

Влияние дейтерирования на фазовые переходы в криолитах $(\text{NH}_4)_3\text{M}^{3+}\text{F}_6$ ($\text{M}^{3+} = \text{Sc}, \text{Ga}$)

© И.Н. Флёрв, М.В. Горев, М.Л. Афанасьев, Т.В. Ушакова

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

E-mail: flerov@ksc.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 4 декабря 2001 г.)

Теплоемкость частично дейтерированных кристаллов со структурой криолита $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$ и $(\text{NH}_4)_3\text{GaF}_6$ измерена в интервале температур 80–370 К. Фазовые T – p -диаграммы исследованы до $p = 0.6$ ГПа. Дейтерирование не оказывает влияния на последовательности фазовых переходов, наблюдавшиеся в изученных ранее протонных аммонийных криолитах. Изотопический эффект наиболее ярко проявился в существенном изменении термодинамических параметров низкотемпературного превращения $\text{I}12/\text{m}1\text{-P}\bar{1}$ в скандиевом криолите.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 00-02-16034 и 00-15-96790) и INTAS (грант N 97-10177).

Аммонийные фтористые криолиты $(\text{NH}_4)_3\text{M}^{3+}\text{F}_6$, характеризующиеся кубической симметрией $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ ($z = 4$) высокотемпературной фазы, изучены довольно подробно различными физическими методами [1–6]. Структура криолитов представляет собой терммерную решетку связанных вершинами октаэдров, в центре которых расположены в чередующемся порядке один из трех ионов $(\text{NH}_4)^+$ и ион M^{3+} , занимающие положения соответственно $4b$ и $4a$. Два других иона аммония находятся в полиэдрических полостях, образованных гранями окружающих октаэдров (положение $8c$). Было установлено, что размер иона M^{3+} в значительной мере влияет на последовательности и температуры фазовых переходов (ФП). Так, например, кристалл $(\text{NH}_4)_3\text{GaF}_6(\text{NHG})$ претерпевает один сегнетоэластический ФП $\text{Fm}\bar{3}\text{m}\text{-P}\bar{1}$ [1,2,6], а $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6(\text{NHS})$ — три последовательных превращения $\text{Fm}\bar{3}\text{m}\text{-P}12_1/\text{n}1\text{-I}12/\text{m}1\text{-P}\bar{1}$ [2,5]. Оказалось, что независимо от последовательности ФП изменение энтропии, связанное с реализацией триклинного искажения, остается одним и тем же. В соответствии с моделью, рассмотренной в [1,2,4], октаэдрические $(\text{M}^{3+}\text{F}_6)^-$ и тетраэдрические $(\text{NH}_4)^+$ ионные группы разупорядочены в кубической фазе соответственно по восьми и двум эквивалентным положениям. Причем из тетраэдров разупорядочены только занимающие положение $4b$ в центре октаэдров $(\text{NH}_4)\text{F}_6^-$.

В соответствии с результатами исследования методами калориметрии [2] и ЯМР [3] понижение симметрии до моноклинной в NHS в результате перехода при T_1 может быть обусловлено частичным упорядочением октаэдров и упорядочением тетраэдров, а ФП между двумя моноклинными фазами при T_2 связан, по-видимому, с окончательным упорядочением октаэдров. Лишь ФП между моноклинной и триклинной фазами (T_3) в скандиевом криолите не может быть охарактеризован как превращение типа порядок–беспорядок вследствие очень небольшой

величины соответствующего изменения энтропии [2]. Вопрос о природе этого ФП остается открытым.

Один из путей проверки предположения о природе механизма ФП в соединениях, содержащих аммоний, — исследование их дейтерированных аналогов. Если в структурных превращениях водородная связь играет решающую роль, то, как правило, наиболее ярко замещение протонов дейтеронами проявляется в поведении таких термодинамических параметров, как температура и энтропия ФП, а также восприимчивость к внешним давлениям [7].

Так, например, изотопический эффект оказался весьма значительным в родственных криолитам соединениях со структурой антифлюорита $(\text{NH}_4)_2\text{M}^{4+}\text{Cl}_6$ ($\text{FM}\bar{3}\text{m}$, $z = 4$), в структуре которых аммонийные ионы занимают только положение $8c$, а второй октаэдр свободен. Дейтерирование кристаллов $(\text{NH}_4)_2\text{PbCl}_6$, испытывающих один ФП при $T_1 = 78$ К, привело, с одной стороны, к незначительному повышению температуры этого ФП ($T_1 = 81$ К), а с другой стороны, индуцировало появление еще одного ФП в районе 38 К [8]. Еще более интересное явление наблюдалось при дейтерировании антифлюорита $(\text{NH}_4)_2\text{TeCl}_6$, испытывающего ФП из кубической в ромбоэдрическую фазу при 88 К [9]. В дейтерированном соединении температура этого ФП практически не меняется, но при 47 и 38 К реализуются два дополнительных структурных превращения соответственно в моноклинную и тетрагональную фазы.

В соответствии с моделью, рассмотренной в [1,4], в структуре криолита тетраэдры в положении с координационным числом $CN = 12$ упорядочены. В то же время в антифлюоритах водородная связь $\text{N-H}\dots\text{F}$ считается разупорядоченной по отношению к трем ближайшим атомам фтора, образующим грань октаэдра [7]. Одной из возможных причин различной степени упорядочения аммонийных групп, занимающих одну и ту же кристаллографическую позицию ($8c$) в родственных

Термодинамические параметры фазовых переходов в криолитах

Параметры	$(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$ [2]	$(\text{ND}_4)_3\text{ScF}_6$	$(\text{NH}_4)_3\text{GaF}_6$ [2]	$(\text{ND}_4)_3\text{GaF}_6$
T_1, K	330.8 ± 0.2	332.3 ± 0.2	249.02 ± 0.2	249.9 ± 0.2
$\delta T_1, \text{K}$	1.8 ± 0.2	2.3 ± 0.1	0.84 ± 0.20	1.0 ± 0.2
$\delta H_1, \text{J/mol}$	3820 ± 370	3615 ± 350	2690 ± 190	2740 ± 200
$\Delta S_1/R$	1.68 ± 0.13	1.5 ± 0.1	2.77 ± 0.19	2.72 ± 0.20
$\delta S_1/\Delta S_1$	0.83	0.87	0.47	0.49
$dT_1/dp, \text{K/GPa}$	$-(16.4 \pm 1.3)$	$-(17.9 \pm 0.8)$	$-(12 \pm 20)$	~ 0
T_2, K	293.4 ± 0.2	294.5 ± 0.2		
$\delta T_2, \text{K}$	0.52 ± 0.15	1.35 ± 0.15		
$\delta H_2, \text{J/mol}$	160 ± 20	368 ± 90		
$\Delta S_2/R$	0.84 ± 0.06	1.03 ± 0.07		
$\delta S_2/\Delta S_2$	0.08	0.15		
$\delta T_2/dp, \text{K/GPa}$	57.5 ± 1.7	55.7 ± 0.9		
T_3, K	243.1 ± 0.3	234.5 ± 0.2		
$\delta T_3, \text{K}$	7.1 ± 0.3	9.9 ± 0.2		
$\delta H_3, \text{J/mol}$	179 ± 25	250 ± 40		
$\Delta S_3/R$	0.11 ± 0.02	0.14 ± 0.02		
$\delta S_3/\Delta S_3$	0.80	0.92		
$dT_3/dp, \text{K/GPa}$	59.9 ± 1.2	50.1 ± 0.9		

структурах, может являться наличие или отсутствие аммонийного иона в центре одного из октаэдров (4b).

Цель настоящей работы — изучение влияния замещения водорода дейтерием на различные последовательности ФП, имеющих место в криолитах NHS и NHG. Подобные исследования, которые могут способствовать выяснению роли аммонийных тетраэдров и/или атомов водорода в механизме искажений структуры криолита, до настоящего времени, насколько нам известно, не проводились. Эти дейтерированные криолиты будут исследованы методами дифракции нейтронов с целью уточнения координат атомов водорода в исходной кубической фазе и исследования структур искаженных фаз, в частности, индуцируемых высоким давлением [2].

1. Экспериментальные методики

Процесс получения дейтерированных аммонийных криолитов протекал следующим образом. На первом этапе были получены водородсодержащие соединения путем растворения соответствующих оксидов $\text{M}_2^{3+}\text{O}_3$ и NH_4HF в плавиковой кислоте (50 vol.%) при температуре 100°C . После выпаривания раствора проводилась перекристаллизация осадка из дистиллированной воды. Полученные в результате кристаллические порошки $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$ и $(\text{NH}_4)_3\text{GaF}_6$ подвергались четырехкратной перекристаллизации из D_2O .

Степень дейтерирования образцов определялась путем сравнения интегральных линий поглощения ЯМР ^1H соединений $(\text{NH}_4)_3\text{M}^{3+}\text{F}_6$ и синтезированных дейтерированных аналогов $(\text{ND}_4)_3\text{ScF}_6$ и $(\text{ND}_4)_3\text{GaF}_6$ (в дальнейшем NDS и NDG соответственно). Оказалось, что в скандиевом криолите процесс замещения водорода

дейтерием протекает значительно эффективнее. В этом соединении степень дейтерирования составила 78%. В галлиевом криолите дейтерия оказалось намного меньше — всего лишь 20%. Одна из возможных причин может быть связана с меньшей растворимостью галлиевого криолита в тяжелой воде.

Поскольку дейтерирование неполное, возникает вопрос о том, какие положения в структуре занимают ионы ND_4^+ и NH_4^+ , характеризующиеся разной величиной ионного радиуса. В соответствии с критерием устойчивости структуры $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ [10] более крупный катион занимает место в межоктаэдрической полости (8c). По-видимому, именно в этих положениях расположена группа ND_4^+ в NDG. В NDS, скорее всего, ионы ND_4^+ занимают большую часть положений 8c и часть положений в центрах октаэдров (4b).

В результате аттестации образцов методом рентгеновской дифракции установлено, что дейтерирование $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$ привело к увеличению объема элементарной ячейки моноклинной фазы при комнатной температуре примерно на 0.5%.

Калориметрические исследования на первом этапе были выполнены на дифференциальном сканирующем калориметре ДСМ-2М, что позволило убедиться в отсутствии радикальных изменений в последовательности и температурах ФП в дейтерированных соединениях.

Подробные измерения теплоемкости в широком интервале температур выполнены на адиабатическом калориметре по методикам дискретных и непрерывных нагревов, использованным ранее при изучении протонных соединений [11]. Массы образцов скандиевого и галлиевого криолитов составляли соответственно 1.069 и 0.985 г.

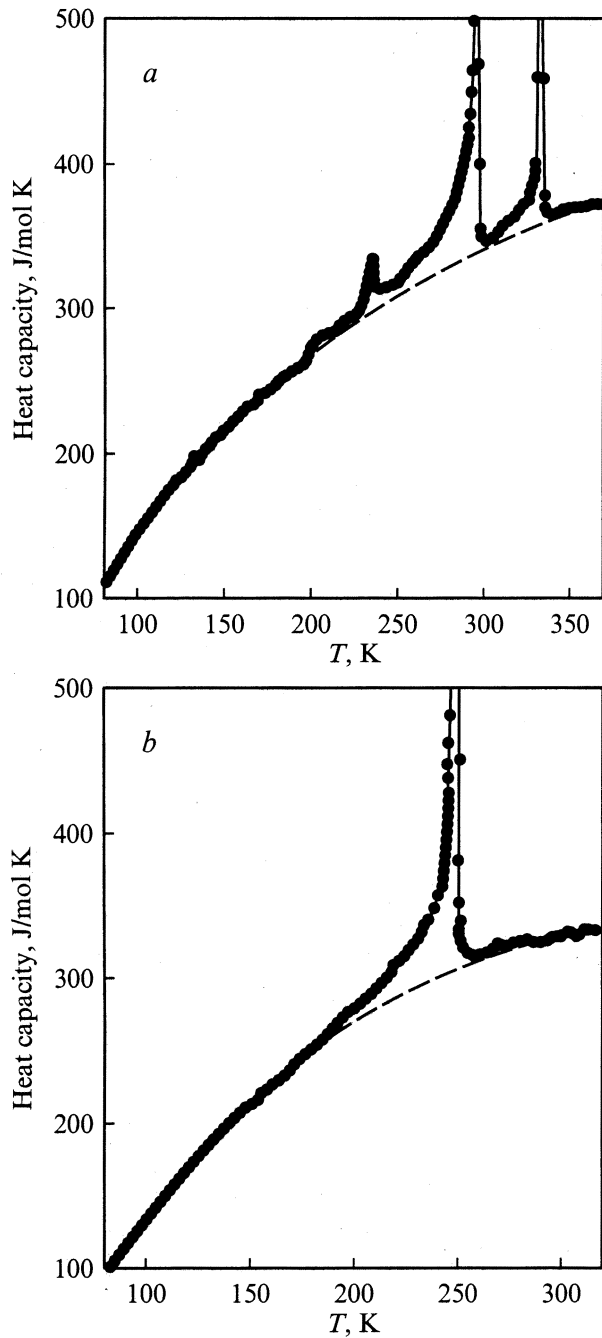


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости NDS (а) и NDG (b). Штриховая линия — решеточная теплоемкость.

Фазовые диаграммы температура–давление построены на основе результатов изучения влияния гидростатического давления на температуры фазовых переходов, фиксируемых методом ДТА [2].

2. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены результаты измерения теплоемкости $C_p(T)$ криолитов NDS и NDG в широком интервале температур. Обнаружены соответственно три

и одна аномалии теплоемкости, связанные с фазовыми переходами, наблюдавшимися ранее в протонных аналогах NHS и NHG [2,11]. Температуры ФП и поведение теплоемкости в их окрестностях уточнены путем непрерывного нагрева (охлаждения) с небольшой скоростью изменения температуры $|dT/dt| \approx 2 \cdot 10^{-2}$ K/min. Вид квазистатических термограмм для ФП из кубической фазы при T_1 , показанных для обоих криолитов на рис. 2, является характерным для превращений первого рода. Из таблицы видно, что дейтерирование обоих криолитов

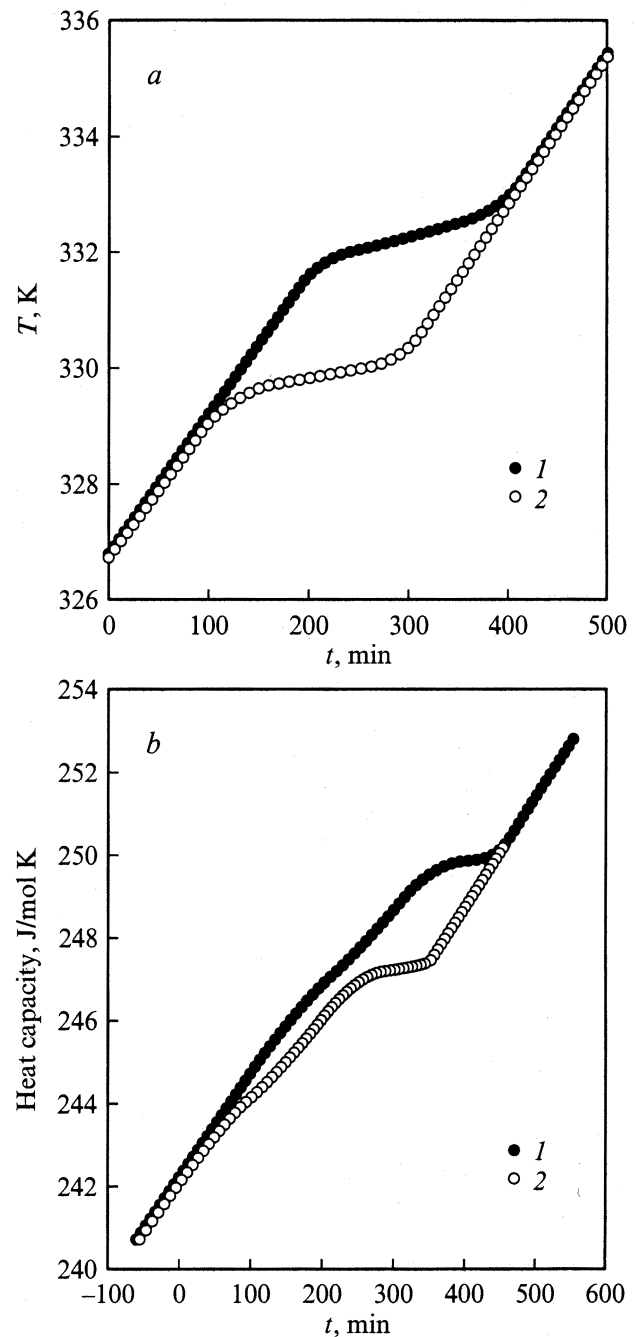


Рис. 2. Термограммы в режимах нагрева (1) и охлаждения (2) вблизи фазового перехода из кубической фазы в NDS (а) и NDG (b).

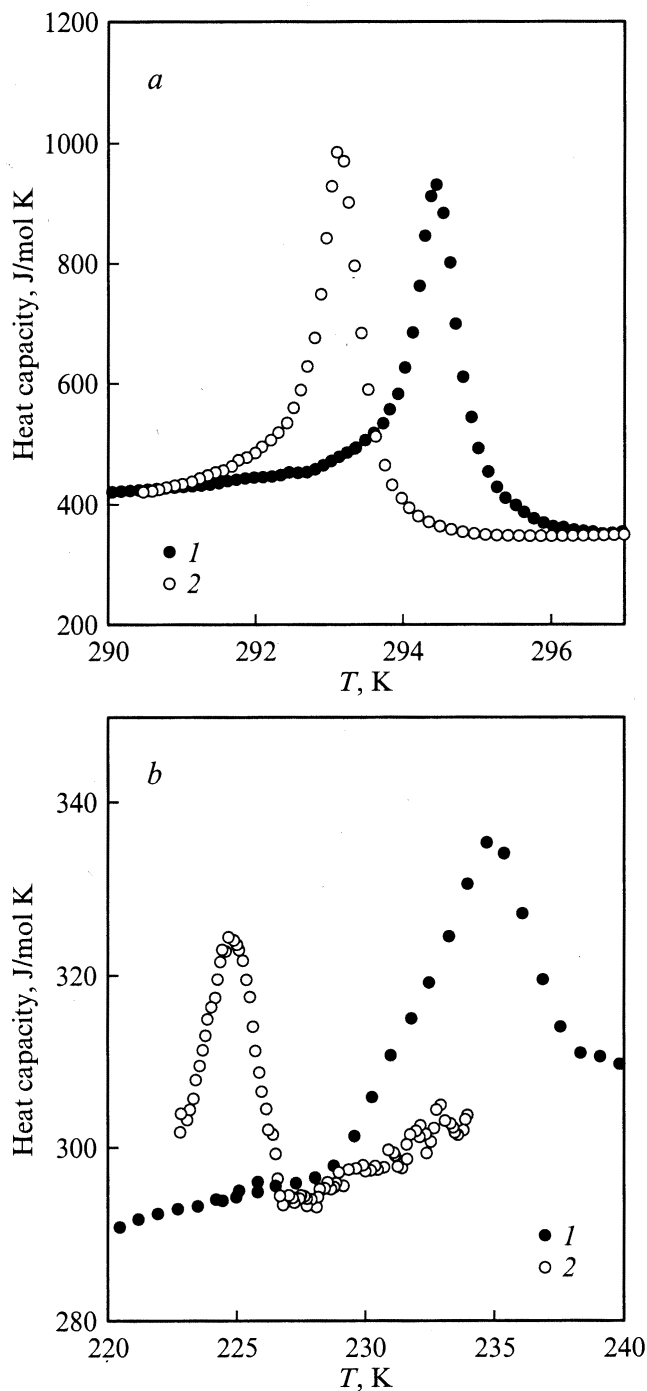


Рис. 3. Температурные зависимости теплоемкости вблизи фазовых переходов при T_2 (a) и T_3 (b) в NDS (1 — режим нагрева, 2 — режим охлаждения).

привело к незначительному увеличению температуры T_1 и ее гистерезиса δT_1 . В то же время скрытая теплота ФП δH_1 осталась неизменной в пределах точности определения ее величины. Следует обратить внимание, что на кривой зависимости температуры от времени для NDG ниже T_1 примерно на 3 K наблюдается еще один незначительный перегиб. Скорее всего, одной из

причин этого явления может быть неоднородность образца, так как при исследовании значительно меньшего объема NDG под давлением (см. далее) расщепление пика теплоемкости не наблюдалось.

Ввиду малых величин скрытой теплоты структурных превращений в NDS при T_2 и T_3 данные термографических исследований для большей наглядности были пересчитаны в теплоемкость и представлены на рис. 3. ФП при T_2 в NDS по сравнению с NHS характеризуется небольшим увеличением всех параметров: температуры T_2 , ее гистерезиса δT_2 и скрытой теплоты перехода δH_2 (см. таблицу).

Наиболее существенные изменения в результате изотопного замещения $\text{H} \rightarrow \text{D}$ претерпели параметры ФП при T_3 (см. таблицу). В большей мере это выразилось в значительном снижении температуры перехода T_3 и увеличении гистерезиса δT_3 .

Величина полного изменения энтропии, связанного с последовательными ФП, получена путем интегрирования функции $(\Delta C_p/T)(T)$. Выделение решеточной теплоемкости для определения аномального вклада ΔC_p осуществлялось путем аппроксимации комбинацией функций Дебая и Эйнштейна низко- и высокотемпературных участков зависимости $C_p(T)$ вдали от температур ФП. Из-за достаточно низкой температуры Дебая теплоемкость в исследованном диапазоне температур малочувствительна к деталям фононного спектра и выбранное приближение, на наш взгляд, вполне оправдано.

Энтропии ФП $\Delta S_i/R$ обоих дейтерированных криолитов в пределах точности определения близки к аналогичным величинам для протонных соединений (см. таблицу). Температурные зависимости избыточной энтропии представлены на рис. 4, из которого отчетливо видно, что в NDG быстрый рост энтропии в области температуры ФП происходит в два этапа. В настоящее время трудно объяснить причину такого поведения. Однако вполне вероятно, что исследование NDG с большей

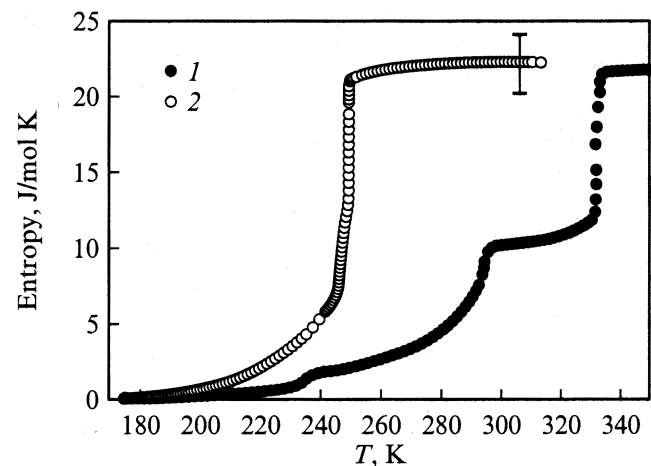


Рис. 4. Температурные зависимости энтропии, связанной с фазовыми переходами в NDS (1) и NDG (2).

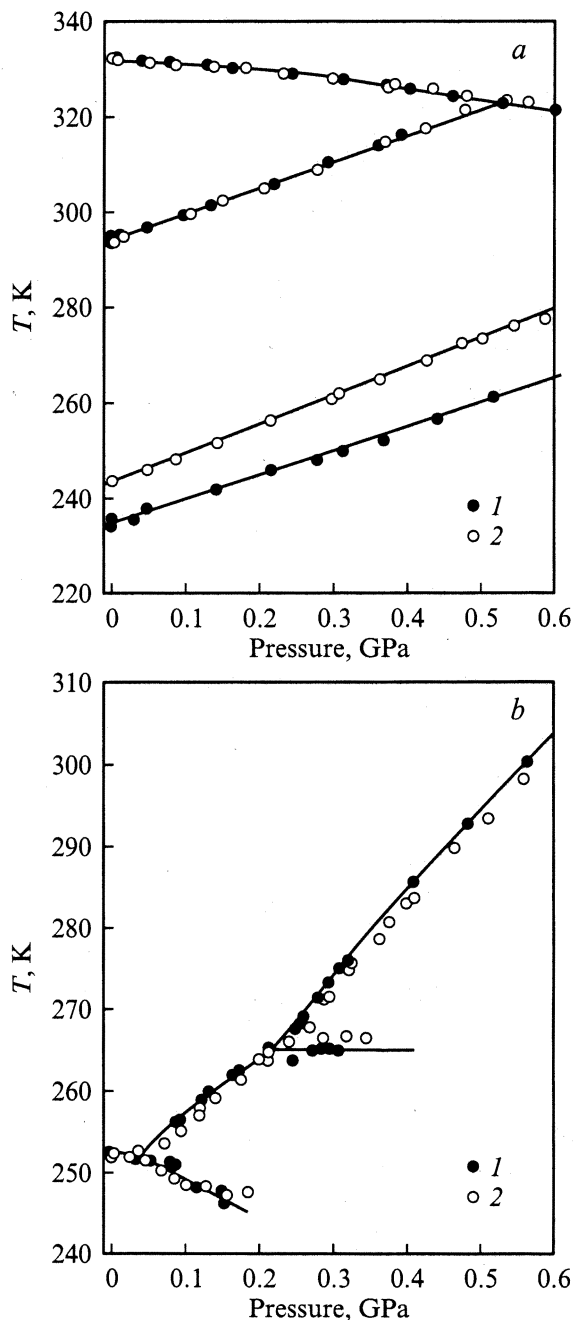


Рис. 5. Фазовые T - p -диаграммы: a — NDS (1) и NHS (2); b — NDG (1) и NHG (2).

степенью дейтерирования может дать ответ на этот вопрос.

Следует заметить, что величина, характеризующая степень близости ФП к трикритической точке и определяемая как отношение скачка энтропии при T_i к полному ее изменению $\delta S_i/\Delta S_i$, увеличилась заметно при дейтерировании только для ФП при T_2 и T_3 в NDS (см. таблицу). Данный результат согласуется с отмечавшимся выше фактом существенного увеличения гистерезиса температуры этих превращений и свидетельствует

о том, что дейтерирование вызывает удаление обоих ФП первого рода от трикритической точки.

На рис. 5 представлены фазовые T - p -диаграммы, на которых сопоставлены результаты исследования под давлением дейтерированных и протонных криолитов. Для NHS и NDS углы наклона межфазных границ dT_1/p и T_2/dp (см. таблицу), а также координаты наблюдаемой на диаграмме тройной точки, практически совпадают. Что касается ФП в триклинную фазу (T_3), то здесь очевидно заметное уменьшение величины dT_3/dp (см. таблицу). Характер расширения области стабильности существования моноклинной фазы I12/ml свидетельствует о том, что параметры второй (гипотетической) тройной точки в NDS, справа от которой на T - p -диаграмме существует лишь линия раздела кубической и триклинной фаз, должны характеризоваться более высоким давлением и более низкой температурой по сравнению с NHS.

В галлиево криолите частичное дейтерирование не вызывает заметных изменений как величин сдвига температур ФП под давлением dT_i/dp , так и параметров тройных точек. Однако, к сожалению, для обоих криолитов NHG и NHD границы раздела фаз высокого давления удалось надежно зафиксировать лишь на участках небольшой протяженности. Последнее обстоятельство затрудняет однозначную интерпретацию по крайней мере постоянства величин dT_i/dp при изменении давления. Не обнаружено в экспериментах под давлением и каких-либо аномалий, соответствующих перегибам на кривых $C_p(T)$ и $T(t)$, отмечавшимся выше.

На основании анализа полученных результатов можно сделать следующие выводы.

1) Полное изменение энтропии $\Sigma \Delta S_i/R$, обусловленное триклинным искажением низкотемпературной фазы в NHS и NHG, в пределах точности измерений остается неизменным в соединениях NDS и NDG, несмотря на значительное различие степени их дейтерирования. Таким образом, можно предположить, что протоны (дейтероны), скорее всего, не играют самостоятельной роли в процессах упорядочения, связанных с большими изменениями энтропии.

2) Дейтерирование не приводит к значительным изменениям параметров ФП при T_1 и T_2 . Следовательно, предположение [1,4] о связи этих структурных превращений с процессами упорядочения аммонийных тетраэдров и фторных октаэдров, по-видимому, является оправданным.

3) Существенное изменение параметров ФП I12₁/ml- $\bar{P}1$ в NDS по сравнению с NHS свидетельствует о том, что структурные искажения в результате этого превращения связаны с изменениями в подсистеме тетраэдров. Поскольку при T_3 происходит ярко выраженный ФП первого рода, его можно рассматривать как превращение между двумя полностью упорядоченными фазами, отличающимися лишь характером ориентации тетраэдров в положении $4b$ [7]. В пользу этого свидетельствует также небольшая величина изменения энтропии ΔS_3 .

Список литературы

- [1] A. Tressaud, S. Khairoun, L. Rabardel, K. Kobayashi, T. Matsuo, H. Suga. *Phys. Stat. Sol.* **A96**, 407 (1986).
- [2] M.V. Gorev, I.N. Flerov, A. Tressaud. *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, 7493 (1999).
- [3] A. Sasaki, Y. Furukawa, D. Nakamura. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **93**, 1142 (1989).
- [4] K. Moriya, T. Matsuo, H. Suga, S. Seki. *Bull. Chem. Soc. Japan* **52**, 11, 3152 (1979).
- [5] М.В. Горев, И.Н. Флёрв, С.В. Мельникова, С.В. Мисюль, А.Ф. Бовина, М.Л. Афанасьев, А. Трессо. *Изв. РАН. Сер. физ.* **64**, 6, 1104 (2000).
- [6] С.В. Мельникова, С.В. Мисюль, А.Ф. Бовина, М.Л. Афанасьев. *ФТТ* **42**, 2, 336 (2000).
- [7] Н. Парсонидж, Л. Стейвли. *Беспорядок в кристаллах*. Мир, М. (1982).
- [8] H. Muraoka, T. Matsuo. *Solid State Commun.* **93**, 6, 529 (1995).
- [9] Y. Kume, Y. Miyazaki, T. Matsuo, H. Suga, W.I.F. David, R.M. Ibberson. *Europhys. Lett.* **16**, 3, 265 (1991).
- [10] I.N. Flerov, M.V. Gorev, K.S. Aleksandrov, A. Tressaud, J. Grannec, M. Couzi. *Materials Science & Engineering* **R24**, 3, 81 (1998).
- [11] И.Н. Флёрв, М.В. Горев, Т.В. Ушакова. *ФТТ* **41**, 3, 523 (1999).