

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ФТОРИСТЫХ ЭЛЬПАСОЛИТОВ Rb₂KM³⁺F₆, M³⁺=(Fe, Ga)

С.Г. Васильевский¹, А.И. Бескровный¹, И.Н. Флеров², К.С.Александров²

¹Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия, 141980

²Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск, Россия 660036

В докладе приводятся результаты исследования кристаллической (в том числе и локальной) структуры кристаллов Rb₂KM³⁺F₆, M³⁺=(Fe, Ga) методом дифракции нейтронов и измерением теплофизических характеристик кристаллов.

Методы, с помощью которых изучается локальная структура кристаллов на сегодняшний день весьма разнообразны (ЭПР, ЯМР, рамановское рассеяние, рентгеновская и нейтронная дифракции, месбауэровская спектроскопия и др). Однако результаты, полученные с использованием различных методов для одного и того же кристалла, бывают различными. Зачастую, даже в рамках одного метода, но при использовании различных подходов к обработке спектров, данные о локальной структуре не совпадают. В данной работе экспериментальные данные обрабатывались с учетом нескольких альтернативных моделей положения атомов. Обсуждаются искажения в структуре и их соответствие с калориметрическими данными.

Фториды с общей формулой Rb₂KM³⁺F₆, где M³⁺ – трехвалентный металл, относятся к семейству эльпасолита K₂NaAlF₆ (природный минерал), имеющему при высоких температурах кубическую структуру Fm3m.

При понижении температуры в семействе кристаллов Rb₂KMF₆ происходят структурные фазовые переходы. Исключением является Rb₂KAlF₆, для которого структурных изменений не наблюдалось, и он остается кубическим вплоть до температуры 77 К. Температуры переходов и последовательность низкотемпературных фаз существенно зависят от радиуса трехвалентного иона М. Так с крупными редкоземельными ионами M³⁺= Tb, Ho, Y, Er, кристаллы претерпевают “триггерный” фазовый переход в моноклинную фазу Fm3m → P2₁/n, который связан с поворотами октаэдров KF₆ и MF₆.

Таблица 1. Температуры фазовых переходов, последовательности искаженных фаз и термодинамические характеристики в ряде кристаллов Rb₂KM³⁺F₆. Радиус ионов Rb⁺, F⁻ и K⁺ равен соответственно 0.152, 0.133 и 0.138 нм. R-универсальная газовая постоянная, *t* – модифицированный по Голдшмидту фактор толерантности.

Rb ₂ KM ³⁺ F ₆	Радиус иона M ³⁺ , нм	<i>t</i> -фактор	T _b , К	Тип искаженной структуры	ΔS/R
Al	0.0535	0.907		Куб до 77	
Cr	0.0615	0.891	153	?	1.3
Ga	0.0620	0.890	123	?	1.73
Fe	0.0645	0.885	170	?	1.88
Sc	0.0754	0.865	252	I4/m	0.20
			223	P2 ₁ /n	0.51
In	0.0800	0.857	283	I4/m	0.18
			264	P2 ₁ /n	0.59
Lu	0.0861	0.846	370	I4/m	
			366	P2 ₁ /n	1.05
Er	0.0890	0.841	395	P2 ₁ /n	0.95
Y	0.0900	0.839	398	P2 ₁ /n	0.62
Ho	0.0901	0.839	400	P2 ₁ /n	1.13
Tb	0.0923	0.835	412	P2 ₁ /n	

В кристаллах с меньшими размерами иона M^{3+} (Sc, In, Lu) при понижении температуры наблюдается последовательность из двух переходов: $Fm\bar{3}m \rightarrow I4/m \rightarrow P2_1/n$.

Дальнейшее уменьшение размера иона M^{3+} приводит к тому, что в кристаллах с $M = Fe, Cr, Ga$ при понижении температуры происходит только один фазовый переход 1-го рода. Соответствующие величины изменения энтропии (Табл. 1) и сдвига температуры этого перехода под давлением намного превосходят аналогичные характеристики для вышеупомянутых триггерных переходов в кристаллах с Tb, Ho, Y, Er. Структура кристаллов с $M^{3+}=Cr, Ga, Fe$ практически не изучена и даже симметрия низкотемпературной фазы этих соединений до сих пор не установлена.

Для определения структуры искаженной фазы и выяснения механизма фазового перехода нами были синтезированы соединения Rb_2KFeF_6 и Rb_2KGaF_6 и выполнены их исследования с помощью дифракции нейтронов. Нейтронные исследования проводились в Лаборатории нейтронной физики ОИЯИ на импульсном реакторе ИБР-2 (Дубна, Россия).

При комнатной температуре уточнение кристаллической структуры проведено в рамках нескольких альтернативных моделей. Близкие результаты, полученные для разных моделей, не позволяют однозначно выбрать какую-либо из них. При низкой температуре кристаллическая структура описывается ромбической группой $Pm\bar{2}n$ ($a=6.1567(3)$, $b=6.1508(3)$, $c=8.8942(3)$ Å). Определены координаты и тепловые факторы атомов.

Структурные фазовые переходы принято разделять на два основных типа – переходы типа смещения и порядок-беспорядок (упорядочения). Такое деление имеет веские термодинамические основания. Изменение энтропии ΔS при фазовом переходе типа упорядочения имеет значение $\geq (0.4-0.6)R$ (на один ион, колеблющийся в двухминимумном потенциале), а для перехода типа смещения оно значительно меньше. Особенности, свойственные обоим механизмам, могут проявляться в поведении одного и того же кристалла. Так, например, при следовании эльпасолита Pb_2MgWO_6 было обнаружено, что искажения структуры в результате фазового перехода $Fm\bar{3}m \rightarrow Pm\bar{2}n$ связаны со смещениями атомов свинца, которые разупорядочены в кубической фазе, так и с поворотами на малый угол октаэдров WO_6 .

Таким образом, выражение для изменения энтропии при фазовом переходе, связанном одновременно с процессами упорядочения ($\Delta S_{упор}$) одних атомов и/или процессами смещения ($\Delta S_{см}$) других, имеет вид

$$\Delta S = \Delta S_{упор} + \Delta S_{см} = (R \ln \frac{W_0}{W_1})N + \Delta S_{см} \quad (3)$$

где W_0, W_1 – число вероятных положений критических атомов до и после фазового перехода, N – число упорядочивающихся атомов в моле, R – универсальная газовая постоянная.

Анализ полученных дифракционных и калориметрических данных позволил установить, что в кристалле Rb_2KMF_6 ($M=Fe, Ga$) ответственными за возникновение решеточной нестабильности, приводящей к структурному фазовому переходу являются атомы фтора (как и в остальных кристаллах серии $Rb_2KM^{3+}F_6$). Уточнение структуры при $T=10$ К показало, что атомы рубидия находятся в частной позиции $8c$. Сравнение данных о структуре и об изменении энтропии при фазовом переходе, позволяет предположить, что в исходной кубической фазе атомы фтора разупорядочены по 4 эквивалентным позициям (позиция $96k$) и для них характерна сильная анизотропия тепловых колебаний. Для дальнейшего уточнения механизма структурного превращения представляет интерес исследование динамики решетки монокристалла по мере приближения к фазовому переходу.

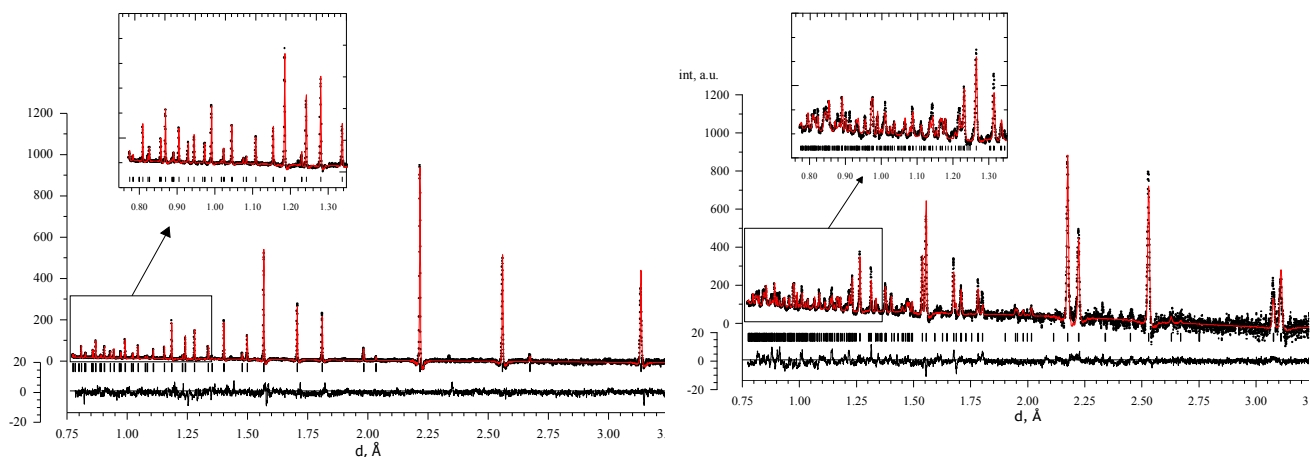


Рис. 1. Измеренный на фурье-дифрактометре высокого разрешения экспериментальный (точки) нейтронный дифракционный спектр Rb_2KFeF_6 при $T=290$ (слева) и 10 K (справа). Результат его обработки по методу Ритвельда показан сплошной линией. Вертикальные штрихи – расчетные положения дифракционных пиков. Внизу показана разностная кривая (эксперимент минус расчет), нормированная на среднеквадратичное отклонение в точке.

Литература

1. N. Flerov, M. V. Gorev, V. N. Voronov, A. Tressaud and J. Grannec, *Russian Phys. Sol. State*, **38**, 711 (1996).
2. I. N. Flerov and M. V. Gorev, *Russian Phys. Sol. State*, **43**, 124 (2001).
3. K.S. Aleksandrov, A. T. Anistratov, B. V. Beznosikov and N. F. Fedoseeva, *Phase Transition in ABX₃ galoid crystals* (Nauka, Novosibirsk, 1981), p.
4. I. N. Flerov, M.V. Gorev, K.S. Aleksandrov, A. Tressaud, J. Grannec and M. Couzi, *Mater. Sci. & Eng.*, **R24**, 81 (1998).
5. A. Tressaud, S. Khaïroun, J. P. Chaminade and M. Couzi, *phys. stat. sol. (a)***98**, 417 (1986).
6. G. Baldinozzi, Ph. Schiau, M. Pinot and D. Grebille, *Acta Cryst. B***51**, 668 (1995).
7. A.A. Udovenko, N. M. Laptash and I. G. Maslennikova, *Fluorine Chemistry*, **124**, 5 (2003).