

Фазовый переход из кубической в моноклинную фазу в криолите $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$ — исследование методом комбинационного рассеяния света

© А.Н. Втюрин, А. Белю*, А.С. Крылов, М.Л. Афанасьев, А.П. Шибанин**

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

* Universite du Maine, Le Mans, 72085 Cedex 9, France

** Институт геологии Сибирского отделения Российской академии наук, 630090 Новосибирск, Россия

E-mail: vtyurin@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 8 мая 2001 г.)

Методом спектроскопии комбинационного рассеяния выполнены исследования перехода из кубической в моноклинную фазу в кристалле криолита $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$. Наблюдались резкие аномалии частот и полуширин линий КР, соответствующих внутренним колебаниям ионов ScF_6^{3+} , а также решеточных колебаний; конденсации мягких решеточных мод не обнаружено. Сделан вывод, что исследованный фазовый переход связан главным образом с ориентационным упорядочением этих ионов.

Работа выполнена при поддержке INTAS (грант № 97-10177), Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 00-02-16034) и программы интеграции СО РАН.

Криолиты — одно из семейств перовскитоподобных кристаллов (пространственная группа неискаженной структуры $Fm\bar{3}m$, $Z = 4$). Они являются актуальными объектами исследования как с точки зрения практических приложений, так и в качестве модельных сред для изучения механизмов фазовых переходов (ФП) [1]. Исследование фазовых переходов фтористых соединений этого семейства обычно затруднено их сравнительно высокими температурами; присутствие ионов аммония в структуре приводит к снижению температур переходов [2], что делает и особенно привлекательными для исследований.

Как установлено к настоящему времени, в большинстве аммонийсодержащих криолитов переходы связаны с ориентационными движениями молекулярных ионов MeF_6^+ и NH_4^+ , при этом последовательность фазовых превращений, их температура и механизм могут существенно изменяться в зависимости от радиуса трехвалентного катиона [2]. В криолите $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$ наблюдалась последовательность фазовых переходов $Fm\bar{3}m$ ($Z = 4$) \leftrightarrow $P12_1/n1$ ($Z = 2$) \leftrightarrow $I12/m1$ ($Z = 16$) \leftrightarrow $I\bar{1}$ ($Z = 16$) с температурами переходов $T_1 = 330$, $T_2 = 293$ и $T_3 = 243$ К соответственно [2,3]. Кубическая симметрия высокотемпературной фазы (показана на рис. 1) предполагает, что по крайней мере одна из подрешеток ионов аммония (на рисунке обозначена $(\text{NH}_4)I$) ориентационно разупорядочена (соответствующая локальная симметрия положения иона O_h); логично предположить, что наблюдаемая последовательность ФП (или по крайней мере первый из них) связана с их упорядочением. В то же время авторами [2,3] отмечалось, что наблюдаемое при первом ФП изменение энтропии слишком велико, чтобы объяснить его упорядочением только ионов NH_4^+ ; было высказано предположение о возможности одновременного ориентационного упорядочения подрешетки ионов ScF_6^+ при этом переходе.

В целях выяснения роли движений молекулярных ионов в механизме этого ФП и была предпринята настоящая работа.

1. Эксперимент

Синтез соединения производился взаимодействием эквивалентных количеств NH_4F и Sc_2O_3 в HF (10%). Ограниченные монокристаллы были выращены путем ме-

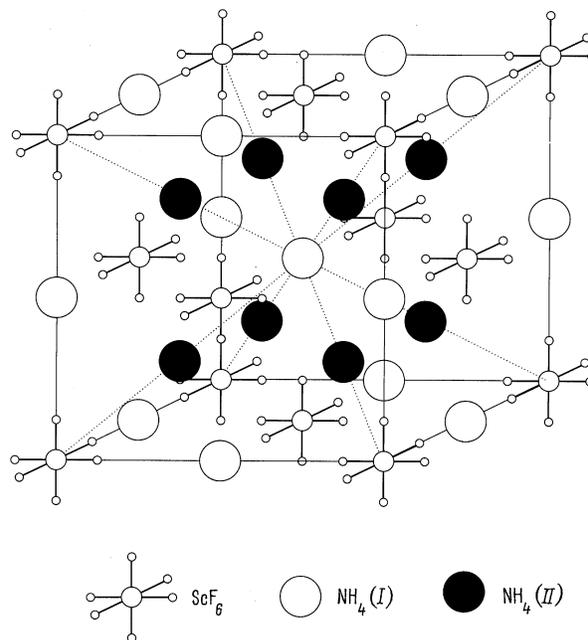


Рис. 1. Структура кубической фазы кристалла $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$.

дленного регулируемого испарения нейтрального насыщенного водного раствора при 305 К в течение 8 месяцев. Кристаллы представляли собой тонкие прямоугольные пластины с хорошо сформированными гранями (типичный размер $5 \times 5 \times 0.5$ mm), не содержащие видимых в микроскоп дефектов или включений, и использовались для получения спектров без дополнительной обработки. Спектры были получены на КР-спектрометрах Jobin Ivon U-1000 и T-64000 с матричной регистрацией, с использованием микронасадок. На втором спектрометре для получения высокочастотных спектров широких линий внутренних колебаний ионов аммония использовалась схема однократного монохроматора, в области частот ниже 1000 cm^{-1} с целью максимального ослабления крыла упругого рассеяния — схема тройного монохроматора с вычитанием дисперсии; обрезание низких частот производилось от 8 cm^{-1} . Спектральная ширина щелей — от 5 (в области высоких частот) до 1 cm^{-1} , спектральный размер ячейки регистрирующей матрицы в режиме тройного монохроматора — $650/1024 \text{ cm}^{-1}$, время накопления сигнала — до 600 s. В качестве источника возбуждения использовалось поляризованное излучение 514.5 nm Ar^+ лазера мощностью 200 mW. Исследуемый фазовый переход при $T_1 = 330 \text{ K}$ отчетливо первого рода сопровождается значительными спонтанными деформациями образца; в связи с этим принимались специальные меры, чтобы исключить возможность локального нагрева и возникновения дефектов в области фокусировки возбуждающего излучения. Точность стабилизации температуры образца во время съемки спектра была не хуже 0.2 K .

2. Результаты и обсуждение

Поскольку ранее высказывалось предположение о возможной роли подрешетки аммония в механизме исследуемого фазового перехода, в первую очередь была исследована высокочастотная часть спектра КР ($1200\text{--}4500 \text{ cm}^{-1}$), где расположены внутренние колебания этих ионов. Эволюция этих спектров с температурой показана на рис. 2. Как видно из рисунка, спектры в этой области меняются крайне незначительно; резкие изменения в области перехода (первого рода) отсутствуют, идет непрерывное постепенное нарастание фона, связанное, видимо, с ростом влияния хорошо известного сильного ангармонизма колебаний иона NH_4^+ . Большие ширины линий, особенно в области $2800\text{--}3500 \text{ cm}^{-1}$ (порядка сотен обратных сантиметров), соответствующей валентным внутренним колебаниям этого иона [4], могут быть связаны как с сильным ангармонизмом, так и с ориентационной неупорядоченностью аммонийных подрешеток. О значительном ангармонизме этих мод говорят также растущие с температурой интенсивности широких двухфонных полос в области 2500 и 3700 cm^{-1} .

Второй исследованный спектральный диапазон ($8\text{--}650 \text{ cm}^{-1}$ на рис. 3) включает внутренние моды колебаний молекулярных ионов ScF_6 и решеточные колебания. Симметрия положения октаэдрических ионов

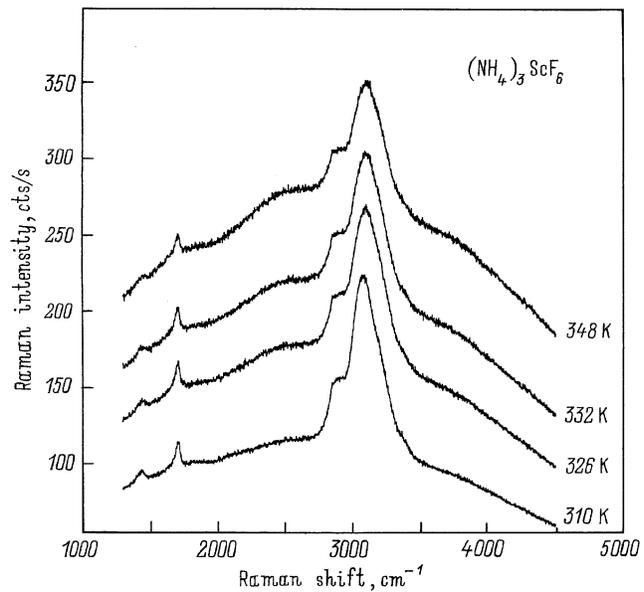


Рис. 2. Спектры кристалла $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$ в области внутренних колебаний ионов аммония.

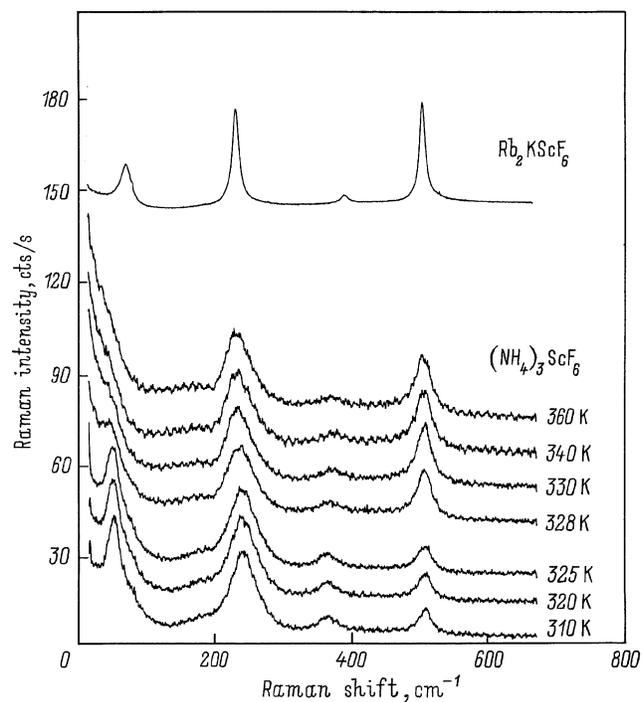


Рис. 3. Трансформация низкочастотной части спектров кристалла $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$ с температурой. Для сравнения показан спектр изоморфной кубической фазы кристалла Rb_2KScF_6 .

в решетке кубической фазы совпадает с симметрией свободного иона, поэтому совпадают и правила отбора; частоты активных в КР колебаний свободного иона равны $\nu_1(A_{1g}) = 498$, $\nu_2(E_g) = 390$ и $\nu_5(F_{2g}) = 230 \text{ cm}^{-1}$ (значения частот и обозначения — из [4]). Полученные в кубической фазе частоты равны 510 , 385 , 240 cm^{-1}

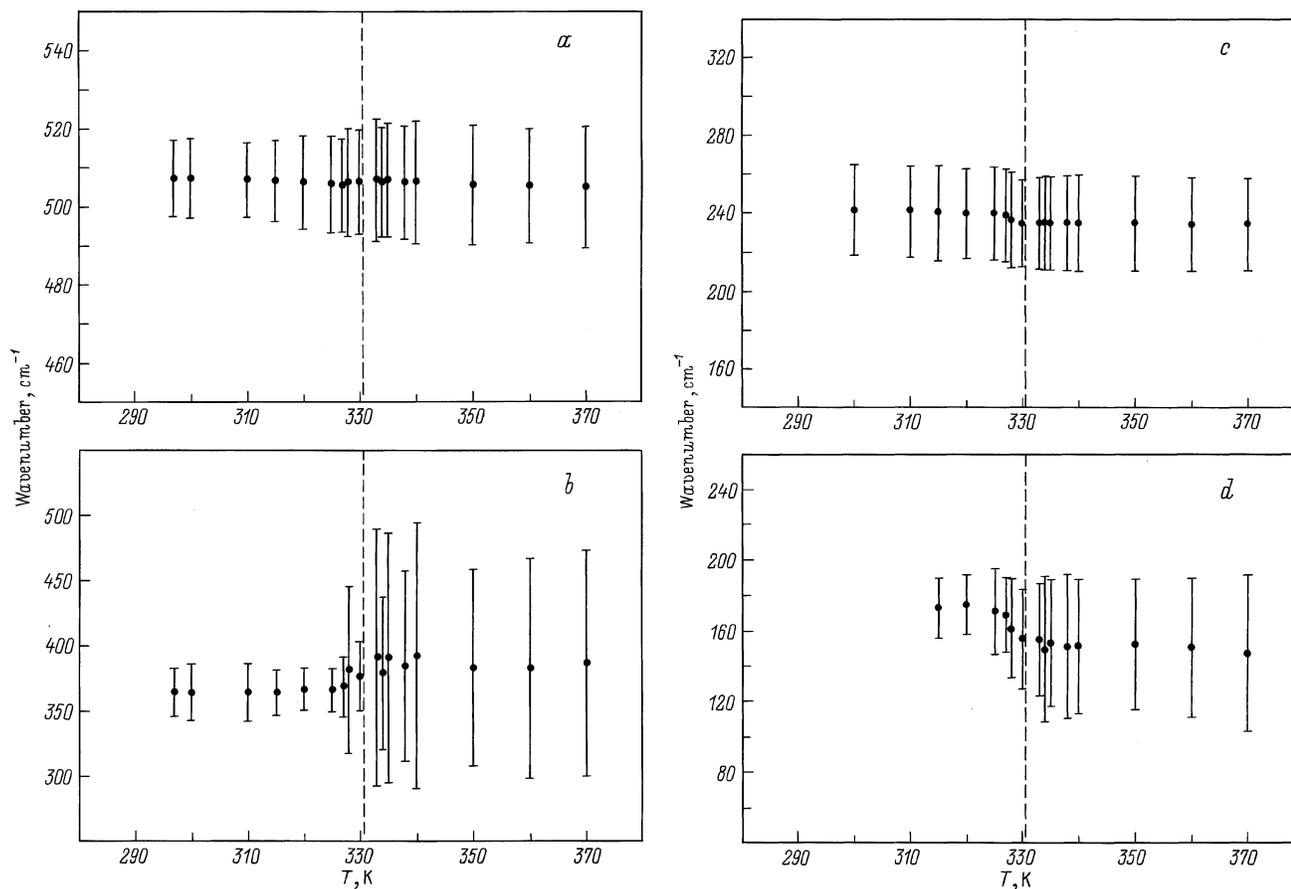


Рис. 4. Температурные зависимости частот и полуширин (показаны вертикальными линиями) внутренних колебаний иона ScF_6 (a – c) и решеточного колебания подрешетки аммония (d).

(значения взяты при 360 К), что свидетельствует о слабом искажении ионов кристаллической решеткой. В то же время линии сильно уширены. Для сравнения на том же рисунке показан неполяризованный спектр изоморфной кубической фазы кристалла Rb_2KScF_6 при комнатной температуре; видно, что в исследуемом кристалле полуширины соответствующих линий больше в несколько раз.

Согласно правилам отбора для кубической фазы (подробный анализ был произведен в [5]), в ее спектре КР должна наблюдаться одна решеточная линия, соответствующая трансляционному колебанию одной из подрешеток аммония (с локальной симметрией иона T_d). Ей соответствует сильно уширенная слабая полоса с максимумом в районе 150 cm^{-1} (360 К). Сдвиг ее частоты по сравнению со спектром Rb_2KScF_6 хорошо коррелирует с изменением массы иона. Кроме этого, наблюдается также широкое крыло центрального пика, связанное, очевидно, с сильной разупорядоченностью структуры кубической фазы.

Понижение температуры до перехода в моноклинную фазу приводит к значительным изменениям в этой части спектра. Резко уменьшаются ширины всех линий, что сопровождается повышением частоты колебаний (рис. 4).

На фоне широкого низкочастотного крыла возникает новая линия, хорошо видная на рис. 3.

Все изменения происходят скачком, в интервале 1–2 К, и в дальнейшем заметной модификации спектра в пределах области существования моноклинной фазы не наблюдается. Это хорошо коррелирует с тем, что данный фазовый переход является переходом I рода, хотя заметных гистерезисных эффектов обнаружено не было.

Сильное уширение линий, соответствующих внутренним колебаниям ионов ScF_6^{3+} , а также колебанию подрешетки $(\text{NH})_{4II}$, в кубической фазе свидетельствует, что они также разупорядочены. Видимо, более тяжелые ионы ScF_6^{3+} определяют главным образом и природу широкого низкочастотного крыла. Резкое сужение и высокочастотный сдвиг линий подтверждают, что фазовый переход из кубической фазы в моноклинную связан с процессами упорядочения, однако основной упорядочивающейся структурной единицей являются ионы ScF_6^{3+} , поэтому их внутренние моды модифицируются наиболее существенно. Упорядочение подрешетки ScF_6^{3+} ужесточает потенциальный рельеф структуры в целом, в результате чего модифицируются и колебания аммонийных групп, хотя и в меньшей степени, в то время как внутренние колебания аммонийных ионов остаются сильно ушире-

ны. Ввиду чрезвычайно большого уширения этих мод трудно с определенностью сказать, какая из аммонийных подрешеток разупорядочена сильнее, однако, судя по значительному изменению параметров линии решеточного колебания 150 cm^{-1} , подрешетка $(\text{NH})_4II$ играет в этом переходе не меньшую роль, чем $(\text{NH})_4I$. Судя по значительным ширинам внутренних колебаний обеих аммонийных подрешеток, они остаются разупорядоченными и в моноклинной фазе и процессы их упорядочения могут определять механизмы нижележащих переходов.

Авторы искренне благодарны К.С. Александрову и И.Н. Флёрву за предоставленные образцы и полезное обсуждение результатов.

Список литературы

- [1] К.С. Александров, Б.В. Безносиков. Перовскитоподобные кристаллы. Изд-во СО РАН, Новосибирск (1999).
- [2] С.В. Мельников, С.В. Мисюль, А.Ф. Бовина, М.Л. Афанасьев. ФТТ **42**, 2, 336 (2000).
- [3] И.Н. Флёрв, М.В. Горев, Т.В. Ушакова. ФТТ **41**, 3, 523 (1999).
- [4] К. Накамото. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. Мир, М. (1966).
- [5] M. Cousi, S. Khairoun, A. Trassaud. Phys. Stat. Sol. (a) **98**, 1, 423 (1986).