

Оптические и рентгеновские исследования структурного фазового перехода в криолите $(\text{NH}_4)_3\text{GaF}_6$

© 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 15 декабря 2000 г.)

Выполнены поляризационно-оптические и рентгеновские исследования порошков и монокристаллических пластинок различных срезов кристалла $(\text{NH}_4)_3\text{GaF}_6$ в широком температурном интервале, включающем фазовый переход. Установлена последовательность изменения симметрии: $O_h^5-Fm\bar{3}m$ ($Z = 4$) \leftrightarrow $C_i^1-I\bar{1}$ ($Z = 16$).

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 00-02-16034 и 00-15-96790).

Кристаллы $(\text{NH}_4)_3\text{M}^{3+}\text{F}_6$ (M^{3+} : Al, Cr, Ga, V, Fe, Sc, In) 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 $(\text{NH}_4)\text{F}_6$ и M^{3+}F_6 , связанными вершинами, а межоктаэдрические полиэдры заняты ионами аммония.

В большинстве аммонийных криолитов переходы из кубической фазы связаны с изменением ориентационного движения двух структурных групп: $(\text{NH}_4)^+$ и $(\text{M}^{3+}\text{F}_6)$ [1]. Показано [2,3], что температура потери устойчивости кубической фазы зависит от размера иона M^{3+} , от этого же фактора зависит количество фазовых переходов (ФП) и последовательность смены симметрии. В веществах с малым радиусом трехвалентного иона ($R_{\text{M}^{3+}} \leq R_{\text{Fe}^{3+}}$) происходит только один ФП, в соединениях с более крупными катионами (In) наблюдались два ФП [3], а в $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$ — три [4,5]. Недавние исследования на порошках и монокристаллах [6] позволили установить последовательность изменения симметрии в криолите со скандием: $O_h^5-Fm\bar{3}m$ ($Z = 4$) \leftrightarrow $C_{2h}^5-P12_1/n1$ ($Z = 2$) \leftrightarrow C_{2h}^3-I12/ml ($Z = 16$) \leftrightarrow $C_i^1-I\bar{1}$ ($Z = 16$).

Симметрия самой низкотемпературной фазы является триклинной. Ее ячейка Бравэ выбрана объемно центрированной с четырехкратным увеличением объема по сравнению с исходной кубической гранецентрированной.

В соединении с малым трехвалентным катионом Ga^{3+} — $(\text{NH}_4)_3\text{GaF}_6$ [3] — рентгеновские исследования, проведенные на порошках в интервале температур, включающем ФП, показали, что симметрия кристалла выше $T_0 = 250$ К является кубической $Fm\bar{3}m$ ($Z = 4$), ниже перехода на дифрактограммах наблюдается расщепление линий. Сверхструктурные отражения, которые могли бы отмечать изменение трансляционной симметрии, не обнаружены. Индексирование наблюдавшихся на дифрактограммах линий проведено в тетрагональной псевдоячейке с параметрами $a_t \approx a_0/\sqrt{2}$, $c_t \approx a_0$. Возможная симметрия низкотемпературной фазы определена в [3] как триклинная $P\bar{1}$.

Согласно предположениям авторов работы [5], аммонийные криолиты имеют одинаковую симметрию самой низкотемпературной фазы. Этот вывод сделан на основании близких по величине значений полного изменения энтропии при переходах в $(\text{NH}_4)_3\text{GaF}_6$ и $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$, а также из вида их фазовых ($P-T$)-диаграмм.

Известно, что рентгенодифракционные исследования малых искажений структуры предпочтительнее проводить на монокристаллических образцах, чем на порошковых. Авторы работы [6] определили сложную последовательность изменения симметрии $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$, исследуя законы двойникования и наблюдая за рентгеновскими отражениями от ориентированных монокристаллических пластинок. В отличие от работы [3] удалось наблюдать сверхструктуру и констатировать изменение трансляционной симметрии. Настоящее исследование проведено с целью уточнения симметрии низкотемпературной фазы $(\text{NH}_4)_3\text{GaF}_6$.

Синтез соединения $(\text{NH}_4)_3\text{GaF}_6$ производился взаимодействием эквивалентных количеств выпаренного до начала кристаллизации раствора $\text{GaF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в 40 vol.% плавиковой кислоте и насыщенного раствора NH_4F . Небольшие ($\approx 2-3$ мм³), хорошо ограненные монокристаллы были выращены методом медленного регулируемого испарения раствора синтезированного вещества в 10 vol.% кислоте HF при плавном снижении температуры кристаллизации от 333 до 293 К в течение семи суток.

На тонких кристаллических пластинках различных кристаллографических направлений проведены исследования с помощью поляризационного микроскопа. В процессе охлаждения при температуре $T_0 = 250$ К наблюдается ФП из кубической фазы, сопровождающийся появлением двойников и растрескиванием. В очень тонком (< 0.05 мм) образце в поляризованном свете наблюдается сложная переплетающаяся двойниковая структура с неровным, зависящим от температуры положением погасания. Доменные границы имеют направления вдоль [100] и [110]. Общая картина двойникования повторяет наблюдавшуюся в триклинной фазе $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$ структуру, но с еще более мелкими доменами. К сожалению, не

удалось получить достаточно обширные монодоменные области, на которых можно было бы (подобно [6]) с хорошей точностью измерить температурную зависимость угла поворота оптической индикатрисы. Однако полученных результатов достаточно для того, чтобы утверждать, что в кристалле $(\text{NH}_4)_3\text{GaF}_6$ имеет место следующее изменение симметрии: кубическая (G_0) \leftrightarrow триклинная (G_1).

Рентгеновские исследования кристалла $(\text{NH}_4)_3\text{GaF}_6$ выполнены в широком температурном интервале (100–300 К) на дифрактометре ДРОН-2.0, оснащенный низкотемпературной УРНТ-180 приставкой (Cu K_α -излучение, графитовый монохроматор). В качестве образцов использовались монокристаллические пластинки срезов $(110)_0$ и $(111)_0$, а также порошки, полученные из монокристаллов $(\text{NH}_4)_3\text{GaF}_6$ (здесь и далее нижний индекс в обозначении плоскостей и направлений указывает фазу кристалла).

Система рентгеновских рефлексов в исходной фазе G_0 соответствует кубической симметрии с гранецентрированной ячейкой F [7], параметры ячейки при 353 К приведены в таблице. Ниже температуры ФП $T_0 = 250$ К появляются изменения в профилях рентгеновских отражений от монокристаллических пластинок и расщепления рефлексов на дифрактограммах порошков (см. таблицу).

Кроме того, ниже температуры перехода (фаза G_1) возникает система сверхструктурных отражений типа

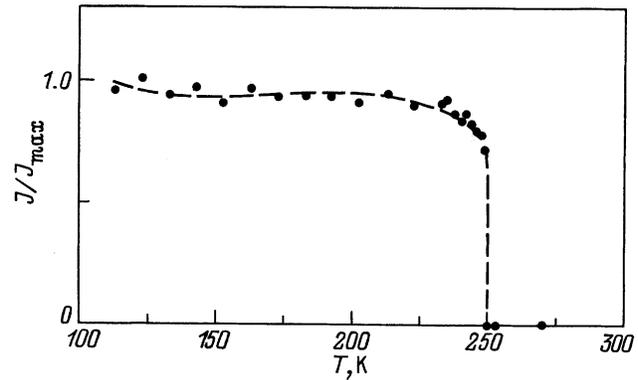


Рис. 1. Температурное поведение интегральной интенсивности сверхструктурного рефлекса $(5/2, 5/2, 5/2)$. Индексы рефлекса согласованы с параметрами ячейки исходной фазы G_0 .

$(hk0)$, (hkl) и $(h + 1/2, h + 1/2, h + 1/2)$, где h — любое целое число. Расщепления рефлексов в фазе G_1 соответствуют триклинной симметрии. Появление же сверхструктурных рефлексов с нецелыми значениями индекса h свидетельствует об изменении объема ячейки Бравэ в результате ФП. На рис. 1 представлена температурная зависимость интегральной интенсивности сверхструктурного рефлекса $(5/2, 5/2, 5/2)$. Из этого рисунка видно, что при переходе из фазы G_0 в фазу G_1 названный рефлекс возникает скачком и практически сразу достигает насыщения. Поскольку интенсивность сверхструктурного рефлекса отражает смещение атомов в ячейке относительно исходных положений, можно утверждать, что в исследуемом кристалле основные искажения структуры происходят в узком температурном интервале ниже ФП.

Температурные зависимости линейных и угловых параметров кристаллической ячейки в фазах G_0 и G_1 определялись по положению компонент рефлекса $(8, 8, 0)$. Результаты этих исследований приведены на рис. 2 и 3. Из рис. 2 видно, что параметры элементарной ячейки резко изменяются при переходе из кубической фазы G_0 в фазу G_1 , однако скачок объема ячейки небольшой и составляет около 0.4% V_0 . Линейные размеры триклинной ячейки $(\text{NH}_4)_3\text{GaF}_6$ вдоль направлений \mathbf{a} и \mathbf{b} уменьшаются и практически совпадают, а вдоль \mathbf{c} наблюдается увеличение параметра. Подобные температурные зависимости размеров ячейки наблюдались в скандиевом криолите, где величины параметров были на ≈ 0.2 Å больше.

Угловые параметры ячейки Бравэ (рис. 3) также имеют много общего в этих двух кристаллах: в триклинных фазах угол $\beta < 90^\circ$, $\alpha > 90^\circ$, а угол γ мало отличается от 90° . В точке $T = T_0$ отклонения угловых параметров ячейки Бравэ от прямого угла $(90 - \alpha)$ и $(90 - \beta)$ возникают скачком, а затем плавно нарастают во всем исследованном интервале температур. Такая зависимость значительно отличается от поведения интенсивности сверхструктурных рефлексов (рис. 1).

Погасания структурных и сверхструктурных отражений, расщепления специально выбранных рефлек-

Кристаллографические характеристики $(\text{NH}_4)_3\text{GaF}_6$

	G_1	G_0
Пространственная группа	$C_i^1 - \bar{1}$	$O_h^5 - Fm\bar{3}m$
Z	16	4
T_{exp}, K	170	300
Параметры ячейки Бравэ		
$\mathbf{a}, \text{Å}$	$-\mathbf{b}_0 + \mathbf{c}_0$ 12.605	\mathbf{a}_0 9.039
$\mathbf{b}, \text{Å}$	$\mathbf{b}_0 + \mathbf{c}_0$ 12.590	\mathbf{b}_0 9.039
$\mathbf{c}, \text{Å}$	$2\mathbf{a}_0$ 18.363	\mathbf{c}_0 9.039
α, deg	90.24	90
β, deg	89.31	90
γ, deg	89.89	90
$V, \text{Å}^3$	2914.118	738.514
Схема расщепления рефлексов		
$(hh0)$		
(hhh)		
Наличие сверхструктурных рефлексов	+	-

сов при отражении рентгеновских лучей от монокристаллических пластинок позволили выбрать конкретную пространственную группу. В общепринятой установке (см. [7]) ячейка Бравэ триклинной фазы G_1 должна быть простой, но для удобства мы выбрали объемно центрированную — $I\bar{1}$ ($Z = 16$). Видно, что в фазе G_1 объемно центрированная ячейка Бравэ имеет в 4 раза больший объем, чем в фазе G_0 . Однако примитивные ячейки в G_0 , G_1 содержат соответственно 1, 8 формульных единиц. Сведения о симметрии фаз $(NH_4)_3GaF_6$, размерах и ориентации ячеек Бравэ собраны в таблице.

В отличие от исследований работы [3], в которой симметрия фазы G_3 определена как $P\bar{1}$, а выбор ячейки Бравэ не сделан, наши исследования помимо выяснения точечной симметрии позволили констатировать изменение трансляционной симметрии. Таким образом, настоящие исследования позволяют утверждать, что симметрии высокотемпературной и низкотемпературной фаз

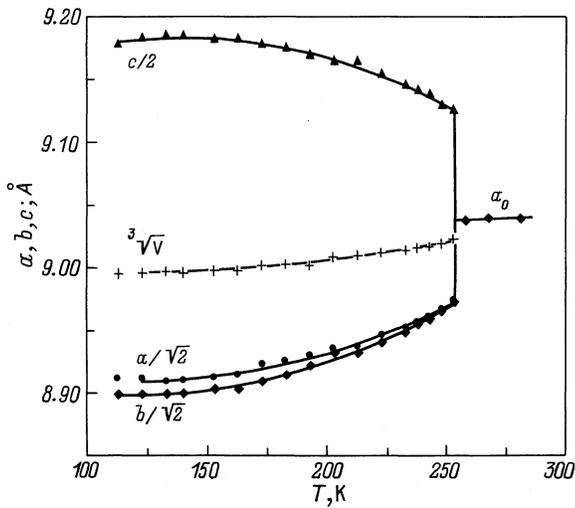


Рис. 2. Зависимость линейных размеров и объема ячейки Бравэ кристалла $(NH_4)_3GaF_6$ от температуры. Объем элементарной ячейки V в фазе G_1 уменьшен в 4 раза.

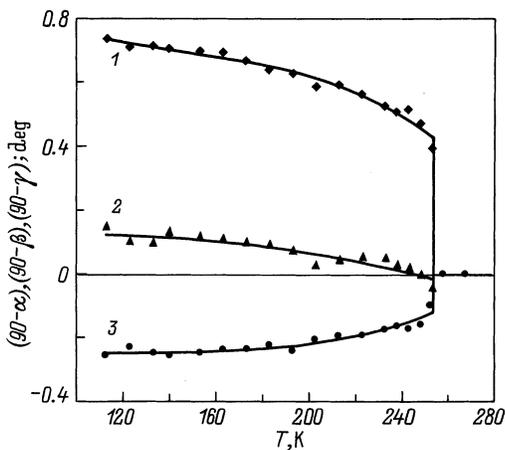


Рис. 3. Температурные зависимости угловых параметров ячейки Бравэ кристалла $(NH_4)_3GaF_6$. 1 — $(90 - \beta)$, 2 — $(90 - \gamma)$, 3 — $(90 - \alpha)$.

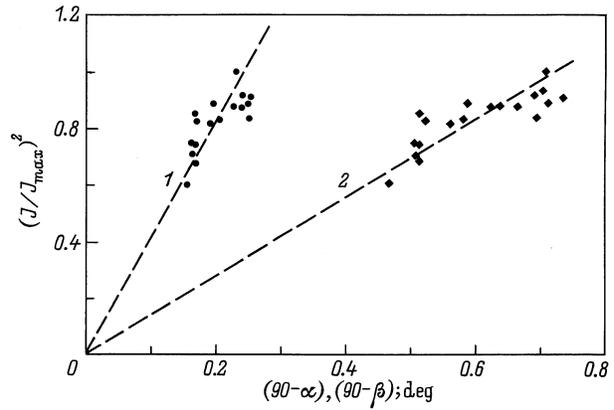


Рис. 4. Зависимость квадрата интегральной интенсивности сверхструктурного рефлекса $(5/2, 5/2, 5/2)$ от величины искажения прямоугольной ячейки Бравэ в триклинной фазе кристалла $(NH_4)_3GaF_6$. 1 — $(90 - \alpha)$, 2 — $(90 - \beta)$.

двух аммонийных криолитов $(NH_4)_3GaF_6$ и $(NH_4)_3ScF_6$ одинаковы: $Oh^5-Fm\bar{3}m$ ($Z = 4$) и $C_i^1-I\bar{1}$ ($Z = 16$). Первый кристалл в процессе охлаждения переходит в триклинную фазу сразу, второй — в три этапа. О том, что в этих двух кристаллах происходят одинаковые структурные изменения в результате ФП свидетельствуют исследования теплоемкости [5]. Суммарное изменение энтропии в процессе трех ФП в $(NH_4)_3ScF_6$ составляет $\Sigma \Delta S_i = 20.79 \pm 1.53 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$, а в $(NH_4)_3GaF_6$ $\Delta S = 23.0 \pm 1.6 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$.

Проведенные исследования позволяют сделать некоторые заключения о возможной взаимосвязи параметра перехода и сдвиговой деформации, появляющейся ниже перехода. Как было показано выше, изменения угловых параметров элементарной ячейки не пропорциональны изменению интенсивности сверхструктурных рефлексов, однако, согласно рис. 4, эти величины имеют квадратичную взаимосвязь. На основании этого можно сделать вывод о несобственном характере сегнетоэластического ФП в $(NH_4)_3GaF_6$, а также заключить, что зависимость, приведенная на рис. 1, отражает температурное поведение его микроскопического параметра.

Список литературы

- [1] A. Sasaki, Y. Furukawa, D. Nakamura, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **93**, 1142 (1989).
- [2] K. Kobayashi, T. Matsuo, H. Suga, S. Khairoun, A. Tressaud. Solid State Commun. **53**, 8, 719 (1985).
- [3] A. Tressaud, S. Khairoun, L. Rabardel, T. Kobayashi, T. Matsuo, H. Suga. Phys. Stat. Sol. (a), **98**, 2, 407 (1986).
- [4] И.Н. Флёрков, М.В. Горев, Т.В. Ушакова. ФТТ **41**, 3, 523 (1999).
- [5] M.V. Gorev, I.N. Flerov, A. Tressaud. J. Phys.: Cond. Matter **11**, 7493 (1999).
- [6] С.В. Мельникова, С.В. Мисюль, А.Ф. Бовина, М.Л. Афанасьев. ФТТ **42**, 2, 336 (2000).
- [7] International Tables for X-ray crystallography. The Kynoch press, Birmingham, England (1952). V. 1.