении ромбической G_1 при 133 К аналогично кубической фазе в позицию, занимаемую атомом N, был помещен также атом K. Уточнение структуры привело почти в 2 раза большему процентному содержанию атомов K в этой позиции ($\sim 14\%$), но это различие концентраций укладывается в четыре стандартных отклонения. Координаты атомов водорода иона аммония были получены теоретически при помощи программы

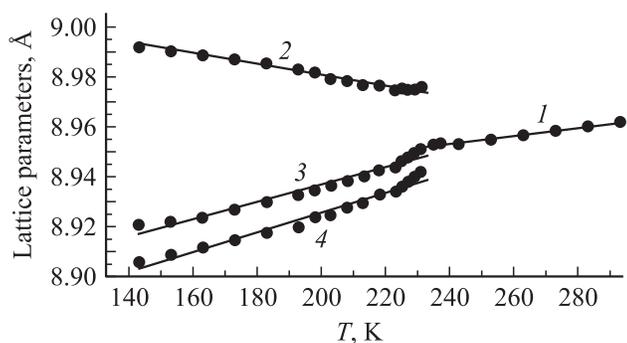


Рис. 4. Температурное поведение параметров ячейки кубической фазы G_0 (1 — a_0) и ромбической фазы G_1 (2 — b_1 , 3 — $a_1\sqrt{2}$, 4 — $c_1\sqrt{2}$) соединения $(\text{NH}_4)_2\text{KWO}_3\text{F}_3$.

Таблица 4. Характерные длины связей в структуре $(\text{NH}_4)_2\text{KWO}_3\text{F}_3$

| $T = 298 \text{ K}$ | | $T = 133 \text{ K}$ | |
|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| Связь | Длина, \AA | Связь | Длина, \AA |
| W–F(O) | 1.880(6) | W–F1 | 1.97(3) |
| | | W–O1 | 1.83(3) |
| | | W–F2(O2) | 1.90(2) |
| K–F(O) | 2.601(6) | K–F1 | 2.47(3) |
| | | K–O1 | 2.76(2) |
| | | K–F2(O2) | 2.69(2) |
| N(K')–F(O) | 3.189(4) | N(K')–F1 | 3.14(3) |
| | | N(K')–O1 | 2.84(3) |
| | | N(K')–F2(O2) | 3.196(7) |
| N–H | 0.90 | N–H1 | 0.82(2) |
| | | N–H2 | 0.87(4) |
| | | N–H3 | 0.80(4) |

ISODISPLACE [8] и уточнялись вместе со всеми другими координатами атомов. Тепловые параметры атомов водорода и F2(O2) были фиксированы с целью уменьшения числа уточняемых параметров. Уточнение этой модели проходило стабильно и дало низкий R -фактор недостоверности (табл. 2, 3). Основные длины связей приведены в табл. 4.

3. Обсуждение результатов

Для понимания механизма фазовых переходов и выделения ведущих (критических) атомов смоделируем упорядочение октаэдра WO_3F_3 , симметрия которого, согласно данным работ [13,14], является $3m\bar{m}(C_{3v})$. Для этого поступим так же, как и в работе [15]. Так как расстояния $d(\text{W–O})$ и $d(\text{W–F})$ различаются, октаэдр WO_3F_3 представим в виде вектора, который направлен от центра треугольника, построенного на атомах F, к центру треугольника, построенного на атомах O. В кубической ячейке октаэдр WO_3F_3 ориентирован так, что данный вектор имеет координаты (x, x, x) , т.е. находится в положении $32f$ кубической гранецентрированной ячейки. Заменив октаэдр вектором, легко получить число различных ориентаций WO_3F_3 в кубической фазе. Так как позиция (x, x, x) в кубической фазе имеет кратность 32, число ориентаций WO_3F_3 в конкретном узле равно $N_0 = 32/Z = 32/4 = 8$, где $Z = 4$ — число формульных единиц в кубической гранецентрированной ячейке. Итак, в кубической фазе существует восемь различных ориентаций октаэдра WO_3F_3 или вектора, заменяющего октаэдр WO_3F_3 .

Используя теоретико-групповой анализ перестановочного представления, легко установить, как изменяются заселенности этих восьми позиций при изменении симметрии $Fm\bar{3}m \rightarrow Pmmn$, а следовательно, установить,

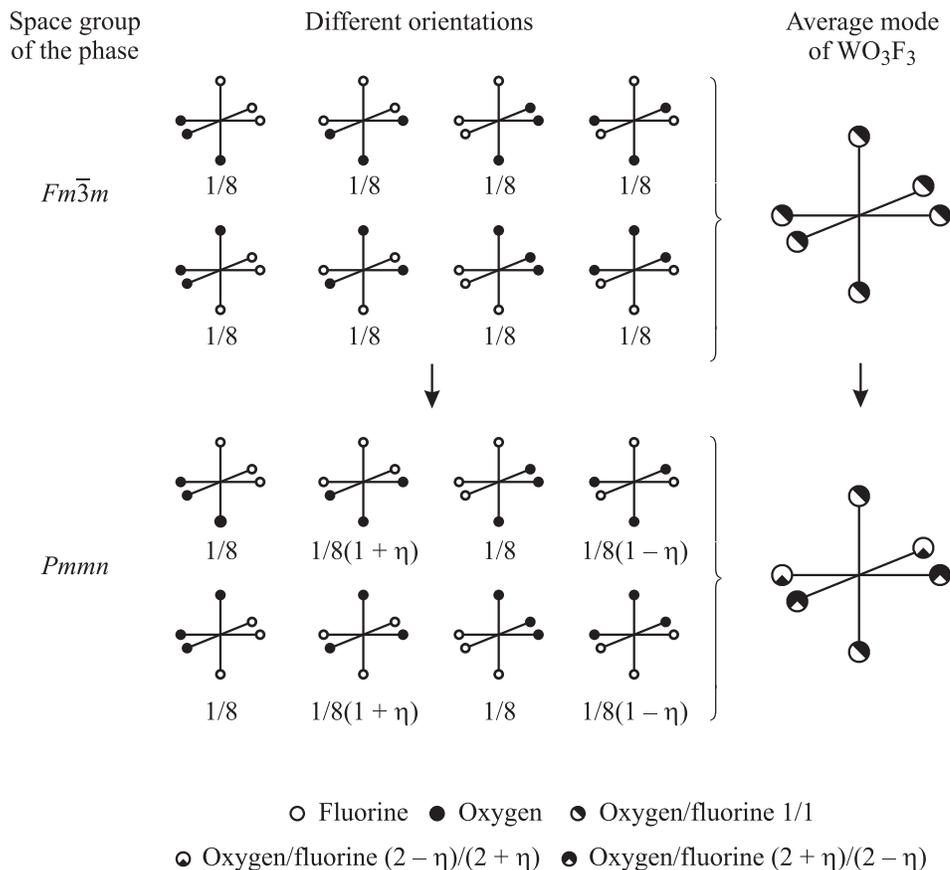


Рис. 5. Модель упорядочения WO_3F_3 в конфигурации C_{3v} . Числа под конкретной ориентацией полиэдра показывают вероятность ее существования, η — критический параметр порядка, преобразующегося по представлению X_5^- .

какие ориентации октаэдра являются энергетически выгодными после фазового перехода, если известен критический параметр порядка.

Для этих целей наиболее удобно пользоваться комплексом программ ISODISPLACE [8], так как он визуализирует полученный результат. Как уже отмечалось выше, изменение симметрии при фазовом переходе в $(NH_4)_2KWO_3F_3$ вызвано критическим шести-компонентным параметром порядка, преобразующегося по представлению $X_5^-(10-10)$. При фазовом переходе $Fm\bar{3}m \rightarrow Pm\bar{3}n$ только одна из шести компонент параметра порядка имеет ненулевое значение: $(\eta, 0, 0, 0, 0, 0)$ (табл. 2). Анализ структуры ромбической фазы G_1 показал, что несколько атомов О и F упорядочиваются при фазовом переходе. Именно эти перечисленные упорядочения атомов являются критическими и преобразуются по представлению $X_5^-(10-10)$ с параметром порядка $(\eta, 0, 0, 0, 0, 0)$. Отсюда легко установить, какие ориентации октаэдра WO_3F_3 реализуются с большей вероятностью после этого фазового перехода. Такая модель упорядочения WO_3F_3 представлена на рис. 5. Видно, что после фазового перехода реализуется несколько состояний с различными вероятностями. Для подобных случаев разработана теория фазовых переходов типа

порядок—беспорядок, в которых элементы структуры движутся в многомимимумных потенциалах [16–18]. В нашем случае ей можно пользоваться при подсчете, например, изменения энтропии фазового перехода.

Искажение структуры исходной фазы в ряде случаев невозможно описать только критическими параметрами порядка. В искаженной (дисимметричной) фазе могут осуществляться смещения или упорядочения атомов, совместимые с симметрией этой фазы, которые задаются некритическими (вторичными) параметрами порядка и неприводимым представлением. Вся совокупность параметров порядка, критических и некритических, возникающих в ходе фазового перехода, образует полный конденсат параметров порядка [10]. Некритические искажения носят вторичный характер и незначительны вблизи точек фазового перехода. Симметричный анализ указывает только на наличие и вид некритических параметров порядка. Численные же значения как критических, так и некритических искажений и параметров порядка, участвующих в полном конденсате, определяются из экспериментальных, прежде всего из структурных, данных.

С критическим неприводимым представлением $(10-10)(X_5^-)$ связаны некритические неприводимые

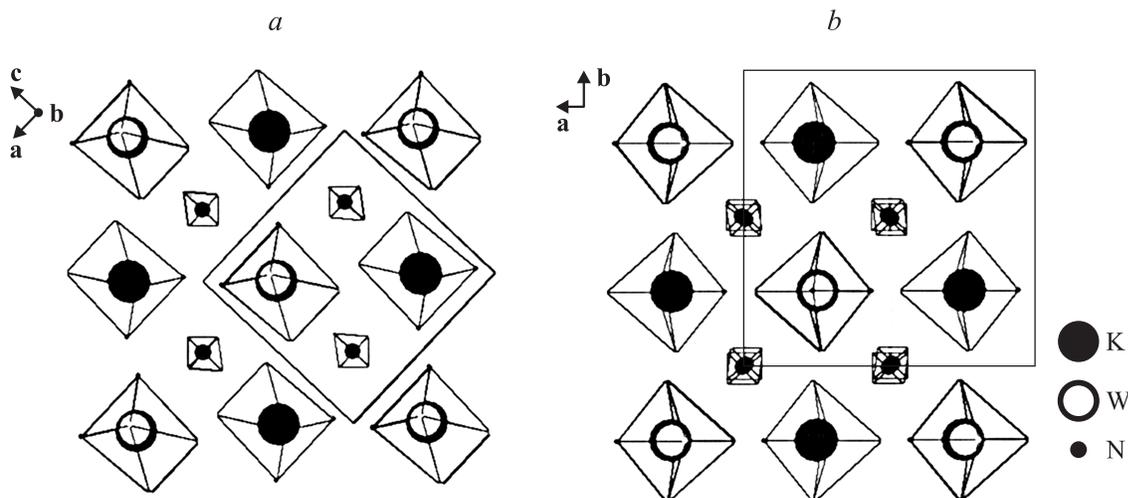


Рис. 6. Проекция структуры искаженной фазы G_1 $(\text{NH}_4)_2\text{KWO}_3\text{F}_3$ вдоль бывшей кубической оси b_0 (a) и вдоль бывшей кубической оси c_0 (b).

представления $11-3(\Gamma_2^+)$, $11-5(\Gamma_3^+)$, $11-7(\Gamma_5^+)$, $10-1(X_1^+)$, $10-7(X_4^+)$, $10-9(X_5^+)$. Наиболее активно проявляет себя некритическое представление $11-7(\Gamma_5^+)$. Так, например, процесс упорядочения сопровождается небольшим смещением атомов K, W и N по отношению к их позициям в кубической ячейке: $\Delta r(\text{W}) = (-0.009, 0, 0.009) \text{ \AA}$; $\Delta r(\text{K}) = (0.031, 0, -0.031) \text{ \AA}$; $\Delta r(\text{N}) = (0.036, -0.054, 0.036) \text{ \AA}$ (здесь и далее компоненты всех смещений атомов даны по отношению к псевдокубической ячейке) (рис. 6). При этом смещение атома N на $\Delta r(\text{N}) = (0, -0.054, 0) \text{ \AA}$ вызвано именно некритическим представлением $11-7(\Gamma_5^+)$. Остальные смещения $\Delta r(\text{W}) = (-0.009, 0, 0.009) \text{ \AA}$; $\Delta r(\text{K}) = (0.031, 0, -0.031) \text{ \AA}$; $\Delta r(\text{N}) = (0.036, 0, 0.036) \text{ \AA}$ являются критическими, вызванными представлением $10-10(X_5^-)$. Смещения атомов F и O более сложны, но также происходят в основном под действием критического $10-10(X_5^-)$ и некритического $11-7(\Gamma_5^+)$, при этом в отличие от атома N амплитуды некритических смещений тут меньше, чем от критических смещений.

4. Заключение

Итак, методом рентгеновской порошковой дифракции с привлечением методик симметричного анализа полного конденсата параметров порядка было определено структурное изменение в кристалле $(\text{NH}_4)_2\text{KWO}_3\text{F}_3$, которое схематически можно представить в виде $Fm\bar{3}m \xrightarrow[\eta, 0, 0, 0, 0, 0]{10-10(X_5^-)} Pm\bar{3}m$. Ведущим критическим изменением в структуре является упорядочение полиэдра WO_3F_3 , связанного с критическим параметром $(\eta, 0, 0, 0, 0, 0)$ представления $10-10(X_5^-)$. Наиболее заметным некритическим искажением является смещение иона аммония, преобразующегося по некритическому представлению $11-7(\Gamma_5^+)$.

Авторы благодарны профессору В.И. Зиненко за полезные обсуждения результатов работы.

Список литературы

- [1] I.N. Flerov, M.V. Gorev, K.S. Aleksandrov, A. Tressaud, J. Grannec, M. Couzi. *Mater. Sci. Eng. R* **24**, 81 (1998).
- [2] J. Ravez, G. Peraudeau, H. Arend, S.C. Abrahams, P. Hagenmuller. *Ferroelectrics* **26**, 767 (1980).
- [3] И.Н. Флеров, М.В. Горев, В.Д. Фокина, А.Ф. Бовина, М.С. Молокеев, Ю.В. Бойко, В.Н. Воронов, А.Г. Кочарова. *ФТТ* **48**, 99 (2006).
- [4] M.S. Molokeev, A.D. Vasiliev, A.G. Kocharova. *Powder Diffraction* **22**, 227 (2007).
- [5] K.S. Aleksandrov, S.V. Misyul, E.E. Baturinets. *Ferroelectrics* **354**, 60 (2007).
- [6] В.И. Михеев. Рентгенометрический определитель минералов. Геология и охрана недр, М. (1957). 867 с.
- [7] H.T. Stokes, D.M. Hatch, V.J. Campbell. *ISOTROPY* (2007); stokes.byu.edu/isotropy.html.
- [8] V.J. Campbell, H.T. Stokes, D.E. Tanner, D.M. Hatch. *J. Appl. Cryst.* **39**, 607 (2006).
- [9] О.В. Ковалёв. Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп. Наука, М. (1986). 368 с.
- [10] В.П. Саханенко, В.М. Таланов, Г.М. Чечин. *ФММ* **62**, 847 (1986).
- [11] R.W. Cheary, A.A. Coelho, J.P. Cline. *J. Res. National Institute Standards Technol.* **109**, 1 (2004).
- [12] L.A. Solovyov. *J. Appl. Cryst.* **37**, 743 (2004).
- [13] Е.И. Войт, А.В. Войт, А.А. Машковский, Н.М. Лапташ, В.Я. Кавун. *ЖСХ* **47**, 661 (2006).
- [14] А.С. Крылов, Ю.В. Герасимова, А.Н. Втюрин, В.Д. Фокина, Н.М. Лапташ, Е.И. Войт. *ФТТ* **48**, 7, 1279 (2006).
- [15] М.С. Молокеев, С.В. Мисюль, В.Д. Фокина, А.Г. Кочарова, К.С. Александров. *ФТТ* **53**, 4, 778 (2011).
- [16] Д.Я. Бадалян. *Кристаллография* **14**, 48 (1969).
- [17] Д.Я. Бадалян. *Кристаллография* **14**, 404 (1969).
- [18] А.Г. Хачатурян. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. Наука, М. (1974). 382 с.