

Исследования фазовых диаграмм аммонийных криолитов $(\text{NH}_4)_3\text{Ga}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_6$

© М.В. Горев, И.Н. Флёров, А. Трессо*, Д. Деню*, А.И. Зайцев, В.Д. Фокина

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

* Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, F-33608 Pessac, France

(Поступила в Редакцию 4 декабря 2001 г.)

Выполнены исследования фазовых T - p - и T - x -диаграмм и калориметрических свойств твердых растворов криолитов $(\text{NH}_4)_3\text{Ga}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_6$ с $x = 0, 0.1, 0.35, 0.4, 0.6, 0.8, 1$. Определены термодинамические параметры фазовых переходов. Обсуждается обобщенная фазовая диаграмма и взаимосвязь последовательных структурных превращений в ряду аммонийных криолитов $(\text{NH}_4)_3\text{M}^{3+}\text{F}_6$.

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

Кристаллы аммонийных криолитов $(\text{NH}_4)_3\text{M}^{3+}\text{F}_6$ в исходной высокотемпературной фазе имеют кубическую решетку $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ ($Z = 4$), в которой вдоль ребер ячейки чередуются фторные октаэдры M^{3+}F_6 и $(\text{NH}_4)^+\text{F}_6$. Межоктаэдрические пустоты заняты ионами аммония. При понижении температуры все известные соединения испытывают единичные или последовательные структурные фазовые переходы. Многочисленные исследования, проведенные в последнее время различными методами, позволили выявить некоторые характерные особенности таких переходов.

Температуры фазовых переходов и последовательности искаженных фаз в аммонийных криолитах существенно зависят от размера трехвалентного катиона M^{3+} . В случае больших ионов M^{3+} (Sc, In) наблюдается последовательность из трех фазовых переходов [1–3]. В кристаллах с малыми размерами ионов M^{3+} (Ga, V, Cr, Fe) происходит один фазовый переход первого рода из кубической фазы в триклинную [1,2,4]. Кристалл $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$, имеющий наименьший размер катиона M^{3+} , испытывает последовательность из двух фазовых переходов [5].

В результате исследований теплоемкости аммонийных криолитов были определены термодинамические параметры фазовых переходов [1–3,5–8]. Обнаруженное большое изменение энтропии связано со значительной ролью процессов упорядочения. Согласно модели [1,5,6], при фазовых переходах происходит ориентационное упорядочение как фторных октаэдрических, так и тетраэдрических аммонийных ионных групп.

В кубической фазе в случае жестких правильных фторных октаэдров ионы фтора могут находиться или на ребрах ячейки в положениях $24e$ или в положениях $192f$. В последнем случае имеются восемь равновероятных ориентаций октаэдра. Аммонийные ионы занимают в кубической ячейке два различных положения: $8c$ и $4b$. В первом случае они находятся в межоктаэдрических полостях и могут иметь только одну ориентацию. Во втором положении ионы аммония находятся внутри

октаэдра и разупорядочены в соответствии с симметрией занимаемого ими места, имея две возможные ориентации. Таким образом, изменение энтропии, связанное с полным ориентационным упорядочением октаэдрических и тетраэдрических ионных групп, составляет $\Delta S = R(\ln 2 + \ln 8) = R \ln 16$. Эта величина хорошо согласуется с экспериментальными результатами, полученными для криолитов [1,2,5–7].

Модель фазового перехода, связанная с одновременным упорядочением октаэдров и тетраэдров, в галлиевоом криолите подтверждена ЯМР-исследованиями [9], где было показано, что времена спин-решеточной релаксации и протонов и фторов испытывают скачок при температуре фазового перехода.

В скандиевом соединении из трех фазовых переходов $G_0 \rightarrow G_1 \rightarrow G_2 \rightarrow G_3$ только переходы $G_0 \rightarrow G_1$ при T_1 и $G_1 \rightarrow G_2$ при T_2 могут быть связаны с процессами ориентационного упорядочения, поскольку лишь они сопровождаются значительными изменениями энтропии, близкими к $R \ln 8$ и $R \ln 2$ соответственно. Согласно ЯМР-исследованиям кристалла $(\text{NH}_4)_3\text{InF}_6$ [10], который также возможно испытывает последовательность из трех фазовых переходов [1], времена спин-решеточной релаксации ведут себя аномально лишь при T_1 и T_2 . Причем характер движения ионов фтора существенно изменяется как при T_1 , так и при T_2 . Таким образом, скорее всего, изменение энтропии при фазовом переходе из кубической фазы связано и с упорядочением аммонийных тетраэдров ($R \ln 2$), и с частичным упорядочением октаэдров ($R \ln 4$) [2,4,8]. Окончательное упорядочение октаэдров происходит при втором фазовом переходе ($\Delta S_2 = R \ln 2$). Третий фазовый переход является ярко выраженным переходом первого рода с чрезвычайно большим гистерезисом и небольшим изменением энтропии [2,8]. Можно предположить, что фазы G_2 и G_3 представляют собой два полностью упорядоченных варианта исходной фазы, различающиеся между собой лишь характером ориентаций тетраэдров в положении $4b$.

Гидростатическое давление, так же как и уменьшение размера иона M^{3+} , приводит к уменьшению объема элементарной ячейки кристалла, изменению взаимодействий в решетке и соответственно должно вызывать изменение температур и последовательностей структурных превращений. Фазовые $T-p$ -диаграммы аммонийных криолитов $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$ и $(\text{NH}_4)_3\text{GaF}_6$ исследовались в работах [3,8]. Для обоих соединений под давлением обнаружены тройные точки и смена последовательностей структурных искажений. При высоких давлениях в скандиевом соединении реализуется прямой фазовый переход $G_0 \rightarrow G_3$, а в галлиевом криолите появляется последовательность индуцированных давлением фаз $G_0 \rightarrow G_4 \rightarrow G_5 \rightarrow G_3$. Было сделано предположение, что фазовая диаграмма галлиевого криолита является продолжением диаграммы скандиевого соединения в области более высоких давлений.

Цель данной работы — выяснение взаимосвязи между различными последовательными структурными искажениями в аммонийных криолитах и построение обобщенной фазовой диаграммы, включающей все наблюдаемые при атмосферном и высоком давлениях фазовые переходы в кристаллах $(\text{NH}_4)_3M^{3+}F_6$. Для этого выполнены исследования теплоемкости твердых растворов $(\text{NH}_4)_3\text{Ga}_x\text{Sc}_{1-x}\text{F}_6$ и влияния гидростатического давления на температуры фазовых переходов в них.

Твердые растворы $(\text{NH}_4)_3\text{Ga}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_6$ с $x = 0, 0.1, 0.35, 0.4, 0.6, 0.8, 1$ были получены в виде мелкодисперсного порошка методом твердофазного синтеза при температуре 600 К. Исходные реактивы $(\text{NH}_4)_3\text{GaF}_6$ и $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$, взятые в соответствующих мольных пропорциях, помещались в платиновые пробирки, которые запаивались в атмосфере аргона. Идентификация полученных в результате синтеза соединений проводилась на рентгеновском дифрактометре. Синтезированные образцы действительно являются кристаллическими соединениями со структурой криолита. Признаков, указывающих на наличие в твердых растворах исходных соединений (по крайней мере, больше 5%), не обнаружено. При комнатной температуре соединения с $x = 0.6, 0.4, 0.35, 0.1$ имеют кубическую структуру, а твердый раствор с $x = 0.8$ характеризуется моноклинной симметрией, соответствующей одной из искаженных фаз скандиевого криолита. Кубическая фаза в последнем образце обнаружена при температуре выше ~ 330 К.

По данным рентгеновской дифракции, рассчитаны величины параметра элементарной ячейки a_0 кубической фазы. Согласно правилу Vegard [9], в случае реализации непрерывного ряда твердых растворов двух соединений должна существовать линейная связь между параметром a_0 и концентрацией твердого раствора x . Из рис. 1, a видно, что параметры почти всех соединений удовлетворительно описываются линейной зависимостью. Исключение представляет состав с $x = 0.35$, для которого отклонения от аппроксимирующей прямой составили ~ 0.1 по концентрации и 0.002 nm по параметру ячейки.

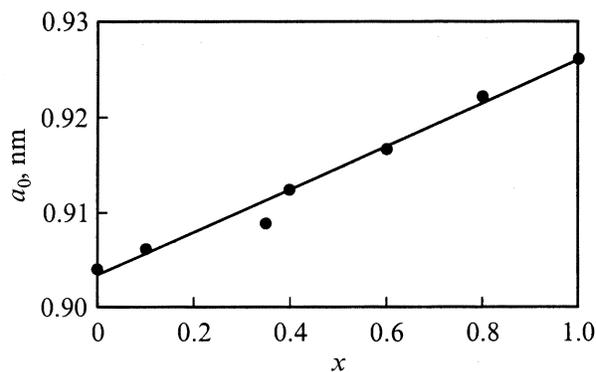


Рис. 1. Зависимость параметра кубической ячейки a_0 твердых растворов $(\text{NH}_4)_3\text{Ga}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_6$ от концентрации Sc.

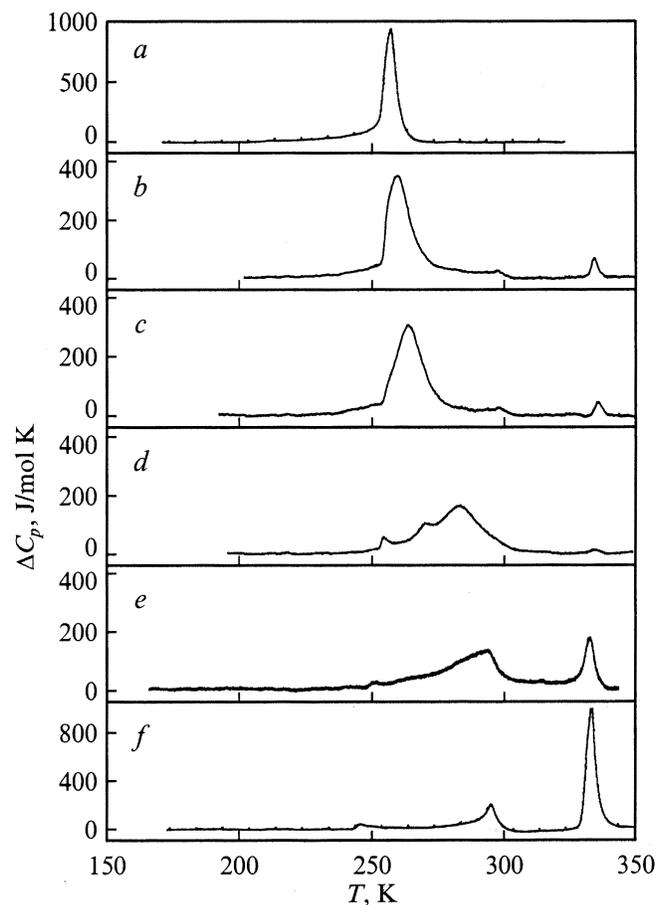


Рис. 2. Результаты ДСМ-исследований твердых растворов $(\text{NH}_4)_3\text{Ga}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_6$. x : $a - 0$, $b - 0.35$, $c - 0.4$, $d - 0.6$, $e - 0.8$, $f - 1.0$.

Точность определения параметра ячейки рентгеновским методом составляет ~ 0.001 nm. К вопросу точности определения x мы вернемся при обсуждении результатов калориметрических исследований.

На рис. 2 представлены результаты исследований твердых растворов методом дифференциальной сканиру-

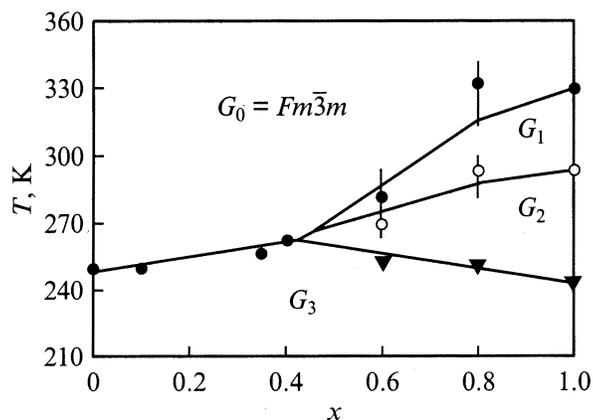


Рис. 3. Зависимость температур фазовых переходов в твердых растворах $(\text{NH}_4)_3\text{Ga}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_6$ от концентрации Sc.

ющей микрокалориметрии (ДСМ) в интервале температур 150–350 К, в котором реализуются фазовые переходы в исходных криолитах, и где можно было ожидать наличие искаженных фаз в смешанных соединениях.

В скандиевом криолите и в соединениях с $x = 0.8$ и 0.6 обнаружены три пика теплоемкости, соответствующие трем фазовым переходам. При уменьшении концентрации скандия температурные интервалы существования промежуточных искаженных фаз сужаются, и при x в интервале от 0.6 до 0.4 происходит их выклинивание (рис. 3). Исходя из вида аномалий на рис. 2, можно сделать вывод, что твердые растворы с $x = 0.4$ и 0.35 испытывают один фазовый переход. Однако для $x = 0.4$ выше и ниже температуры максимума ΔC_p при ~ 262 К в интервале порядка 10 К наблюдаются изломы, которые также могут быть связаны с близкорасположенными фазовыми переходами.

Отметим также, что во всех исследованных материалах обнаружены небольшие аномалии теплоемкости, температуры максимумов которых не менялись при изменении состава твердых растворов. Эти температуры удовлетворительно согласуются с температурами фазовых переходов при $T_1 = 330$ и $T_2 = 291$ К в скандиевом криолите. Последнее обстоятельство свидетельствует о том, что в результате твердофазного синтеза не прореагировала определенная часть $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$. Однако при описании данных рентгеновских исследований выше уже отмечалось отсутствие в пределах чувствительности метода исходных соединений в твердых растворах. Предполагаемое по результатам калориметрических исследований количество $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$, не вступившего в твердофазную реакцию, было определено путем сопоставления энтальпии фазового перехода в скандиевом криолите с величиной теплового эффекта при 330 К в твердых растворах. Рассчитанное содержание не вступившего в реакцию $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$ колеблется в разных образцах от 1 до 4% и, таким образом, оказывается меньше предела чувствительности метода рентгеновской дифракции.

В связи с довольно существенным размытием и перекрытием аномалий точность определения температур фазовых переходов в твердых растворах невысока (рис. 3). Именно по этой причине для соединения с $x = 0.6$ определена только суммарная величина изменения энтропии, которая оказалась равна 2.02R. Определение параметров фазовых переходов в твердых растворах выполнено с учетом содержания непрореагировавших исходных компонентов.

Выбор образцов для дальнейшего детального исследования термодинамических свойств определялся следующими обстоятельствами. Подробные калориметрические исследования соединения с $x = 0.1$, выполненные нами ранее [2], показали, что в нем происходит один фазовый переход, аналогичный переходу при атмосферном давлении в галлиевом криолите, поэтому в настоящей работе для него изучено только влияние гидростатического давления на температуру структурного превращения. В соответствии с диаграммой $T - x$ (рис. 3) твердые растворы с $x = 0.4$ и 0.6 наиболее близки по составу к точкам выклинивания промежуточных фаз G_1 и G_2 . По этой причине данные образцы являлись наиболее удобными объектами для исследования процесса выклинивания, вызванного уменьшением объема элементарной ячейки под давлением. Кроме того, для твердого раствора с $x = 0.4$ была измерена теплоемкость методом адиабатического калориметра с целью уточнения данных ДСМ о числе фазовых переходов.

Измерения теплоемкости выполнены в режимах дискретных и непрерывных нагревов в интервале температур 80–320 К. Образец массой 1.05 г помещался в кон-

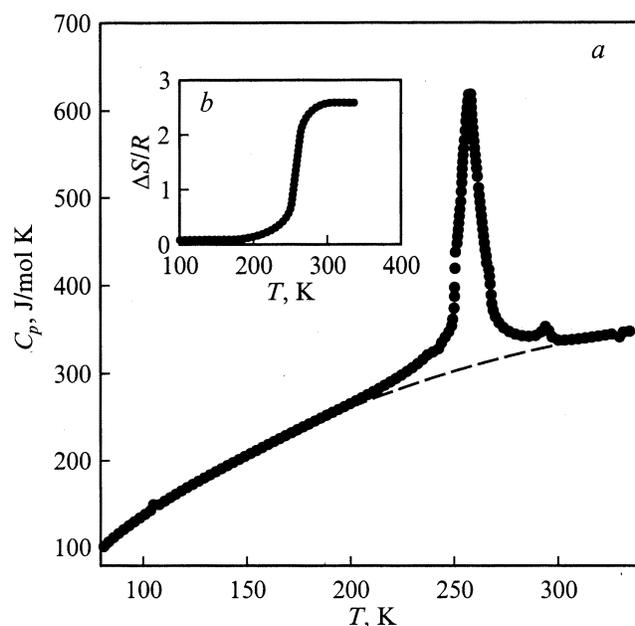


Рис. 4. *a* — температурная зависимость теплоемкости твердого раствора $(\text{NH}_4)_3\text{Ga}_{0.6}\text{Sc}_{0.4}\text{F}_6$ (штриховая линия — решеточная теплоемкость); *b* — изменение энтропии в твердом растворе $(\text{NH}_4)_3\text{Ga}_{0.6}\text{Sc}_{0.4}\text{F}_6$.

Термодинамические (ТД) параметры фазовых переходов в криолитах $(\text{NH}_4)_3\text{Ga}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_6$

ФП	ТД-параметры	x						
		0	0.1	0.35	0.4	0.6	0.8	1
$G_0 \rightarrow G_1$	$\Delta S/R$ $dT/dp, \text{K/GPa}$					-8.2	~ 1	1.63 -16.4
$G_1 \rightarrow G_2$	$\Delta S/R$ $dT/dp, \text{K/GPa}$					46.4	~ 1	0.81 57.5
$G_2 \rightarrow G_3$	$\Delta S/R$ $dT/dp, \text{K/GPa}$					65.2	~ 0.05	0.08 59.9
$G_0 \rightarrow G_2$	$\Delta S/R$ $dT/dp, \text{K/GPa}$							
$G_0 \rightarrow G_3$	$\Delta S/R$ $dT/dp, \text{K/GPa}$	2.76	2.56	2.16	2.60			
$G_0 \rightarrow G_4$	$\Delta S/R$ $dT/dp, \text{K/GPa}$	-12.1	-6.5		-15.3	-8.1		
$G_4 \rightarrow G_5$	$\Delta S/R$ $dT/dp, \text{K/GPa}$	101.3	100.8					
$G_5 \rightarrow G_3$	$\Delta S/R$ $dT/dp, \text{K/GPa}$	~ 0	-8.8					
$G_5 \rightarrow G_3$	$\Delta S/R$ $dT/dp, \text{K/GPa}$	-22.5	-26.3					
$G_0 \rightarrow G_5$	$\Delta S/R$ $dT/dp, \text{K/GPa}$	73.1	82.3		60.1			
Литературная ссылка		[2.8]	[2]					[2.8]

тейнер из индия, герметизация которого проводилась в атмосфере гелия. Теплоемкость контейнера измерялась в отдельном эксперименте. Разброс экспериментальных точек от сглаженной кривой не превышал 0.5%. На зависимости теплоемкости от температуры (рис. 4), так же как и на кривых ДСМ (рис. 2, c), зафиксирована небольшая аномалия при $T \sim 295 \text{ K}$, связанная с наличием в исследованном образце небольшого количества скандиевого криолита. Изломы на основном пике теплоемкости при $T \sim 262 \text{ K}$ так же, по-видимому, обусловлены неоднородностью состава образца, так как и $(\text{NH}_4)_3\text{GaF}_6$ и $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$ имеют в этой области температур аномалии теплоемкости, связанные с фазовыми переходами. Однако не исключена возможность существования второго фазового перехода ниже основной аномалии теплоемкости. Полное изменение энтропии при фазовом переходе в твердом растворе $x = 0.4$ составляет $\Delta S = (2.6 \pm 0.2)R$ (рис. 4, b), что хорошо согласуется с величинами суммарного изменения энтропии в других криолитах [1–3, 5–8] и исследованных в настоящей работе твердых растворах (см. таблицу).

Влияние гидростатического давления на температуры фазовых переходов исследовалось на образцах массой порядка 0.2 г. Температуры переходов и их изменение с изменением давления фиксировались методом дифференциального термического анализа [8, 11]. Давление до 0.6 GPa создавалось в камере типа цилиндр–поршень. В качестве среды, передающей давление, использовалась смесь силиконового масла с пентаном. Давление и температура в камере измерялись манганиновым манометром сопротивления и термопарой медь–константан со-

ответственно с ошибками порядка $\pm 10^{-3} \text{ GPa}$ и $\pm 0.3 \text{ K}$. Надежность результатов проверялась путем измерений смещения температур фазовых переходов в режимах увеличения и снижения гидростатического давления. Результаты исследований твердых растворов с $x = 0.4$ и 0.6 представлены на рис. 5 вместе с данными для $(\text{NH}_4)_3\text{GaF}_6$ и $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$, полученными нами ранее [8]. Добавка 10% скандия не вызвала существенного изменения параметров фазовой диаграммы, характерных для галлиевого криолита, поэтому на рисунке она не представлена.

В $(\text{NH}_4)_3\text{Ga}_{0.4}\text{Sc}_{0.6}\text{F}_6$ наблюдаются три фазовых перехода при $p = 0$, но выклинивание искаженной фазы G_1 происходит при более низком давлении (0.22 GPa), чем в скандиевом криолите (0.52 GPa). Вторая тройная точка, в которой выклинивается фаза G_2 , экспериментально наблюдается при 0.38 GPa. В $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$ мы смогли определить ее параметры (1.2 GPa) только из экстраполяции фазовых границ $G_0 \rightarrow G_3$ и $G_2 \rightarrow G_3$ [8].

Идентификация фазовых границ не вызывает особых затруднений во всех соединениях, за исключением $(\text{NH}_4)_3\text{Ga}_{0.6}\text{Sc}_{0.4}\text{F}_6$, в котором, как уже отмечалось при анализе данных ДСМ, низкотемпературная аномалия может быть связана как со вторым фазовым переходом $G_2 \rightarrow G_3$, так и с наличием в образце примесей исходных криолитов. Эта аномалия мала по сравнению с аномалией, связанной с переходом из кубической фазы $G_0 \rightarrow G_3$, сильно размыта и не фиксировалась при давлениях больше 0.05 GPa. Характер изменения температуры этой аномалии с давлением также не позволяет надежно соотнести ее с переходом, аналогичным

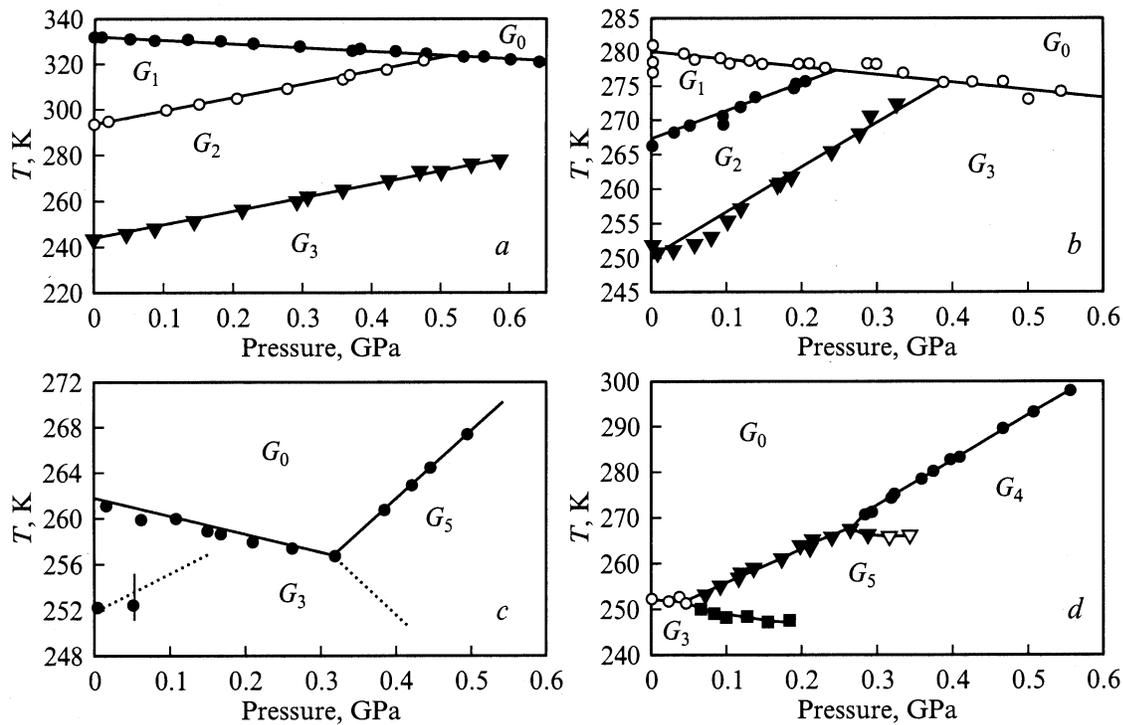


Рис. 5. Фазовые T - p -диаграммы соединений: a — $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$ [8], b — $(\text{NH}_4)_3\text{Ga}_{0.4}\text{Sc}_{0.6}\text{F}_6$, c — $(\text{NH}_4)_3\text{Ga}_{0.6}\text{Sc}_{0.4}\text{F}_6$, d — $(\text{NH}_4)_3\text{GaF}_6$ [8].

переходу $G_2 \rightarrow G_3$ в скандиевом криолите. При давлении 0.3 GPa наблюдается резкий излом фазовой границы $G_0 \rightarrow G_3$, который можно интерпретировать как связанный с наличием тройной точки $G_0 \rightarrow G_3 \rightarrow G_5$. В пользу этого предположения свидетельствует и соотношение величин давления в тройных точках $(\text{NH}_4)_3\text{Ga}_{0.6}\text{Sc}_{0.4}\text{F}_6$ и галлиевого криолита (0.05 GPa) [8]. Фазовый переход $G_5 \rightarrow G_3$ в эксперименте не был зарегистрирован, что, по-видимому, связано с малой величиной соответствующего теплового эффекта и размытием аномалии теплоемкости при высоких давлениях.

Величины dT/dp для всех обнаруженных в экспериментах под давлением фазовых переходов представлены в таблице.

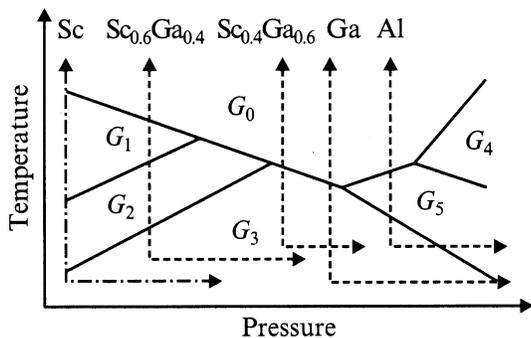


Рис. 6. Обобщенная фазовая диаграмма аммонийных криолитов $(\text{NH}_4)_3\text{M}^{3+}\text{F}_6$.

Анализ величин изменения энтропии при фазовых переходах и вида T - p -фазовых диаграмм исследованных соединений позволяет построить обобщенную фазовую диаграмму (рис. 6), охватывающую все структурные изменения, происходящие в аммонийных криолитах. Штриховыми линиями на рисунке показаны участки, соответствующие экспериментально наблюдаемым фазовым диаграммам исследованных соединений.

В криолите $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$, имеющем наибольший объем элементарной ячейки, при атмосферном давлении наблюдается последовательность из трех фазовых переходов $G_0 \rightarrow G_1 \rightarrow G_2 \rightarrow G_3$. При первом переходе происходит частичное упорядочение фторного октаэдра ($\Delta S = R \ln 8/2 = 1.4R$). Поскольку симметрия положения, в котором находятся ионы аммония, изменилась, неизбежно происходит и полное упорядочение аммонийных тетраэдров, расположенных внутри октаэдров ($\Delta S = R \ln 2 = 0.7R$). При втором переходе фторные октаэдры окончательно упорядочиваются ($\Delta S = R \ln 2$). Третий фазовый переход $G_2 \rightarrow G_3$ сопровождается небольшим изменением энтропии и не связан с процессами упорядочения. Скорее всего, это переход между полностью упорядоченными фазами с разным типом упорядочения аммонийных групп. Предварительные результаты исследования дейтерированных криолитов свидетельствуют о существенном влиянии дейтерирования на температуру только этого фазового перехода.

По мере увеличения давления, что эквивалентно уменьшению объема ячейки при уменьшении концен-

трации Sc в твердых растворах, температура фазового перехода $G_0 \rightarrow G_1$ понижается, а температуры двух других переходов — $G_1 \rightarrow G_2$ и $G_2 \rightarrow G_3$ — возрастают. Фазы G_1 и G_2 последовательно выклиниваются в двух тройных точках, которые экспериментально наблюдаются в скандиевом соединении (рис. 5, *a*) и твердом растворе состава $(\text{NH}_4)_3\text{Ga}_{0.4}\text{Sc}_{0.6}\text{F}_6$ (рис. 5, *b*). При дальнейшем возрастании давления фазовый переход $G_0 \rightarrow G_3$ расщепляется в тройных точках на последовательности сначала из двух $G_0 \rightarrow G_5 \rightarrow G_3$, а затем из трех $G_0 \rightarrow G_4 \rightarrow G_5 \rightarrow G_3$ фазовых переходов. Эти последовательности переходов и тройные точки экспериментально наблюдаются под давлением в твердом растворе $(\text{NH}_4)_3\text{Ga}_{0.6}\text{Sc}_{0.4}\text{F}_6$ (рис. 5, *c*) и галлиевом соединении (рис. 5, *d*).

Наличие двух различных последовательностей фазовых переходов — $G_0 \rightarrow G_1 \rightarrow G_2 \rightarrow G_3$ при малых давлениях (больших параметрах кубической ячейки) и $G_0 \rightarrow G_4 \rightarrow G_5 \rightarrow G_3$ при больших давлениях (малых a_0) — связано с возможностью двух вариантов частичного упорядочения октаэдрических ионных групп в G_1 , подобных искажениям (00ψ) и $(0\psi\psi)$ в эльпасолитах с атомарными ионами A^+ и M^{3+} [12].

Модель фазовых переходов базируется в основном на экспериментально определенных величинах изменения энтропии и симметрии мест в структуре, занимаемых упорядочивающимися ионами в исходной кубической фазе. Надежных экспериментальных доказательств именно такого разупорядочения октаэдров и тетраэдров пока нет. Попытки интерпретации рентгеновских данных в рамках модели ориентационно разупорядоченных октаэдров предпринимались в [13] для некоторых эльпасолитов с атомарными катионами. Было показано, что ионы фтора „выдавлены“ из ребра кубической ячейки и могут двигаться по положениям $96k$, $96j$ или $192l$, но сделать однозначный выбор положения на основании R -фактора не удалось. Авторы [13] склонялись к варианту $96j$, но в этом случае в результате фазового перехода октаэдры неизбежно должны исказиться, что не было подтверждено экспериментально. В эльпасолитах с атомарными катионами происходят фазовые переходы типа смещения и движение ионов фтора, скорее, характеризуется существенным ангармонизмом и анизотропией, чем перескоками между локальными разупорядоченными положениями [12].

Предварительные рентгеновские исследования структуры аммонийного криолита $(\text{NH}_4)_3\text{GaF}_6$ показали, что кубическая фаза хорошо уточняется в предположении разупорядочения ионов фтора по положениям $192l$.

Симметрия искаженных фаз $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$ и $(\text{NH}_4)_3\text{GaF}_6$ исследовалась в [3,14]. Было установлено, что в скандиевом криолите последовательность фаз следующая: $G_1 = G_{2h}^5(P12_1/n1, Z = 2)$, $G_2 = G_{2h}^3(I12/m1, Z = 16)$, $G_3 = G_i^1(P\bar{1}, Z = 16)$. Структура галлиевого соединения в низкотемпературной фазе та же, что и структура фазы G_3 в скандиевом криолите [14]. Фазы G_4 и G_5 в исследуемой системе наблюдались нами

только под давлением. Однако вполне возможно, что фаза G_5 соответствует промежуточной фазе в криолите $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$, испытывающем два фазовых перехода при $p = 0$ [5]. К сожалению, структура этого криолита подробно не исследовалась, известно лишь, что при 93 К она не кубическая [15]. Детальные исследования структуры искаженных фаз и фазовой $T-p$ -диаграммы этого соединения позволили бы уточнить обобщенную фазовую диаграмму и механизмы фазовых превращений в криолитах.

Авторы благодарны А.Д. Васильеву за обсуждение результатов исследований и дискуссию относительно характера разупорядочения ионов фтора в кубической фазе $(\text{NH}_4)_3\text{GaF}_6$.

Список литературы

- [1] A. Tressaud, S. Khairoun, L. Rabardel, T. Kobayashi, T. Matsuo, H. Suga. Phys. Stat. Sol. (a) **98**, 2, 407 (1986).
- [2] И.Н. Флёрв, М.В. Горев, Т.В. Ушакова. ФТТ **41**, 3, 523 (1999).
- [3] 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).
- [4] M. Eppl. Thesis. Univ. Tübingen, Germany (1978).
- [5] K. Moriya, T. Matsuo, H. Suga, S. Seki. Bull. Chem. Soc. Jpn. **52**, 11, 3152 (1979).
- [6] K. Moriya, T. Matsuo, H. Suga, S. Seki. Bull. Chem. Soc. Jpn. **50**, 8, 1920 (1977).
- [7] K. Kobayashi, T. Matsuo, H. Suga, S. Khairoun, A. Tressaud. Solid State Commun. **53**, 8, 719 (1985).
- [8] M.V. Gorev, I.N. Flerov, A. Tressaud. J. Phys.: Condens. Matter. **11**, 749 (1999).
- [9] L. Vegard. Z. für Physik, Bd. V, 17 (1921).
- [10] A. Sasaki, Y. Furukawa, D. Nakamura. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **93**, 1142 (1989).
- [11] М.В. Горев, И.Н. Флёрв. ФТТ **34**, 8, 2614 (1992).
- [12] I.N. Flerov, M.V. Gorev, K.S. Aleksandrov, A. Tressaud, J. Grannec, M. Couzi. Material Sci. Eng. **R24**, 3, 81 (1998).
- [13] W. Massa, D. Babel, M. Eppl. Rev. Chim. Miner. **23**, 508 (1986).
- [14] С.В. Мельникова, С.В. Мисюль, А.Ф. Бовина, М.Л. Афанасьев ФТТ **43**, 8, 1533 (2001).
- [15] E.G. Steward, H.P. Rooksby. Acta Crystallogr. **6**, 49 (1953).