

# Оптические исследования фазовых переходов в кристалле $(\text{NH}_4)_3\text{VO}_2\text{F}_4$

© С.В. Мельникова, А.Г. Кочарова

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

E-mail: msv@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 7 мая 2008 г.)

Выращены кристаллы  $(\text{NH}_4)_3\text{VO}_2\text{F}_4$ , проведены поляризационно-оптические исследования и измерение двулучепреломления на кристаллических пластинках различных срезов в широком температурном интервале. Обнаружены фазовые переходы при температурах:  $T_{1\uparrow} = 417\text{ K}$ ,  $T_{3\uparrow} = 211\text{ K}$ ,  $T_{4\uparrow} = 205\text{ K}$  (нагрев);  $T_{1\downarrow} = 413\text{ K}$ ,  $T_{3\downarrow} = 210\text{ K}$ ,  $T_{4\downarrow} = 200\text{ K}$  (охлаждение), сопровождающиеся аномалиями двулучепреломления и двойникованием. Предполагается последовательность смены симметрии фаз: кубическая  $Fm\bar{3}m \leftrightarrow$  ромбическая  $Immm$  ( $I222_1$ )  $\leftrightarrow$  моноклинная  $112/m \leftrightarrow$  триклинная  $P\bar{1}$ . В области температур  $T_2 \approx 240\text{--}250\text{ K}$  наблюдается дополнительная аномалия двулучепреломления, при этом кристалл сохраняет ромбическую симметрию.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов Президента РФ (грант НШ-1011.2008.2) и РФФИ № 06-02-16 102.

PACS: 61.50.Ks, 64.70.K-, 61.72.Mm

## 1. Введение

Многочисленное семейство оксифторидов широко представлено неупорядоченными соединениями с криолито-эльпасолитоподобной структурой, анионный каркас которой образован фтор-кислородными октаэдрами [1–4]. Высокотемпературная кубическая фаза этих веществ имеет пространственную группу симметрии  $O_h^5-Fm\bar{3}m$ ,  $Z = 4$ , которая может изменяться при структурных фазовых переходах (ФП) (сегнетоэлектрических), обусловленных процессами упорядочения в анионной октаэдрической подрешетке. Несмотря на большое количество результатов и широкий спектр методов исследований, симметрия искаженных низкотемпературных фаз кристаллов в основном не установлена из-за сложного двойникования, сопровождающего понижение кубической симметрии. Среди аммонийных кристаллов известно, пожалуй, только одно соединение, в котором ФП из кубической фазы наблюдается при высоких температурах — это  $(\text{NH}_4)_3\text{VO}_2\text{F}_4$ . Согласно [5,6], этот переход происходит при температуре  $418 \pm 3\text{ K}$ . Структура кристалла в высокотемпературной фазе имеет тип криолита с параметрами элементарной ячейки  $a = 9.026\text{ \AA}$ ,  $Z = 4$  [7]. При комнатной температуре симметрия кристалла определена как ромбическая с пространственной группой  $Immm$  или  $I222_1$  и параметрами  $a = 9.026\text{ \AA}$ ,  $b = 9.026\text{ \AA}$ ,  $c = 9.026\text{ \AA}$ ,  $Z = 6$ . Кроме того, в области температур  $210\text{--}220\text{ K}$  обнаружен дополнительный ФП второго рода [7]. Симметрия кристалла в низкотемпературной области не установлена из-за появления различно ориентированных двойников, но параметры элементарной ячейки даются в ромбической установке:  $a = 9.161\text{ \AA}$ ,  $b = 18.71\text{ \AA}$ ,  $c = 6.202\text{ \AA}$ ,  $Z = 6$ .

Тот факт, что кристалл в области комнатных температур находится в искаженной фазе, является, несомненно, удачей для проведения исследований. Существует

вероятность получить образцы в моноклинном состоянии, необходимые для кристаллооптических опытов, при выращивании из водного раствора вблизи комнатной температуры. В настоящей работе выполнены поляризационно-оптические исследования и измерение двулучепреломления кристалла  $(\text{NH}_4)_3\text{VO}_2\text{F}_4$  в широком интервале температур ( $150\text{--}450\text{ K}$ ) с целью поиска и изучения ФП, а также определения симметрии фаз.

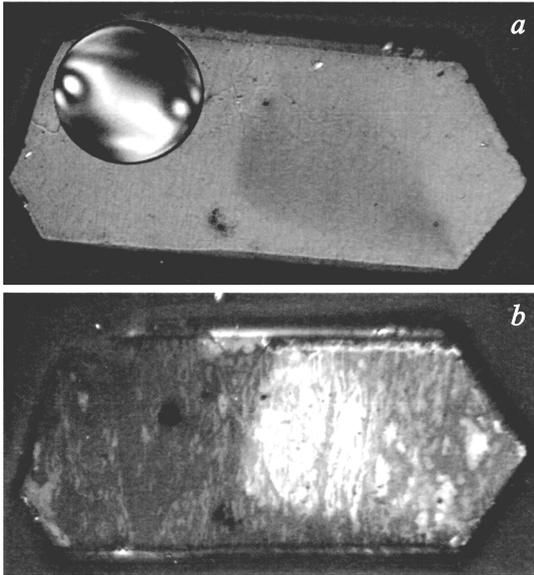
## 2. Экспериментальные результаты

Синтез  $(\text{NH}_4)_3\text{VO}_2\text{F}_4$  выполнялся при смешивании горячего водного раствора аммония ванадиевокислого и плавиковой кислоты с добавлением аммиака



Кристаллизация осуществлялась в процессе медленного охлаждения раствора до комнатной температуры. Выпавший осадок состоял из мелких ( $\sim 1\text{ mm}^3$ ) хорошо ограниченных оранжевых октаэдров, а также содержал тонкие ( $\sim 50\text{ \mu m}$ ) пластинки. На ростовых монокристаллических пластинках срезов  $(110)_c$  и  $(111)_c$  проведены поляризационно-оптические исследования с помощью микроскопа Axiolab и измерение двулучепреломления по методу компенсатора Берека с точностью  $\pm 0.0001$ .

Исследования в поляризованном свете показали, что при комнатной температуре кристалл действительно принадлежит ромбической симметрии. В пластинке  $(110)_c$  наблюдается хорошее погасание, а также коноскопическая картина с выходом „острой биссектрисы“ угла оптических осей и плоскостью оптических осей  $(100)_c = (100)_{\text{ор}}$  (рис. 1, а). Рентгеновские отражения от этой пластинки соответствуют параметру  $c = 6.264\text{ \AA}$ . Таким образом, кристаллографические направления кубической и ромбической фаз кристалла  $(\text{NH}_4)_3\text{VO}_2\text{F}_4$



**Рис. 1.** Исследование пластинки роста  $(110)_c = (001)_{or}$  кристалла  $(\text{NH}_4)_3\text{VO}_2\text{F}_4$  в поляризованном свете. *a* — форма пластинки и расположение коноскопической фигуры при комнатной температуре; *b* — пятнистая картина погасания в фазах  $G_3$  и  $G_4$ .

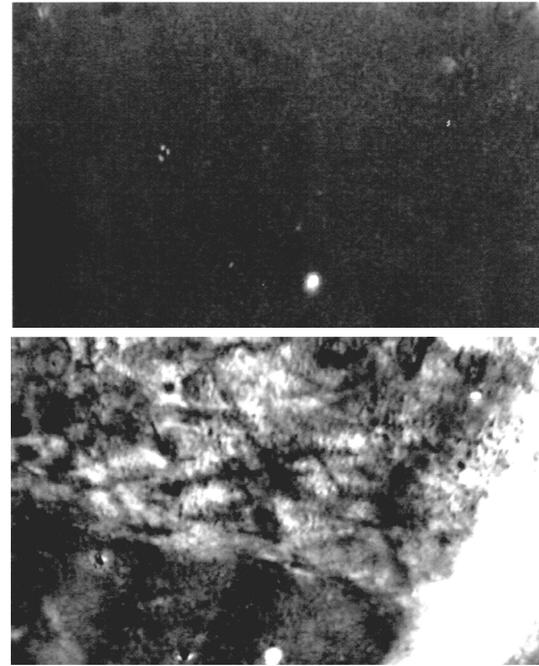
соотносятся следующим образом:  $(100)_c = (100)_{or}$ ,  $(110)_c = (001)_{or}$ ,  $(110)_c = (010)_{or}$ .

В процессе охлаждения пластинки  $(110)_c = (001)_{or}$  хорошее погасание сохраняется только до 210 К, ниже и вплоть до температуры жидкого азота кристалл погасает неровно. Появляются неясные пятна с плывущим погасанием, размазанным на  $1-2^\circ$  (рис. 1, *b*). При нагревании хорошее погасание восстанавливается при 211 К. Выше комнатной температуры оптическая анизотропия сохраняется до  $T_{1\uparrow} = 417\text{ К}$ , затем происходит ФП в изотропное состояние. В процессе охлаждения этот ФП затягивается и осуществляется при  $T_{1\downarrow} = 413\text{ К}$ . Кристалл становится анизотропным и разбивается на двойники.

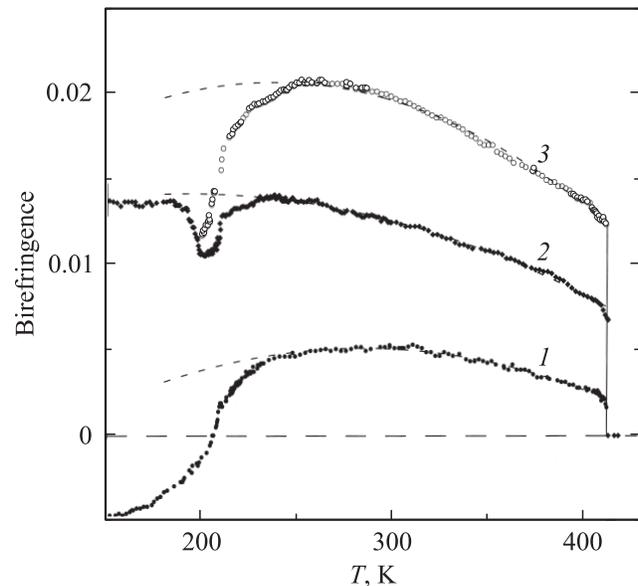
Результаты наблюдений за монодоменными пластинками  $(111)_c$  оказались различными. В одних образцах (*A*) хорошее погасание сохраняется от 417 К до температуры жидкого азота, в других (*B*) оно полностью нарушается ниже 200 К. Появляются яркие размытые цветные полосы и сетка пересекающихся  $120^\circ$  и  $60^\circ$  границ (рис. 2, *a, b*). В процессе нагревания температурная область с такими оптическими неоднородностями сохраняется до 205 К, затем погасание восстанавливается.

Результаты измерения двулучепреломления на различных образцах приведены на рис. 3. Кривая *1* получена на пластинке  $(110)_c$  в выходящем острой биссектрисы угла оптических осей. Двулучепреломление ( $\Delta n_c$ ) в процессе охлаждения скачком возникает при  $T_{1\downarrow} = 413\text{ К}$ , постепенно нарастает, а затем начинает уменьшаться ниже  $\sim 240\text{ К}$ , приближается к нулю и изменяет знак. Двулучепреломление в пластинках *A* и *B* представлено кривыми 2 и 3. Заметно, что величина  $\Delta n$  в пластин-

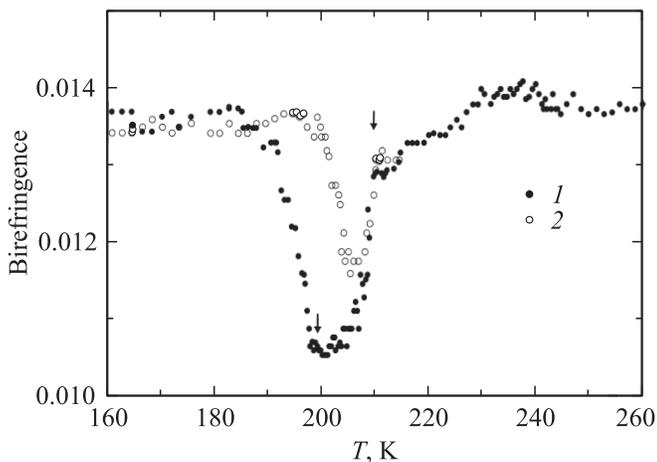
ке *B* значительно больше, чем в *A*. В то же время температурное поведение двулучепреломления в высокотемпературной области всех образцов приблизительно одинаково: скачок при температуре  $T_{1\downarrow} = 413\text{ К}$ , медленное возрастание и перегиб зависимости  $\Delta n(T)$  в области  $\sim 240-250\text{ К}$ . В низкотемпературной области в режиме охлаждения, особенно на кривой 2, отчетливо видны две температуры, где кривые  $\Delta n(T)$  изменяют наклон: 210



**Рис. 2.** Фотографии пластинки среза  $(111)_c$  (*B*) в разных фазах кристалла  $(\text{NH}_4)_3\text{VO}_2\text{F}_4$ . *a* — хорошее погасание в фазах  $G_1$ ,  $G_2$  и  $G_3$ ; *b* — двойникование в фазе  $G_4$ .



**Рис. 3.** Температурная зависимость двулучепреломления в пластинках роста  $(\text{NH}_4)_3\text{VO}_2\text{F}_4$  в процессе охлаждения. *1* —  $\Delta n_c(T)$ , *2* — для образца *A*, *3* — для образца *B*.



**Рис. 4.** Зависимость двулучепреломления образца *A* от температуры в режимах охлаждения (1) и нагрева (2). Стрелками указаны переходы при  $T_{3\downarrow}$  и  $T_{4\downarrow}$ .

и 200 К. Измерение двулучепреломления в образце *B* ниже 200 К оказалось невозможным из-за описанных выше оптических неоднородностей, проявляющихся в низкотемпературной области. На рис. 4 показано температурное поведение двулучепреломления образца *A* в процессах нагревания и охлаждения. Видны гистерезисные явления в области температур 190–210 К.

### 3. Обсуждение результатов

Представленные в настоящей работе результаты оптических исследований  $(\text{NH}_4)_3\text{VO}_2\text{F}_4$  свидетельствуют о существовании в кристалле четырех особых температурных точек:  $T_1 = 413_{\downarrow}(417_{\uparrow})$  К,  $T_2 = 240\text{--}250$  К,  $T_3 \approx 210_{\downarrow}(211_{\uparrow})$  К,  $T_4 \approx 200_{\downarrow}(205_{\uparrow})$  К. При этих температурах наблюдается или аномальное поведение двулучепреломления, или (и) появление двойниковой структуры, свидетельствующей об изменении сингонии кристалла. Сравнивая величины двулучепреломления при комнатной температуре в исследованных монокристаллических пластинках роста, можно определить ориентацию образцов *A* и *B* относительно осей ромбической элементарной ячейки. Нормаль к пластинке  $(111)_c$  *A* расположена под углом  $35^\circ$  к направлению  $[001]_{\text{ор}}$ , в то время как нормаль к *B* — под углом  $35^\circ$  к  $[010]_{\text{ор}}$ . Таким образом, при исследовании образца *A* наблюдаются процессы, происходящие вдоль вектора *c* ромбической ячейки, а при исследовании образца *B* — вдоль *b*. Хорошее погасание пластинки *A* во всей области температур согласуется с наблюдениями на образце  $(110)_c = (001)_{\text{ор}}$  (рис. 1). Пятнистая картина в нем с неясными границами и „мерцающим“ погасанием создается переплетающимися двойниками малых размеров ( $< 1 \mu\text{m}$ ), возникающими ниже 210 К в результате потери двух плоскостей. Эта слабая структура неразличима в пластинке *A*. В то же время хорошее погасание пластинки *B* вплоть до 200 К позволяет утверждать, что в области температур

210–200 К в кристалле реализуется моноклинная симметрия с особым направлением по  $[001]_{\text{ор}}$ . Наиболее вероятной группой симметрии этой области температур считаем centrosymmetric  $112/m$ , хотя есть возможность реализации полярных групп  $112$  и  $11m$ . Появление двойников в пластинке *B* ниже 200 К свидетельствует о потере кристаллом оставшихся осей и плоскостей симметрии и переходе в триклинную фазу. Из двух пространственных групп триклинной сингонии останавливаемся на  $C_i^1 - P\bar{1}$  с центром инверсии. Таким образом, полученные результаты указывают на существование в кристалле  $(\text{NH}_4)_3\text{VO}_2\text{F}_4$  четырех ФП со следующей последовательностью симметрии фаз: кубическая  $O_h^5 - Fm\bar{3}m (G_0) \leftrightarrow$  ромбическая  $Immm (I222_1) (G_1) \leftrightarrow$  ромбическая  $(G_2) \leftrightarrow$  моноклинная  $112/m (G_3) \leftrightarrow$  триклинная  $C_i^1 - P\bar{1} (G_4)$ . ФП  $G_0 \leftrightarrow G_1$  является ярко выраженным переходом первого рода. Наблюдаются скачки двулучепреломления, движение фазового фронта и температурный гистерезис  $\delta T_1 \approx 4$  К. Переход  $G_1 \leftrightarrow G_2$  второго рода сопровождается перегибом зависимости  $\Delta n(T)$  с размытой температурой перехода, но не сопровождается изменением сингонии кристалла. При исследовании переходов  $G_2 \leftrightarrow G_3$  и  $G_3 \leftrightarrow G_4$  не обнаружено скачков двулучепреломления, однако наличие температурных гистерезисов  $\delta T_3 \approx 1$  К и  $\delta T_4 \approx 5$  К позволяет отнести эти структурные изменения к переходам первого рода.

### 4. Заключение

Проведенные в работе исследования подтвердили наличие найденного ранее [6,7] ФП в кубическую фазу. Кроме того, в области 210–220 К, в которой предполагался ФП второго рода, в настоящей работе обнаружена последовательность трех ФП. Вся совокупность наблюдаемых экспериментальных данных убедительно указывает на существование сложной последовательности ФП: кубическая  $(G_0) \leftrightarrow$  ромбическая  $(G_1) \leftrightarrow$  ромбическая  $(G_2) \leftrightarrow$  моноклинная  $(G_3) \leftrightarrow$  триклинная  $G_4$ , происходящих в кристалле  $(\text{NH}_4)_3\text{VO}_2\text{F}_4$  в области температур 420–200 К.

### Список литературы

- [1] G. Paradeau, J. Ravez, P. Hagenmüller, H. Arend. *Solid State Commun.* **27**, 591 (1978).
- [2] J. Ravez, G. Paradeau, H. Arend, S.C. Abrahams, P. Hagenmüller. *Ferroelectrics* **28**, 767 (1980).
- [3] И.Н. Флёрков, М.В. Горев, В.Д. Фокина, М.С. Молокеев, Ф.В. Васильев, А.Ф. Бовина, Н.М. Лапташ, *ФТТ* **48**, 8, 1473 (2006).
- [4] И.Н. Флёрков, В.Д. Фокина, А.Ф. Бовина, Е.В. Богданов, М.С. Молокеев, А.Г. Кочарова, Е.И. Погорельцев, Н.М. Лапташ. *ФТТ* **50**, 3, 498 (2008).
- [5] U.R.K. Rao, K.S. Venkateswarlu, B.R. Wani, M.D. Sastry, A.G.I. Dalvi, B.D. Joshi. *Mol. Phys.* **47**, 3, 637 (1982).
- [6] B.R. Wani, U.R.K. Rao, K.S. Venkateswarlu, A.S. Gokhale. *Thermochimica Acta*, **58**, 87 (1982).
- [7] M. Leimkühler, R. Mattes. *J. Solid State Chem.* **65**, 260 (1986).