

Оптические и рентгеновские исследования симметрии искаженных фаз кристалла $(\text{NH}_4)_2\text{KGaF}_6$

© 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
E-mail: msv@iph.krasn.ru

* Красноярский государственный аграрный университет,
660049 Красноярск, Россия

(Поступила в Редакцию 14 декабря 2001 г.)

Проведены поляризационно-оптические и рентгеновские исследования порошков и монокристаллических пластинок различных срезов кристалла $(\text{NH}_4)_2\text{KGaF}_6$ в широком температурном интервале, включающем фазовые переходы. Установлена следующая последовательность изменения симметрии: $O_h^5-Fm\bar{3}m$ ($Z = 4$) \leftrightarrow C_{4h}^5-I114/m ($Z = 2$) \leftrightarrow $C_{2h}^5-P112_1/n$ ($Z = 2$).

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

Особенностью кристаллов фтористых соединений с перовскитоподобной структурой $A_2\text{BM}^{3+}\text{F}_6$ является многообразие фазовых переходов (ФП), реализующихся при понижении температуры. Среди этих материалов привлекают внимание аммонийные кристаллы, в которых аммоний может находиться в положениях катионов: А или В (эльпасолит), А и В (криолит). В соответствии с этим этот ион может иметь в кристаллической ячейке два неэквивалентных положения: внутри галлоидного октаэдра (А) и в межоктаэдрической полости (В).

В семействе аммонийных перовскитоподобных соединений наиболее подробно исследованы криолиты $(\text{NH}_4)_3\text{M}^{3+}\text{F}_6$ ($\text{M}^{3+} = \text{Al}, \text{Cr}, \text{Ga}, \text{V}, \text{Fe}, \text{Sc}, \text{In}$) (пространственная группа $Fm\bar{3}m$, $Z = 4$). Трехмерный кристаллический каркас этих веществ образован октаэдрами $(\text{NH}_4)\text{F}_6$ и M^{3+}F_6 , связанными вершинами, а межоктаэдрические полиэдры заняты ионом 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 также [2,3], что температура потери устойчивости кубической фазы, количество фазовых переходов и последовательность смены симметрии зависят от размера иона M^{3+} . 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, Sc) наблюдались два или три фазовых перехода [3–5]. Недавние рентгеновские исследования на порошках и монокристаллах [6] позволили установить последовательность изменения симметрии в криолите $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$: $O_h^5-Fm\bar{3}m$ ($Z = 4$) \leftrightarrow $C_{2h}^5-P12_1/n1$ ($Z = 2$) \leftrightarrow $C_{2h}^3-I12/m1$ ($Z = 16$) \leftrightarrow $C_i^1-I\bar{1}$ ($Z = 16$). В соединении с малым трехвалентным катионом Ga^{3+} , $(\text{NH}_4)_3\text{GaF}_6$ [7], установлена другая последовательность изменения симметрии: $O_h^5-Fm\bar{3}m$ ($Z = 4$) \leftrightarrow $C_i^1-I\bar{1}$ ($Z = 16$). Согласно этим исследованиям, аммонийные криолиты имеют одинаковые симметрии исходной и самой низкотемпературной

фаз, но переход между ними может происходить разными путями.

Аммонийный эльпасолит $(\text{NH}_4)_2\text{KGaF}_6$ отличается от галлиевого криолита тем, что в межоктаэдрических пустотах находится не молекулярный ион аммония, а атомарный катион калия. Этот кристалл, согласно исследованиям [8], имеет три аномалии теплоемкости в температурном интервале от 80 до 350 К: при $T_{01} = 288.5$, $T_{02} = 250$ и $T_{03} = 244.5$ К. Кроме того, исходя из полученных значений термодинамических характеристик, авторы [8] предположили, что в данном кристалле имеет место другая последовательность смены симметрии по сравнению с криолитами [6,7].

Цель данной работы — определение последовательности изменения симметрии $(G_0) \leftrightarrow (G_1) \leftrightarrow (G_2) \leftrightarrow (G_3)$ в кристалле $(\text{NH}_4)_2\text{KGaF}_6$. Решение этой задачи осуществлено аналогично [6,7] с помощью исследования законов двойникования и наблюдения за изменениями в рентгеновских отражениях от порошков и ориентированных монокристаллических пластинок в широком интервале температур.

Синтез соединения $(\text{NH}_4)_2\text{KGaF}_6$ производился по следующей схеме: $\text{Ga}(\text{OH})_3$ растворялся в HF и выпаривался почти досуха. К образовавшемуся в результате реакции GaF_3 добавлялся насыщенный водный раствор эквивалентных количеств $(\text{NH}_4)\text{HF}_2$ и KHF_2 . Полученное поликристаллическое вещество вместе с маточным раствором помещалось в герметично закрытую бомбу высокого давления и нагревалось до 500 К. Эта температура выдерживалась в течение двух суток, а затем медленно за десять суток снижалась до комнатной. В результате происходящего в бомбе гидротермального процесса были получены небольшие, $\approx 30 \text{ mm}^3$, хорошо ограниченные кристаллы $(\text{NH}_4)_2\text{KGaF}_6$. Из них вырезались пластинки трех кристаллографических ориентаций: $(100)_0$, $(110)_0$, $(111)_0$, на которых в дальнейшем проводились рентгеновские и оптические исследования (здесь

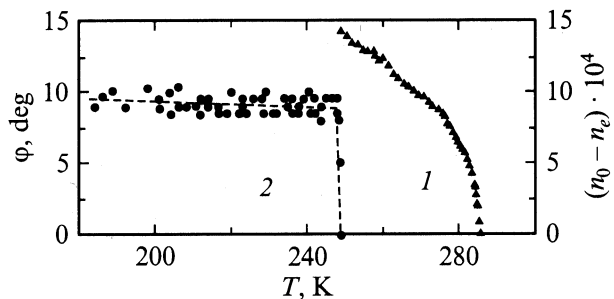


Рис. 1. Температурная зависимость двупреломления (1) и угла поворота оптической индикатрисы относительно направления $[110]_0$ (2) в $(\text{NH}_4)_2\text{KGaF}_6$.

и далее нижний индекс в обозначении плоскостей и направлений указывает фазу кристалла).

На тонких (≈ 0.05 mm) кристаллических пластинках различных кристаллографических направлений проведены исследования с помощью поляризационного микроскопа. В процессе охлаждения вблизи температуры $T_{01} = 288$ K плавно появляется оптическая анизотропия и мелкие, нечеткие двойники, собранные в темные пятна. Двойниковые границы в срезе $(100)_0$ направлены вдоль $[110]_0$. Между пятнами имеются обширные монокристаллические области с четким, не зависящим от температуры, погасанием вдоль $[100]_0$. В этих областях проведены измерения двупреломления методом компенсатора Берекса с точностью $\sim 10^{-4}$. На рис. 1 показано температурное поведение главного двулучепреломления $\Delta n = (n_0 - n_e)$ кристалла $(\text{NH}_4)_2\text{KGaF}_6$. Видно, что оно плавно появляется ниже $T_{01} = 288$ K и постепенно возрастает в процессе охлаждения, достигая значения $\Delta n = 14 \cdot 10^{-4}$ вблизи 250 K.

При $T_{02} = 250$ K в кристалле происходит фазовый переход первого рода. Наблюдается резкая перестройка картины двойникования. Образуются области новой фазы со сложной двойниковой структурой. В пластинке среза $(100)_0$ эта структура главным образом состоит из двойников с преимущественной ориентацией границ по $[100]_0$. Оси оптических индикатрис в них развернуты на угол $\pm\phi$ относительно направления $[110]_0$. Гораздо реже можно наблюдать двойники с положением погасания по $[100]_0$. Области новой фазы возникают не во всем объеме образца одновременно. Процесс их появления растягивается вплоть до температуры 245 K. Угол ϕ при 250 K возникает скачком, достигая сразу значения 10 градусов и в процессе охлаждения практически не изменяет своей величины (рис. 1). Никаких дополнительных изменений в двойниковой картине в области третьей аномалии теплоемкости ($T_{03} = 244.5$ K) не обнаружено.

Согласно перечисленным выше результатам, можно утверждать, что в кристалле $(\text{NH}_4)_2\text{KGaF}_6$ имеет место следующее изменение симметрии: кубическая (G_0) \leftrightarrow тетрагональная (G_1) \leftrightarrow моноклиническая (G_3). Положения погасания в различных двойниках моноклинической фазы указывают на то, что ось второго порядка эле-

ментарной ячейки моноклинической фазы совпадает с одной из псевдокубических осей, а две другие расположены по диагоналям граней. Очень схожая картина двойникования и последовательность изменения симметрии имеют место в эльпасолите Rb_2KScF_6 [9].

Рентгеновские исследования кристалла $(\text{NH}_4)_3\text{GaF}_6$ выполнены в широком температурном интервале 100–300 K на дифрактометре ДРОН-2.0, оснащенный низкотемпературной УРНТ-180 приставкой (Cu K_α -излучение, графитовый монохроматор). В качестве образцов использовались монокристаллические пластинки срезов $(100)_0$, $(110)_0$ и $(111)_0$, а также порошки, полученные из монокристаллов $(\text{NH}_4)_2\text{KGaF}_6$.

Система рентгеновских рефлексов в исходной фазе G_0 соответствует кубической симметрии с гранецентрированной ячейкой F [10], параметры ячейки при 293 K приведены в таблице. При охлаждении в области температур 288–250 K появляется очень слабое уширение рентгеновских отражений от монокристаллических пластинок. К сожалению, в этой области не удалось обнаружить заметных расщеплений рефлексов, которые позволили бы по рентгендифракционному эксперименту судить о симметрии фазы G_1 . Однако, наблюдаемая картина двойников дает основание считать, что ячейка фазы G_1 имеет тетрагональное искажение, а отсутствие сверхструктурных отражений в фазе G_1 позволяет утверждать, что ФП происходит без кратного изменения объема элементарной ячейки. Параметры и расположение осей ячейки Бравэ тетрагональной фазы кристалла $(\text{NH}_4)_2\text{KGaF}_6$ представлены в таблице.

Ниже температуры фазового перехода $T_{02} = 250$ K резко изменяются профили рентгеновских отражений от монокристаллических пластинок и расщепления рефлексов на дифрактограммах порошков (см. таблицу). Возникает система сверхструктурных отражений типа (hkl) , для которых суммы $(h + k)$, $(h + l)$ и $(k + l)$ являются нечетными числами. Рефлексы типа $(h00)$ и $(hh0)$ характеризуются только четными значениями h . На рис. 2 представлена температурная зависимость одного из сверхструктурных рефлексов, наглядно свиде-

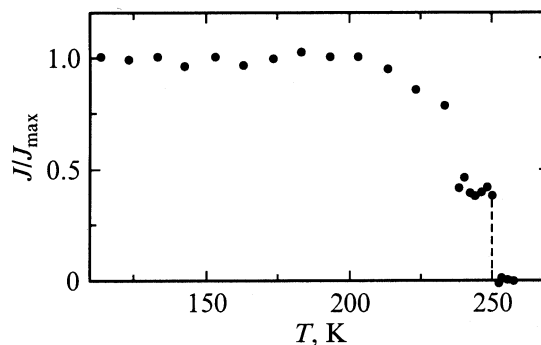


Рис. 2. Температурное поведение интегральной интенсивности сверхструктурного рефлекса (1,0,5). Индексы рефлекса приведены в установке и осях ячейки исходной кубической фазы G_0 .

Кристаллографические характеристики искаженных фаз $(\text{NH}_4)_2\text{KGaF}_6$

Характеристики	G_3	G_1	G_0
Пространственная группа	$C_{2h}^5 - P112_1/n$	$C_{4h}^5 - I114/m$	$O_h^5 - Fm\bar{3}m$
Z	2	2	4
T_{exp} , К	198 К	273 К	293 К
Параметры ячейки Бравэ			
a_i , Å	$1/2(a_0 + b_0)$ 6.203	$1/2(a_0 + b_0)$ 6.256	a_0 8.850
b_i , Å	$1/2(a_0 - b_0)$ 6.252	$1/2(a_0 - b_0)$ 6.256	b_0 8.850
c_i , Å	c_0 8.928	c_0 8.847	c_0 8.850
α , deg	90	90	90
β , deg	90	90	90
γ , deg	89.72	90	90
V , Å ³	346.23	346.22	693.13
$(h00)$			
$(hh0)$			
(hhh)			
Наличие сверхструктур	+	-	-

тельствующая об изменении трансляционной симметрии при ФП $G_1 \rightarrow G_3$. Расщепления рефлексов в фазе G_3 соответствуют моноклинной симметрии (см. таблицу).

Температурные зависимости линейных и угловых параметров кристаллической ячейки в различных фазах кристалла $(\text{NH}_4)_2\text{KGaF}_6$ определялись по положению компонент рефлекса $(6, 6, 0)$. Результаты этих исследований приведены на рис. 3 и 4. Из рис. 3 видно, что при охлаждении параметры элементарной ячейки не изменяются при переходе $(G_0) \leftrightarrow (G_1)$, но испытывают резкие скачки величин ниже $T_{02} = 250$ К. Линейный размер моноклинной ячейки $(\text{NH}_4)_2\text{KGaF}_6$ вдоль направления \mathbf{a} уменьшается, вдоль \mathbf{c} наблюдается увеличение параметра, а параметр \mathbf{b} практически не изменяется в процессе охлаждения. Объем выбранной ячейки при переходе T_{02} изменяется незначительно.

Температурная зависимость углового параметра ячейки Бравэ приведена на (рис. 4). В точке $T = T_{02} = 250$ К отклонение углового параметра ячейки от прямого угла $(90 - \gamma)$ возникает скачком, достигая сразу насыщения. Подобную зависимость имеет угол поворота оптической индикатрисы φ (рис. 1).

Наблюдаемые ниже $T_{01} = 288$ К погасания рефлексов удовлетворяют двум тетрагональным пространственным

группам $I4/mmm$ и $I4/m$. Согласно результатам экспериментов по измерению двупреломления и теплоемкости [8], превращение из кубической фазы в тетрагональ-

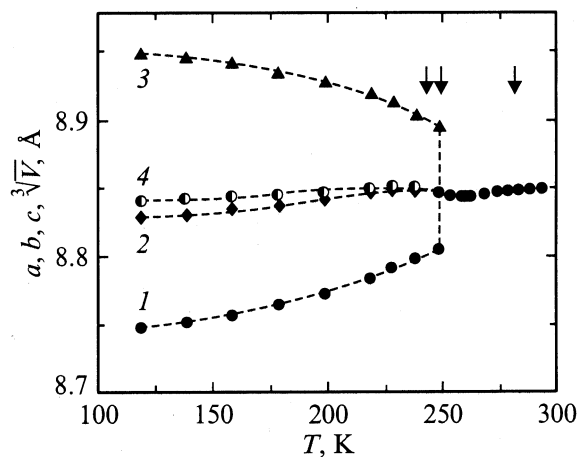


Рис. 3. Зависимость от температуры линейных размеров и объема ячейки Бравэ кристалла $(\text{NH}_4)_2\text{KGaF}_6$: 1 — $a\sqrt{2}$, 2 — $b\sqrt{2}$, 3 — c , 4 — $3\sqrt{V}$. Объем элементарной ячейки Бравэ в моноклинной и тетрагональной фазах увеличен в 2 раза.

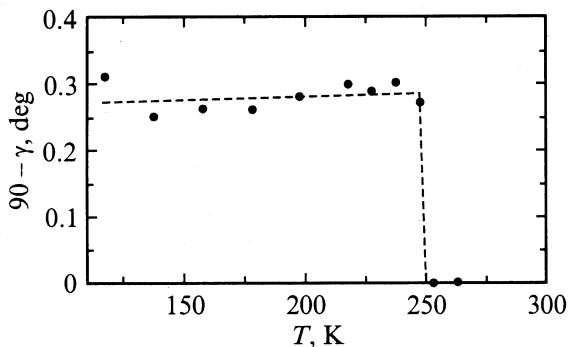


Рис. 4. Температурная зависимость углового параметра $(90-\gamma)$ ячейки Бравэ кристалла $(\text{NH}_4)_2\text{KGaF}_6$.

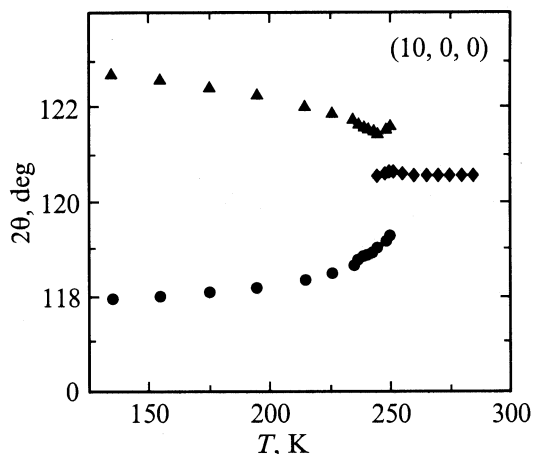


Рис. 5. Расположение компонент рентгеновского рефлекса $(10, 0, 0)$ на рентгенограмме при различных температурах (Cu K_α -излучение).

ную является ФП второго рода. Поэтому для фазы G_1 в $(\text{NH}_4)_2\text{KGaF}_6$ мы выбираем пространственную группу $I114/m$ аналогично тому, как это было сделано для Rb_2KScF_6 [9]. На основании перечисленных выше экспериментальных данных для низкотемпературной фазы G_3 выбираем пространственную группу $P112_1/n$, в которой ось z_1 совпадает с направлением $[001]_0$ исходной ячейки фазы G_0 . В таблице приведены сведения о выбранной ячейке Бравэ для моноклинной фазы.

Остается неясным вопрос: что происходит в кристалле $(\text{NH}_4)_2\text{KGaF}_6$ в промежутке 250–245 К (фаза G_2). В связи с этим следует обратить внимание на температурную зависимость интегральной интенсивности сверхструктурного рефлекса $(1, 0, 5)$ (рис. 2). При переходе из фазы G_1 в G_2 названный рефлекс возникает скачком, но затем на протяжении около 10 К его интенсивность практически не изменяется и лишь ниже 240 К возрастает до насыщения. С одной стороны, так как интенсивность сверхструктурного рефлекса отражает смещение атомов в ячейке относительно исходных положений, можно предположить, что в этой

области температур ($T < T_{03}$) возможна дополнительная перестройка структуры. С другой стороны, интенсивность рефлекса зависит также от количества вещества, претерпевшего ФП. И если поляризационно-оптические наблюдения констатируют затягивание перехода T_{02} по температуре в различных частях образца, то этот фактор должен повлиять на вид температурной зависимости интенсивности данного рефлекса.

На рис. 5 показана температурная зависимость положений компонент рентгеновских отражений на дифрактограмме от ориентированной пластинки среза $(100)_0$. Ниже 250 К наблюдается резкое расщепление рефлекса $(10, 0, 0)$ на три компоненты. При этом интенсивность линии, сохранившей прежнее положение ($2\theta \approx 120.5^\circ$) в интервале температур 250–245 К, спадает до нуля, тогда как интенсивности двух других нарастают. В низкотемпературной области наблюдаются только две компоненты данного рефлекса. Этот факт вернее всего указывает на сосуществование фаз G_1 и G_3 в названном интервале температур.

Не менее интересным представляется температурное поведение линий рефлекса $(6, 6, 6)$. В процессе охлаждения наблюдается постепенное увеличение числа компонент: выше 250 К — одна, в промежутке 250–245 К — две и ниже 240 К — три. Исходя из их числа, можно сделать вывод о том, что симметрия фазы G_2 отличается от G_3 , и даже предположить ее симметрию: $G_2 - P12_1/n1$. В этом случае винтовая ось z_1 должна быть направлена вдоль диагонали грани кубической ячейки. Однако этот вариант симметрии не подтверждается поляризационно-оптическими наблюдениями (рис. 1). Угол поворота оптической индикатрисы относительно направления $[110]$ в таком случае должен быть равен нулю. Мы предполагаем, что исчезновение одной из линий рефлекса $(6, 6, 6)$ в области 250–245 К, скорее всего, связано с происходящими здесь изменениями в интенсивностях и ширине двух других более заметных компонент рефлекса на рентгенограмме. В результате этого слабая третья линия (см. таблицу) теряется в общем профиле. А одной из наиболее вероятных причин происходящих перестроек профилей рентгеновских отражений является возникновение и прорастание одной фазы в другой: тетрагональной в моноклинную и наоборот (процессы нагрева и охлаждения).

Таким образом, в результате перечисленных выше исследований можно предположить следующую последовательность изменения симметрии в эльпасолите $(\text{NH}_4)_2\text{KGaF}_6$: $O_h^5 - Fm\bar{3}m$ ($Z = 4$) \leftrightarrow $\leftrightarrow C_{4h}^5 - I114/m$ ($Z = 2$) $\leftrightarrow C_{2h}^5 - P112_1/n$ ($Z = 2$). К сожалению, возможности наших исследований не позволяют утверждать о дополнительной симметричной перестройке в области фазы G_2 . Поэтому допускаем, что здесь имеет место сосуществование двух фаз. Одним из аргументов в пользу такого предположения могут быть результаты работы [8], где исследована фазовая $(T-p)$ диаграмма эльпасолита $(\text{NH}_4)_2\text{KGaF}_6$. Авторы [8] показали, что температуры фазовых переходов T_{02} и T_{03}

понижаются под воздействием давления с примерно одинаковой скоростью: $dT_{02}/dp = -(2.3 \pm 0.3) \text{ K/GPa}$, $dT_{03}/dp = -(1.4 \pm 0.4) \text{ K/GPa}$. Температура потери устойчивости кубической фазы понижается с ростом давления гораздо быстрее: $dT_{01}/dp = -30 \text{ K/GPa}$.

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. Флёрв, М.В. Горев, Т.В. Ушакова. *ФТТ* **41**, 3, 523 (1999).
- [5] M.V. Gorev, I.N. Flerov, A. Tressaud. *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, 7493 (1999).
- [6] С.В. Мельникова, С.В. Мисюль, А.Ф. Бовина, М.Л. Афанасьев. *ФТТ* **42**, 2, 336 (2000).
- [7] С.В. Мельникова, С.В. Мисюль, А.Ф. Бовина, М.Л. Афанасьев. *ФТТ* **43**, 8, 1533 (2001).
- [8] И.Н. Флёрв, М.В. Горев, М.Л. Афанасьев, Т.В. Ушакова. *ФТТ* **43**, 12, 2204 (2001).
- [9] И.Н. Флёрв, М.В. Горев, С.В. Мельникова, С.В. Мисюль, В.Н. Воронов, К.С. Александров. *ФТТ* **34**, 7, 2185 (1992).
- [10] *International Tables for X-ray crystallography*. Vol. 1. The Kynoch press, Birmingham, England (1952).