

Оптические исследования фазовых переходов в кристалле $(\text{NH}_4)_3\text{VO}_2\text{F}_4$

© С.В. Мельникова, А.Г. Кочарова

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

E-mail: msv@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 7 мая 2008 г.)

Выращены кристаллы $(\text{NH}_4)_3\text{VO}_2\text{F}_4$, проведены поляризационно-оптические исследования и измерение двулучепреломления на кристаллических пластинках различных срезов в широком температурном интервале. Обнаружены фазовые переходы при температурах: $T_{1\uparrow} = 417\text{ K}$, $T_{3\uparrow} = 211\text{ K}$, $T_{4\uparrow} = 205\text{ K}$ (нагрев); $T_{1\downarrow} = 413\text{ K}$, $T_{3\downarrow} = 210\text{ K}$, $T_{4\downarrow} = 200\text{ K}$ (охлаждение), сопровождающиеся аномалиями двулучепреломления и двойникованием. Предполагается последовательность смены симметрии фаз: кубическая $Fm\bar{3}m \leftrightarrow$ ромбическая $Immm$ ($I222_1$) \leftrightarrow моноклинная $112/m \leftrightarrow$ триклинная $P\bar{1}$. В области температур $T_2 \approx 240\text{--}250\text{ K}$ наблюдается дополнительная аномалия двулучепреломления, при этом кристалл сохраняет ромбическую симметрию.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов Президента РФ (грант НШ-1011.2008.2) и РФФИ № 06-02-16 102.

PACS: 61.50.Ks, 64.70.K-, 61.72.Mm

1. Введение

Многочисленное семейство оксифторидов широко представлено неупорядоченными соединениями с криолито-эльпасолитоподобной структурой, анионный каркас которой образован фтор-кислородными октаэдрами [1–4]. Высокотемпературная кубическая фаза этих веществ имеет пространственную группу симметрии $O_h^5-Fm\bar{3}m$, $Z = 4$, которая может изменяться при структурных фазовых переходах (ФП) (сегнетоэлектрических), обусловленных процессами упорядочения в анионной октаэдрической подрешетке. Несмотря на большое количество результатов и широкий спектр методов исследований, симметрия искаженных низкотемпературных фаз кристаллов в основном не установлена из-за сложного двойникования, сопровождающего понижение кубической симметрии. Среди аммонийных кристаллов известно, пожалуй, только одно соединение, в котором ФП из кубической фазы наблюдается при высоких температурах — это $(\text{NH}_4)_3\text{VO}_2\text{F}_4$. Согласно [5,6], этот переход происходит при температуре $418 \pm 3\text{ K}$. Структура кристалла в высокотемпературной фазе имеет тип криолита с параметрами элементарной ячейки $a = 9.026\text{ \AA}$, $Z = 4$ [7]. При комнатной температуре симметрия кристалла определена как ромбическая с пространственной группой $Immm$ или $I222_1$ и параметрами $a = 9.026\text{ \AA}$, $b = 9.026\text{ \AA}$, $c = 9.026\text{ \AA}$, $Z = 6$. Кроме того, в области температур $210\text{--}220\text{ K}$ обнаружен дополнительный ФП второго рода [7]. Симметрия кристалла в низкотемпературной области не установлена из-за появления различно ориентированных двойников, но параметры элементарной ячейки даются в ромбической установке: $a = 9.161\text{ \AA}$, $b = 18.71\text{ \AA}$, $c = 6.202\text{ \AA}$, $Z = 6$.

Тот факт, что кристалл в области комнатных температур находится в искаженной фазе, является, несомненно, удачей для проведения исследований. Существует

вероятность получить образцы в моноклинном состоянии, необходимые для кристаллооптических опытов, при выращивании из водного раствора вблизи комнатной температуры. В настоящей работе выполнены поляризационно-оптические исследования и измерение двулучепреломления кристалла $(\text{NH}_4)_3\text{VO}_2\text{F}_4$ в широком интервале температур ($150\text{--}450\text{ K}$) с целью поиска и изучения ФП, а также определения симметрии фаз.

2. Экспериментальные результаты

Синтез $(\text{NH}_4)_3\text{VO}_2\text{F}_4$ выполнялся при смешивании горячего водного раствора аммония ванадиевокислого и плавиковой кислоты с добавлением аммиака



Кристаллизация осуществлялась в процессе медленного охлаждения раствора до комнатной температуры. Выпавший осадок состоял из мелких ($\sim 1\text{ mm}^3$) хорошо ограниченных оранжевых октаэдров, а также содержал тонкие ($\sim 50\text{ \mu m}$) пластинки. На ростовых монокристаллических пластинках срезов $(110)_c$ и $(111)_c$ проведены поляризационно-оптические исследования с помощью микроскопа Axiolab и измерение двулучепреломления по методу компенсатора Берека с точностью ± 0.0001 .

Исследования в поляризованном свете показали, что при комнатной температуре кристалл действительно принадлежит ромбической симметрии. В пластинке $(110)_c$ наблюдается хорошее погасание, а также коноскопическая картина с выходом „острой биссектрисы“ угла оптических осей и плоскостью оптических осей $(100)_c = (100)_{\text{ор}}$ (рис. 1, а). Рентгеновские отражения от этой пластинки соответствуют параметру $c = 6.264\text{ \AA}$. Таким образом, кристаллографические направления кубической и ромбической фаз кристалла $(\text{NH}_4)_3\text{VO}_2\text{F}_4$

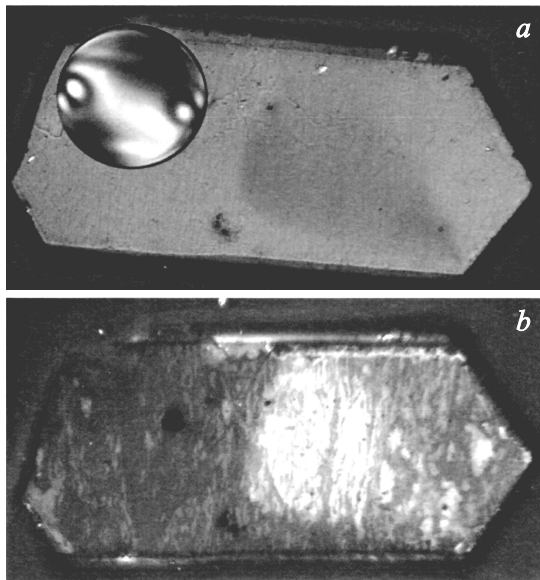


Рис. 1. Исследование пластинки роста $(110)_c = (001)_{or}$ кристалла $(\text{NH}_4)_3\text{VO}_2\text{F}_4$ в поляризованном свете. *a* — форма пластинки и расположение коноскопической фигуры при комнатной температуре; *b* — пятнистая картина погасания в фазах G_3 и G_4 .

соотносятся следующим образом: $(100)_c = (100)_{or}$, $(110)_c = (001)_{or}$, $(110)_c = (010)_{or}$.

В процессе охлаждения пластинки $(110)_c = (001)_{or}$ хорошее погасание сохраняется только до 210 К, ниже и вплоть до температуры жидкого азота кристалл погасает неровно. Появляются неясные пятна с плывущим погасанием, размазанным на $1-2^\circ$ (рис. 1, *b*). При нагревании хорошее погасание восстанавливается при 211 К. Выше комнатной температуры оптическая анизотропия сохраняется до $T_{1\uparrow} = 417\text{ К}$, затем происходит ФП в изотропное состояние. В процессе охлаждения этот ФП затягивается и осуществляется при $T_{1\downarrow} = 413\text{ К}$. Кристалл становится анизотропным и разбивается на двойники.

Результаты наблюдений за монодоменными пластинками $(111)_c$ оказались различными. В одних образцах (*A*) хорошее погасание сохраняется от 417 К до температуры жидкого азота, в других (*B*) оно полностью нарушается ниже 200 К. Появляются яркие размытые цветные полосы и сетка пересекающихся 120° и 60° границ (рис. 2, *a, b*). В процессе нагревания температурная область с такими оптическими неоднородностями сохраняется до 205 К, затем погасание восстанавливается.

Результаты измерения двулучепреломления на различных образцах приведены на рис. 3. Кривая *1* получена на пластинке $(110)_c$ в выходящем острой биссектрисы угла оптических осей. Двулучепреломление (Δn_c) в процессе охлаждения скачком возникает при $T_{1\downarrow} = 413\text{ К}$, постепенно нарастает, а затем начинает уменьшаться ниже $\sim 240\text{ К}$, приближается к нулю и изменяет знак. Двулучепреломление в пластинках *A* и *B* представлено кривыми 2 и 3. Заметно, что величина Δn в пластин-

ке *B* значительно больше, чем в *A*. В то же время температурное поведение двулучепреломления в высокотемпературной области всех образцов приблизительно одинаково: скачок при температуре $T_{1\downarrow} = 413\text{ К}$, медленное возрастание и перегиб зависимости $\Delta n(T)$ в области $\sim 240-250\text{ К}$. В низкотемпературной области в режиме охлаждения, особенно на кривой 2, отчетливо видны две температуры, где кривые $\Delta n(T)$ изменяют наклон: 210

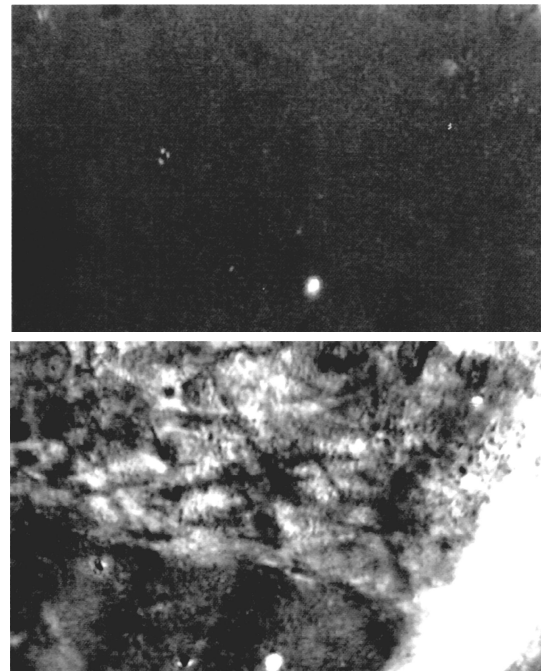


Рис. 2. Фотографии пластинки среза $(111)_c$ (*B*) в разных фазах кристалла $(\text{NH}_4)_3\text{VO}_2\text{F}_4$. *a* — хорошее погасание в фазах G_1 , G_2 и G_3 ; *b* — двойникование в фазе G_4 .

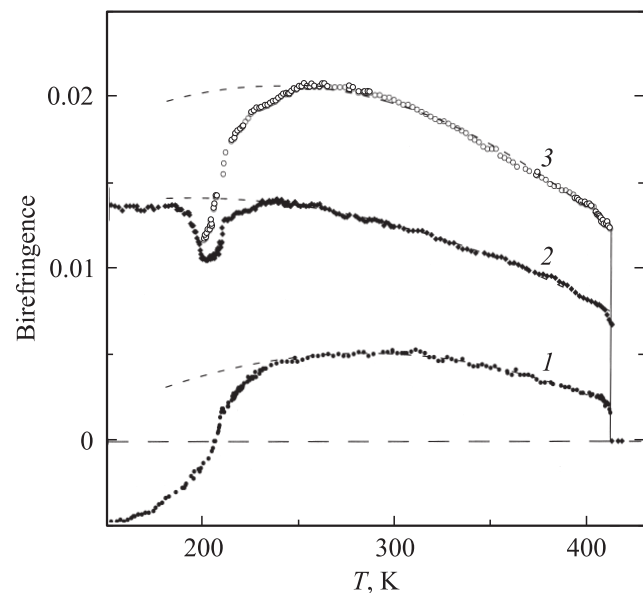


Рис. 3. Температурная зависимость двулучепреломления в пластинках роста $(\text{NH}_4)_3\text{VO}_2\text{F}_4$ в процессе охлаждения. *1* — $\Delta n_c(T)$, *2* — для образца *A*, *3* — для образца *B*.

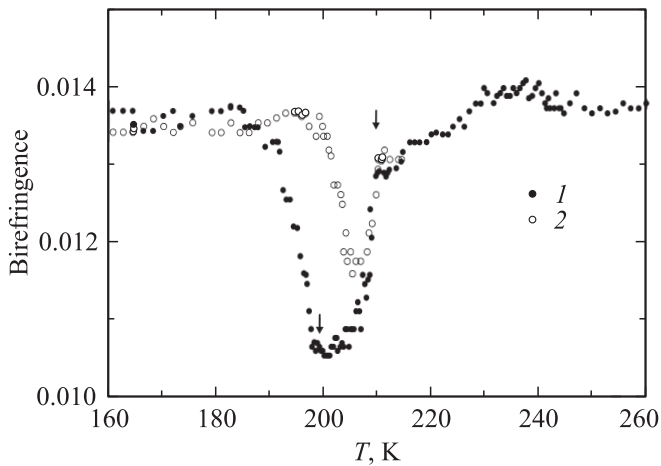


Рис. 4. Зависимость двулучепреломления образца *A* от температуры в режимах охлаждения (1) и нагрева (2). Стрелками указаны переходы при $T_{3\downarrow}$ и $T_{4\downarrow}$.

и 200 К. Измерение двулучепреломления в образце *B* ниже 200 К оказалось невозможным из-за описанных выше оптических неоднородностей, проявляющихся в низкотемпературной области. На рис. 4 показано температурное поведение двулучепреломления образца *A* в процессах нагревания и охлаждения. Видны гистерезисные явления в области температур 190–210 К.

3. Обсуждение результатов

Представленные в настоящей работе результаты оптических исследований $(\text{NH}_4)_3\text{VO}_2\text{F}_4$ свидетельствуют о существовании в кристалле четырех особых температурных точек: $T_1 = 413_{\downarrow}(417_{\uparrow})$ К, $T_2 = 240\text{--}250$ К, $T_3 \approx 210_{\downarrow}(211_{\uparrow})$ К, $T_4 \approx 200_{\downarrow}(205_{\uparrow})$ К. При этих температурах наблюдается или аномальное поведение двулучепреломления, или (и) появление двойниковой структуры, свидетельствующей об изменении сингонии кристалла. Сравнивая величины двулучепреломления при комнатной температуре в исследованных монокристаллических пластинках роста, можно определить ориентацию образцов *A* и *B* относительно осей ромбической элементарной ячейки. Нормаль к пластинке $(111)_c$ *A* расположена под углом 35° к направлению $[001]_{\text{ор}}$, в то время как нормаль к *B* — под углом 35° к $[010]_{\text{ор}}$. Таким образом, при исследовании образца *A* наблюдаются процессы, происходящие вдоль вектора *c* ромбической ячейки, а при исследовании образца *B* — вдоль *b*. Хорошее погасание пластинки *A* во всей области температур согласуется с наблюдениями на образце $(110)_c = (001)_{\text{ор}}$ (рис. 1). Пятнистая картина в нем с неясными границами и „мерцающим“ погасанием создается переплетающимися двойниками малых размеров ($< 1 \mu\text{m}$), возникающими ниже 210 К в результате потери двух плоскостей. Эта слабая структура неразличима в пластинке *A*. В то же время хорошее погасание пластинки *B* вплоть до 200 К позволяет утверждать, что в области температур

210–200 К в кристалле реализуется моноклинная симметрия с особым направлением по $[001]_{\text{ор}}$. Наиболее вероятной группой симметрии этой области температур считаем centrosymmetric $112/m$, хотя есть возможность реализации полярных групп 112 и $11m$. Появление двойников в пластинке *B* ниже 200 К свидетельствует о потере кристаллом оставшихся осей и плоскостей симметрии и переходе в триклинную фазу. Из двух пространственных групп триклинной сингонии останавливаемся на $C_i^1 - P\bar{1}$ с центром инверсии. Таким образом, полученные результаты указывают на существование в кристалле $(\text{NH}_4)_3\text{VO}_2\text{F}_4$ четырех ФП со следующей последовательностью симметрии фаз: кубическая $O_h^5 - Fm\bar{3}m (G_0) \leftrightarrow$ ромбическая $Immm (I222_1) (G_1) \leftrightarrow$ ромбическая $(G_2) \leftrightarrow$ моноклинная $112/m (G_3) \leftrightarrow$ триклинная $C_i^1 - P\bar{1} (G_4)$. ФП $G_0 \leftrightarrow G_1$ является ярко выраженным переходом первого рода. Наблюдаются скачки двулучепреломления, движение фазового фронта и температурный гистерезис $\delta T_1 \approx 4$ К. Переход $G_1 \leftrightarrow G_2$ второго рода сопровождается перегибом зависимости $\Delta n(T)$ с размытой температурой перехода, но не сопровождается изменением сингонии кристалла. При исследовании переходов $G_2 \leftrightarrow G_3$ и $G_3 \leftrightarrow G_4$ не обнаружено скачков двулучепреломления, однако наличие температурных гистерезисов $\delta T_3 \approx 1$ К и $\delta T_4 \approx 5$ К позволяет отнести эти структурные изменения к переходам первого рода.

4. Заключение

Проведенные в работе исследования подтвердили наличие найденного ранее [6,7] ФП в кубическую фазу. Кроме того, в области 210–220 К, в которой предполагался ФП второго рода, в настоящей работе обнаружена последовательность трех ФП. Вся совокупность наблюдаемых экспериментальных данных убедительно указывает на существование сложной последовательности ФП: кубическая $(G_0) \leftrightarrow$ ромбическая $(G_1) \leftrightarrow$ ромбическая $(G_2) \leftrightarrow$ моноклинная $(G_3) \leftrightarrow$ триклинная G_4 , происходящих в кристалле $(\text{NH}_4)_3\text{VO}_2\text{F}_4$ в области температур 420–200 К.

Список литературы

- [1] G. Paradeau, J. Ravez, P. Hagenmüller, H. Arend. *Solid State Commun.* **27**, 591 (1978).
- [2] J. Ravez, G. Paradeau, H. Arend, S.C. Abrahams, P. Hagenmüller. *Ferroelectrics* **28**, 767 (1980).
- [3] И.Н. Флёрков, М.В. Горев, В.Д. Фокина, М.С. Молокеев, Ф.В. Васильев, А.Ф. Бовина, Н.М. Лапташ, *ФТТ* **48**, 8, 1473 (2006).
- [4] И.Н. Флёрков, В.Д. Фокина, А.Ф. Бовина, Е.В. Богданов, М.С. Молокеев, А.Г. Кочарова, Е.И. Погорельцев, Н.М. Лапташ. *ФТТ* **50**, 3, 498 (2008).
- [5] U.R.K. Rao, K.S. Venkateswarlu, B.R. Wani, M.D. Sastry, A.G.I. Dalvi, B.D. Joshi. *Mol. Phys.* **47**, 3, 637 (1982).
- [6] B.R. Wani, U.R.K. Rao, K.S. Venkateswarlu, A.S. Gokhale. *Thermochimica Acta*, **58**, 87 (1982).
- [7] M. Leimkühler, R. Mattes. *J. Solid State Chem.* **65**, 260 (1986).