

Оптические и рентгеновские исследования симметрии искаженных фаз аммонийного криолита $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$

© С.В. Мельникова, С.В. Мисюль*, А.Ф. Бовина, М.Л. Афанасьев

Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук,
660036 Красноярск, Россия

*Красноярский государственный аграрный университет,
660049 Красноярск, Россия

E-mail: flerov@iph.krasnoyarsk.su

(Поступила в Редакцию 20 июля 1999 г.)

Выполнены поляризационно-оптические и рентгеновские исследования монокристаллических пластинок различных срезов кристалла $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$ в широком температурном интервале, включающем кроме известных двух фазовых переходов недавно найденный третий. Установлена следующая последовательность изменения симметрии: $O_h^5 - Fm\bar{3}m (Z = 4) \leftrightarrow C_{2h}^5 - P12_1/n1 (Z = 2) \leftrightarrow C_{2h}^3 - I12/m1 (Z = 16) \leftrightarrow C_i^1 - \bar{1} (Z = 16)$.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 96-15-96700).

Кристаллы $A_3M^{3+}X_6$ со структурой криолита (пространственная группа $Fm\bar{3}m$, $Z = 4$) принадлежат одному из родственных семейств перовскитоподобных соединений. Трехмерный кристаллический каркас этих соединений образован октаэдрами AX_6 и $M^{3+}X_6$, связанными вершинами, а межоктаэдрические полиэдры заняты катионами A^+ . Фтористые кристаллы с атомарными катионами A^+ претерпевают, как правило, структурные фазовые переходы (ФП) при достаточно высоких температурах, что затрудняет их детальное изучение. В этом отношении более привлекательными объектами исследования являются соединения с аммонием, в которых ФП обнаружены сравнительно недавно. Присутствие аммония в структуре во многих случаях значительно снижает температуру стабильности кубической фазы в этих веществах [1–8].

К настоящему времени установлено, что в большинстве аммонийных криолитов переходы из кубической фазы связаны с изменением ориентационного движения сразу двух структурных групп: $(\text{NH}_4)^+$ и $(\text{MF}_6)^{3+}$. Температура потери устойчивости кубической фазы зависит от размера иона M^{3+} , от этого же фактора зависит и последовательность смены симметрии при ФП, претерпеваемых кристаллами. В веществах с малым радиусом трехвалентного иона ($R_M^{3+} \leq R_{\text{Fe}^{3+}}$) происходит только один ФП в триклинную фазу с предполагаемой симметрией $P\bar{1}$ [6,8]. В соединениях с более крупными катионами (Sc, In) наблюдались два фазовых перехода [8]. Более поздние исследования теплоемкости поликристаллических образцов $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$ методом адиабатического калориметра [9] позволили обнаружить в них три аномалии при температурах $T_1 = 330$, $T_2 = 293$ и $T_3 = 243$ К.

Симметрия этого кристалла выше T_1 в [8] определялась как кубическая $Fm\bar{3}m$, $Z = 4$, а при 290 К как моноклинная $P2_1/n$, $Z = 2$. Рентгеновские исследования, проведенные на порошках в интервале температур, включающем фазы G_0 , G_1 и G_2 , показали заметное расщепление линий на дифрактограммах при переходе из кубической фазы, но без скачка объема. Однако

при переходе T_2 ($T_{\text{exp}} = 290$ К) не замечено никаких изменений ни в количестве линий, ни в их интенсивности по сравнению с фазой G_1 .

Отметим, что рентгено-дифракционные исследования малых искажений структуры и изменение симметрии в перовскитоподобных кристаллах лучше проводить на монокристаллических образцах, а не на порошковых, так как эксперимент на монокристаллах дает более полную информацию. Так, авторам [10,11] удалось определить сложную последовательность изменения симметрии в эльпасолитах, исследуя законы двойникования в них и наблюдая за рентгеновскими отражениями от ориентированных монокристаллических пластинок. Исходя из этого, задачей настоящей работы является подтверждение обнаруженных в [9] трех ФП и определение симметрии искаженных фаз криолита $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$.

1. Эксперимент

Синтез соединения $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$ производился взаимодействием эквивалентных количеств NH_4F и Sc_2O_3 в HF (10%). Крупные ограненные монокристаллы были выращены методом медленного регулируемого испарения нейтрального насыщенного водного раствора при температуре 305 К в течение 8 месяцев.

Рентгеновские исследования кристалла $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$ выполнены на дифрактометре ДРОН-2.0, оснащенный низкотемпературной УРНТ-180 и высокотемпературной ГПВТ-2000 приставками (CuK_α -излучение, графитовый монохроматор) в широком температурном интервале (120–360 К). В качестве образцов использовались монокристаллические пластинки срезов $(100)_0$, $(110)_0$ и $(111)_0$, а также порошки, полученные из монокристаллов $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$ (здесь и далее нижний индекс в обозначении плоскостей и направлений нумерует фазу кристалла).

На тонких кристаллических пластинах различных кристаллографических направлений проведены исследования с помощью поляризованного микроскопа. При тол-

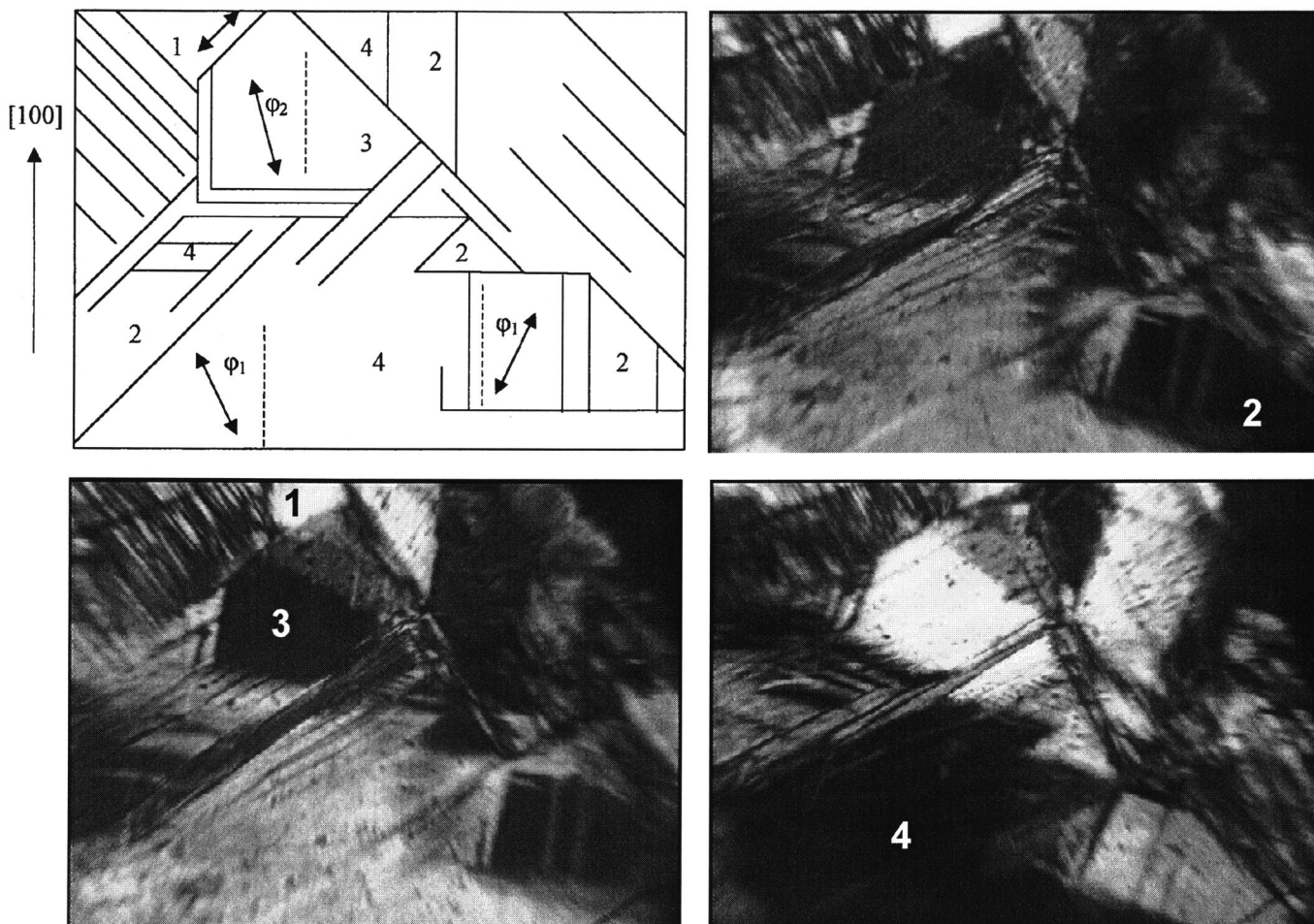


Рис. 1. Фотографии двойниковой структуры и схема двойникования в $(100)_0$ -срезе кристалла $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$ при комнатной температуре.

щине образца 0.1 mm и более в процессе охлаждения можно наблюдать только один фазовый переход $T_1 \downarrow = 326 \text{ K}$, $T_1 \uparrow = 328 \text{ K}$ из кубической фазы, сопровождающийся появлением двойников и растрескиванием. В таком образце при комнатной температуре в поляризованном свете наблюдается сложная, переплетающаяся двойниковая структура. При дальнейшем охлаждении ниже T_2 и T_3 не видны дополнительные изменения в картине двойникования. И только когда толщина образца выбирается меньше 0.5 mm, появляются обширные, четко погасающие монодоменные области, в которых можно наблюдать все три ФП. При простых наблюдениях в поляризованном свете четко видны только два ФП. При T_1 двойниковая структура появляется, а ниже T_3 становится более сложной. Никаких изменений в области $T \approx T_2$ не видно.

При комнатной температуре в тонком образце среза $(100)_0$ видны двойниковые границы вдоль $[100]_0$ и $[110]_0$ (рис. 1). Наблюдаемые двойники можно разделить на три типа. I — направление погасания вдоль $[110]_0$ в фазах G_1 и G_2 (двойник 1); II — направления погасания двойников (2, 4) отличается от направления $[100]_0$ на угол $\pm\varphi_1$ и зависит от температуры; III — направление погасания

вдоль $[100]_0$ в фазе G_1 , а в G_2 — вдоль $[100]_0 \pm \varphi_2$ (двойник 3). Температурные зависимости углов поворота оптической индикатрисы отдельных двойников $\varphi_1(T)$ и $\varphi_2(T)$ в плоскости $(100)_0$ представлены на рис. 2. В процессе охлаждения ниже $T_1 = 326 \text{ K}$ имеет место

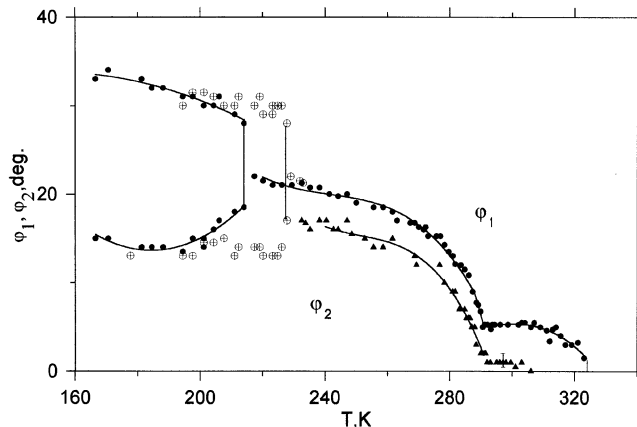


Рис. 2. Температурная зависимость угла поворота оптической индикатрисы в $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$.

Кристаллографические характеристики четырех фаз $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$

Фаза	G_3	G_2	G_1	G_0
Пространственная группа	$C_i^1 - I\bar{1}$	$C_{2h}^3 - I12/m1$	$C_{2h}^5 - P12_1/n1$	$O_h^5 - Fm\bar{3}m$
Z	16	16	2	4
T_{exp}, K	173	273	303	353
Параметры ячейки Бравэ				
$a_i, \text{Å}$	$12.874(-\mathbf{b}_0 + \mathbf{c}_0)$	$12.944(-\mathbf{b}_0 + \mathbf{c}_0)$	$6.481(1/2(-\mathbf{b}_0 + \mathbf{c}_0))$	$9.281(\mathbf{a}_0)$
b_i	$12.875(\mathbf{b}_0 + \mathbf{c}_0)$	$12.926(\mathbf{b}_0 + \mathbf{c}_0)$	$6.472(1/2(\mathbf{b}_0 + \mathbf{c}_0))$	$9.281(\mathbf{b}_0)$
c_i	$18.898(2\mathbf{a}_0)$	$18.860(\mathbf{a}_0)$	$9.408(\mathbf{a}_0)$	$9.281(\mathbf{c}_0)$
α, deg	90.19	90	90	90
β, deg	89.60	89.78	89.90	90
γ, deg	90.09	90	90	90
$V, \text{Å}^3$	3132.216	3155.522	394.618	799.308
Схема расщепления рефлексов				
$(h00)$				
$(hh0)$				
(hhh)				
Наличие сверхструктурных рефлексов	++	++	+	-

небольшая разориентация оптических индикатрис $2\varphi_1$ в двойниках (2 и 4) ($\varphi_1 \approx 4 \pm 1^\circ$). Немного ниже комнатной температуры ($T_2 = 290 \text{ K}$) угол φ_1 начинает резко возрастать, достигая значения $20 \pm 1^\circ$ в области 230 K. Никаких изменений в картине двойничкования при этом не наблюдается. В процессе дальнейшего охлаждения ниже T_3 появляется дополнительная схема двойников. Наблюдаемое ранее четкое погасание вдоль $[110]_0$ в области (1) нарушается. Происходит ФП первого рода с большим температурным гистерезисом, причем его температура в процессе охлаждения ($T_3 \downarrow$) не постоянно и зависит от многих факторов: скорости охлаждения, выбора двойника, за которым ведется наблюдение, и др. В результате величина температурного гистерезиса варьируется в пределах $\Delta T_3 = 30-13 \text{ K}$. При нагревании ФП происходит всегда при $T_3 \uparrow = 230 \text{ K}$.

Основываясь на данных оптических наблюдений в поляризованном свете, можно утверждать, что в кристалле $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$ имеет место следующая последовательность фазовых переходов: $Fm\bar{3}m(G_0) \leftrightarrow$ моноклиная (G_1) \leftrightarrow моноклиная (G_2) \leftrightarrow триклинная (G_3). Согласно погасаниям в двойниках, в моноклиновых фазах G_1 и G_2 ось второго порядка располагается по $[110]_0$.

Изменения в профилях рентгеновских отражений от монокристаллических пластинок и расщепления рефлек-

сов на дифрактограммах порошков при различных температурах (см. таблицу) указывают на наличие, по крайней мере, двух фазовых переходов при $T_1 \uparrow = 328 \text{ K}$ и $T_3 \uparrow = 230 \text{ K}$. Исходная фаза G_0 кубическая с гранецентрированной ячейкой F , параметры ячейки при 353 K приведены в таблице. Расщепления основных рефлексов позволили выбрать симметрии искаженных фаз G_1 и G_2 как моноклинные, а фазы G_3 — как триклинную.

В процессе охлаждения ниже температуры T_1 (фаза G_1) возникает система сверхструктурных отражений типа $(hk0)$ и (hkl) , для которых суммы $(h+k)$, $(h+l)$ и $(k+l)$ являются нечетными числами. Среди рефлексов типа $(h00)$ и $(hh0)$ наблюдаются отражения только с четными значениями индекса h (индексы рефлексов h, k, l выбраны относительно осей ячейки кубической фазы G_0). Несмотря на то что расщепления рефлексов в промежутках T_1-T_2 и T_2-T_3 практически совпадают и не указывают на наличие фазового перехода, ниже T_2 к уже имеющимся добавляются сверхструктурных отражения типа $(h+1/2, h+1/2, h+1/2)$, $(h00)$ и $(hh0)$, где h — любое целое число. Сверхструктурные отражения, появившиеся в G_1 и G_2 , остаются и наблюдаются в низкосимметричной фазе G_3 . Расщепление рефлексов и появление сверхструктурных отражений наглядно свидетельствуют о существовании трех ФП.

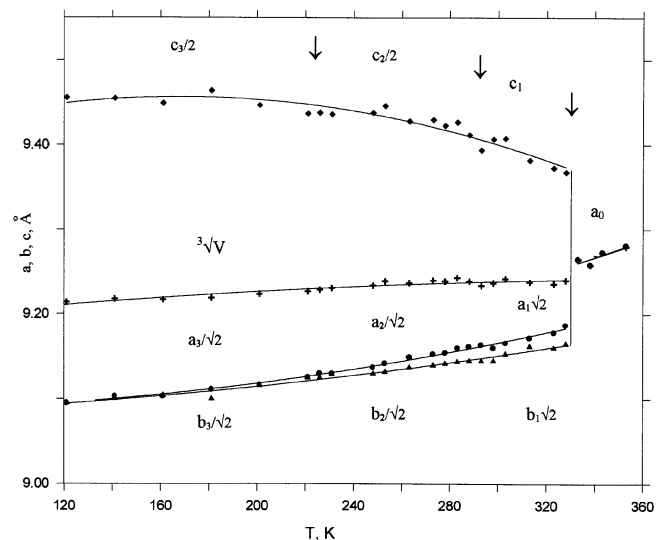


Рис. 3. Зависимость линейных размеров и объема ячейки Бравэ кристалла $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$ от температуры. Объем элементарной ячейки в фазе G_1 увеличен в 2 раза, а в G_2 и G_3 уменьшен в 4 раза.

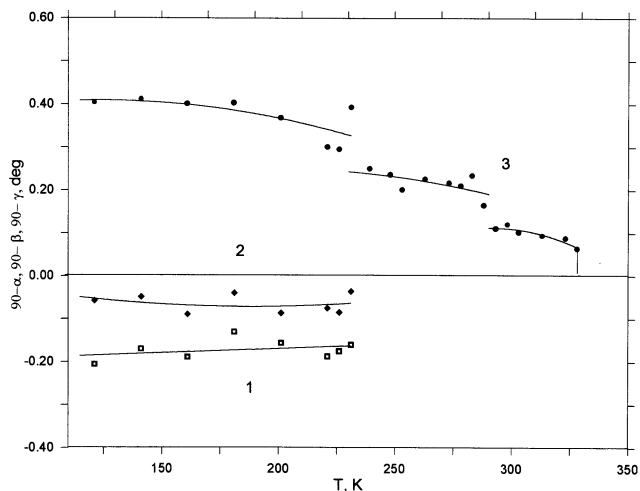


Рис. 4. Температурные зависимости угловых параметров ячейки Бравэ кристалла $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$: 1 — $(90 - \alpha)$, 2 — $(90 - \gamma)$, 3 — $(90 - \beta)$.

Температурные зависимости линейных и угловых параметров кристаллической ячейки в фазах G_0 , G_1 , G_2 и G_3 определялись по положению компонент рефлекса $(8, 8, 0)$ (рис. 3, 4). Схема расщепления данного рефлекса приведена в таблице. Из рис. 3 видно, что линейные параметры элементарной ячейки резко изменяются при переходе из кубической фазы в фазу G_1 , при этой же температуре наблюдается скачок объема ячейки порядка $0.5\% V_0$. При переходах T_2 и T_3 особенностей в поведении линейных параметров не наблюдается. Параметры моноклинных и триклинной ячеек вдоль направлений a_i и b_i практически совпадают. На температурной зависимости углов ячейки (рис. 4) видны три особые точки, положе-

ния которых соответствуют трем ФП. Температурные зависимости угла моноклинности $\beta(T)$ и угла поворота оптической индикатрисы $\varphi_1(T)$ (рис. 2) в фазах G_1 и G_2 имеют сходный вид.

2. Обсуждение результатов

Для выбора пространственных групп искаженных фаз кристалла учтем следующее: в семействе кристаллов $A_3M^{3+}X_6$ наблюдались только centrosymmetric искаженные фазы [1–11]; согласно поляризационно-оптическим наблюдениям, ось второго порядка в моноклинных фазах G_1 и G_2 располагается по направлению $[110]_0$, т.е. вдоль диагонали грани кубической ячейки. Эти положения существенно уменьшают перечень возможных пространственных групп низкосимметричных моноклинных фаз от C_{2h}^1 до C_{2h}^6 и делают однозначным выбор симметрии триклинной фазы — C_i^1 . Погасания структурных и сверхструктурных отражений, расщепления специально выбранных рефлексов при отражении рентгеновских лучей от монокристаллических пластинок позволили выбрать конкретные пространственные группы искаженных фаз. Сведения о симметрии фаз $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$, размерах и ориентации ячеек Бравэ собраны в таблице. Заметим, что в общепринятой установке (см. [12]) ячейка Бравэ моноклинной фазы G_2 должна быть базоцентрированной, а триклинной фазы G_3 — простой, но для удобства в настоящей работе ячейки Бравэ этих фаз выбраны объемноцентрированными. Видно, что в G_1 ячейка Бравэ имеет в 2 раза меньший, а в G_2 и в G_3 в 4 раза большие, чем в фазе G_0 , объемы. Однако примитивные ячейки в G_0 , G_1 , G_2 и G_3 содержат соответственно 1, 2, 8, 8 формульных единиц.

Представим вероятную картину искажений структуры кристалла $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$. Для этого воспользуемся данными из недавно проведенных калориметрических [9] и ЯМР исследований криолитов с M^{3+} — Ga, V, Fe, In [7]. Согласно работам [7,9], можно сделать вывод, что в скандиевом криолите при ФП происходят превращения типа порядок–беспорядок ФП при T_1 связан с частичным упорядочением жестких октаэдрических групп ScF_6 и упорядочением тетраэдрических групп NH_4 . При T_2 происходит окончательное упорядочение октаэдров ScF_6 . Вероятнее всего, в G_2 и G_3 октаэдрические и тетраэдрические группы полностью упорядочены и фазы различаются только степенью искажений ячейки Бравэ. Изменение энтропии, связанное с полным упорядочением октаэдрических и тетраэдрических групп, составляет $\Delta S = R(\ln 2 + \ln 8) = 2.77R$. Такая величина ΔS хорошо согласуется с результатами, полученными в [9] для данного кристалла. Суммарное изменение энтропии в процессе ФП по работе [9] составляет $\sum \Delta S_i = (2.50 \pm 0.18)R$.

В заключение отметим работу [8], в которой симметрия фазы G_3 определена, как $P\bar{1}$. Наши исследования не противоречат, а дополняют результаты упомянутой работы. В [8] симметрия фаз $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$ определялась на

порошковых образцах, исходя из расщепления рефлексов на рентгенограммах. О трансляционной симметрии по этим результатам судить трудно. Настоящая работа помимо сведений о точечной симметрии всех фаз указывает также на изменение трансляционной симметрии, т. е. на соотношение решеток Бравэ, чего нет в работе [8].

Список литературы

- [1] S. Mørup, N. Thrane. *Solid State Commun.* **11**, 1319 (1972).
- [2] K. Moriya, T. Matsuo, H. Suga, S. Seki. *Bull Chem. Soc. Jpn.* **50**, 8, 1920 (1977).
- [3] E.G. Steward, H.P. Rocksby. *Acta Cryst.* **6**, 1, 49 (1953).
- [4] H. Bode. E. Voss, *Z. Anorg. Allgem. Chemie* **290**, 1–2, 1 (1957).
- [5] K. Moriya, T. Matsuo, H. Suga, S. Seki. *Bull Chem. Soc. Jpn.* **52**, 11, 3152 (1979).
- [6] K. Kobayashi, T. Matsuo, H. Suga, S. Khairoun, A. Tressaud. *Solid State Commun.* **53**, 8, 719 (1985).
- [7] A. Sasaki, Y. Furukawa, D. Nakamura. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **93**, 1142 (1989).
- [8] A. Tressaud, S. Khairoun, L. Rabardel, T. Kobayashi, T. Matsuo, H. Suga. *Phys. Stat. Sol.* **A98**, 2, 407 (1986).
- [9] И.Н. Флёргов, М.В. Горев, Т.В. Ушакова. *ФТТ* **41**, 3, 523 (1999).
- [10] K.S. Aleksandrov, S.V. Melnikova, S.V. Misjul. *Phys. Stat. Sol.* **A104**, 545 (1987).
- [11] И.Н. Флёргов, М.В. Горев, С.В. Мельникова, С.В. Мисюль, В.Н. Воронов, К.С. Александров. *ФТТ* **34**, 7, 2185 (1992).
- [12] *International Tables for X-ray crystallography*. Vol. 1.: Kynoch press. Birmingham, (1952).