

# Оптические и рентгеновские исследования симметрии искаженных фаз кристалла $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$

© С.В. Мисюль, С.В. Мельникова\*, А.Ф. Бовина\*, Н.М. Лаптаж\*\*

Сибирский федеральный университет,  
660041 Красноярск, Россия

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

\*\* Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук,  
690022 Владивосток, Россия

E-mail: misjul@akadem.ru

(Поступила в Редакцию 28 января 2008 г.)

Выращены монокристаллы  $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$ , проведены поляризационно-оптические и рентгеновские исследования порошков и кристаллических пластинок различных срезов в широком температурном интервале. Обнаружены фазовые переходы при температурах  $T_{1\uparrow} = 280$  К,  $T_{2\uparrow} = 279.6$  К,  $T_{3\uparrow} = 260\text{--}265$  К,  $T_{4\uparrow} = 238$  К (нагрев);  $T_{1\downarrow} = 280$  К,  $T_{2\downarrow} = 269\text{--}270$  К,  $T_{3\downarrow} = 246$  К,  $T_{4\downarrow} = 235$  К (охлаждение). Установлена последовательность изменения симметрии  $O_h^5(Z = 4) \leftrightarrow D_{2h}^{25}(Z = 2) \leftrightarrow C_{2h}^3(Z = 2) \leftrightarrow C_i^1(Z = 108) \leftrightarrow \text{моноклиническая}(Z = 216)$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ (грант НШ-4137.2006.2).

PACS: 61.50.Ks, 64.70.Kb, 61.72.Mm

## 1. Введение

Квантово-химические расчеты соединений гексафторидов элементов главных подгрупп с семикоординированными комплексами, такими как  $\text{TeF}_7$ ,  $\text{IF}_7$ ,  $\text{XeF}_7$ , указывают на предпочтительный характер их геометрии в форме пентагональной бипирамиды. Для гексафторидов  $d^0$ -переходных металлов предпочтительной геометрией таких комплексов (например,  $\text{MoF}_7$  или  $\text{WF}_7$ ) оказываются моношапочные октаэдр или тригональная призма [1]. Однако для гексафторидных соединений циркония и гафния  $\text{A}_3\text{Zr}(\text{Hf})\text{F}_7$  ( $\text{A} = \text{NH}_4, \text{K}$ ) еще в 1954 г. было предложено пентагонально-бипирамидальное строение анионов  $\text{ZrF}_7$  и  $\text{HfF}_7$  [2]. Позднее предлагаемое строение аниона  $\text{ZrF}_7$  в  $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$  было подтверждено в [3,4]. Согласно этим данным,  $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$  при комнатной температуре имеет структуру с кубической границентрированной решеткой (пространственная группа  $O_h^5\text{--}Fm\bar{3}m$ ,  $Z = 4$ ), в которой пентагональная бипирамида  $\text{ZrF}_7$  разупорядочена по 24 эквивалентным ориентациям. Две независимые тетраэдрические аммонийные группы также разупорядочены. На основании данных ЯМР [5,6] было показано, что беспорядок в  $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$  и  $\text{K}_3\text{ZrF}_7$  имеет динамическую природу, при этом при понижении температуры соединения испытывают структурную перестройку (в области 235–213 К для аммония и при 254–224 К для калия) из кубической модификации в ромбическую. ЯМР-исследования молекулярного движения и беспорядка в  $\text{K}_3\text{ZrF}_7$  [7] показали, что ромбическая фаза в  $\text{K}_3\text{ZrF}_7$  также разупорядочена, а в высокотемпературной кубической фазе молекулярный ион  $\text{ZrF}_7^{3-}$  имеет 16 возможных ориентаций.

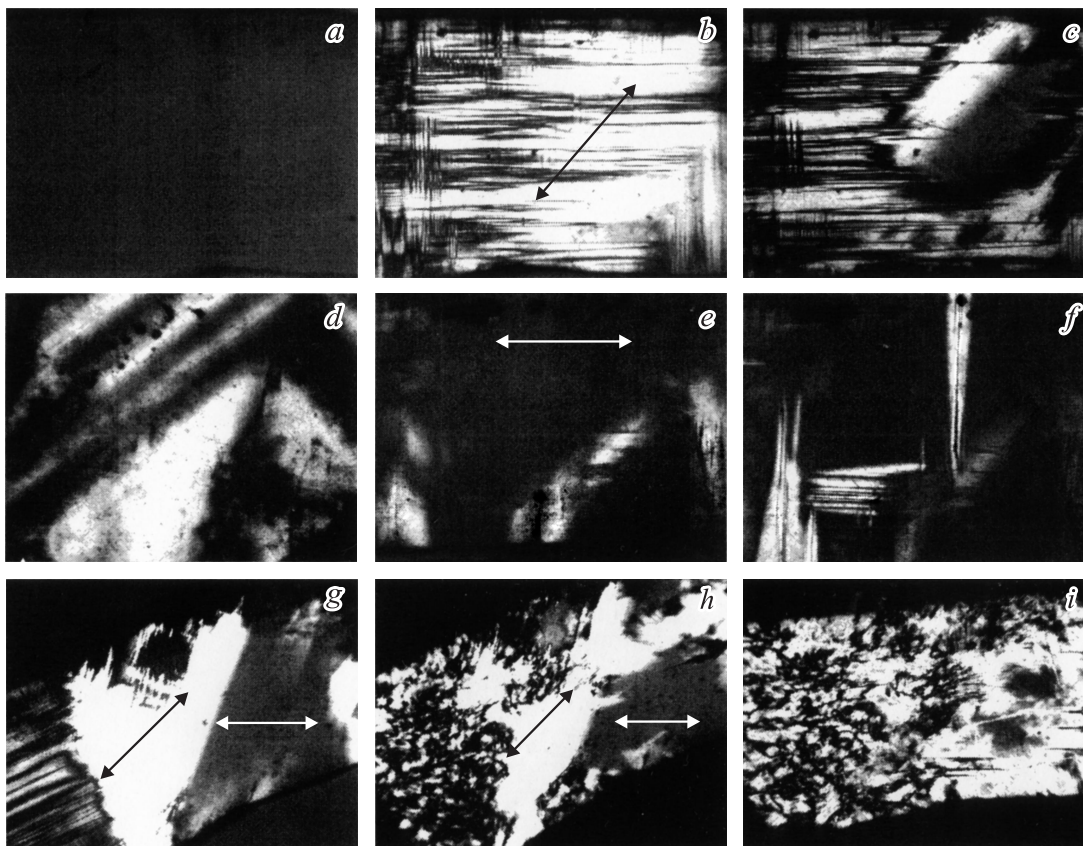
Следует отметить, что уточнение структуры  $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$  [3,4] в пространственной группе  $O_h^5\text{--}Fm\bar{3}m$

приводит к аномально коротким расстояниям F–F (2.15 Å) в экваториальной плоскости бипирамиды, поэтому в [8] структура была уточнена в нецентросимметричной пространственной группе  $T^2\text{--}F23$ , что привело к разумным F–F контактам в полиэдре. При этом  $\text{ZrF}_7^{3-}$  имеет шесть независимых ориентаций, а одна из трех кристаллографически независимых аммонийных групп в структуре разупорядочена по шести или двенадцати эквивалентным ориентациям. Попытка определения кристаллической структуры низкотемпературной искаженной фазы  $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$  в [8] методом рентгеновской дифракции оказалась безуспешной из-за сложного двойникования.

В настоящей работе выполнены поляризационно-оптические и рентгеновские исследования, измерение угла поворота оптической индикатрисы кристалла  $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$  в широком интервале температур (80–450 К) с целью поиска фазовых переходов (ФП) и определения симметрии фаз.

## 2. Экспериментальные результаты

Монокристаллы  $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$  в виде хорошо ограниченных октаэдров были синтезированы из фторидных водных растворов оксидов циркония в HF при введении избытка  $\text{NH}_4\text{F}$ . Кристаллизация проводилась при медленном испарении насыщенного раствора на воздухе при комнатной температуре. Следует отметить, что по данным химического анализа состав кристаллов  $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$  несколько не соответствовал полной стехиометрии в связи с частичным изоморфным замещением фторид-иона гидроксидом. Реальный их состав —  $(\text{NH}_4)_3\text{Zr}(\text{OH})_x\text{F}_{7-x}$  (в среднем  $x = 0.3$ ). Содержание



**Рис. 1.** Наблюдение пластинки  $(100)_c$  среза в поляризованном свете. *a-c, g-i* — сразу после обработки образца; *d-f* — через два дня. *a* — комнатная температура (фаза  $G_1$ ); *b, d, e* — фаза  $G_2$  (погасание по  $[100]_c$  и  $[110]_c$ ); *c, f* — появление фронтом фазы  $G_3$ ; *g* — фаза  $G_3$  (поворот оптических индикатрис в соседних двойниках на  $\pm\varphi$ ); *h* — фаза  $G_4$  (сосуществование двойников с большим  $\pm\varphi$  и малым  $\pm\psi$  углами разориентации от  $[100]_c$ ); *i* — перестройка двойниковой структуры в фазе  $G_5$ .

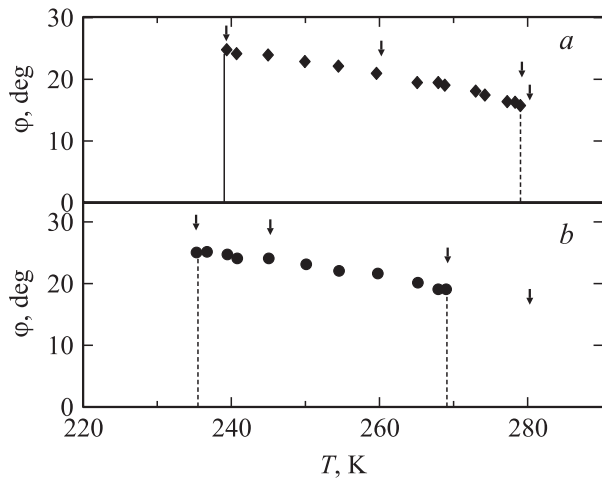
фтора определялось дистилляцией в виде  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  с последующим титрованием  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  и с помощью фтор-селективного электрода. В дальнейшем мы используем стехиометрическую формулу —  $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$ .

Рентгеновские исследования кристалла  $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$  выполнены на дифрактометре ДРОН-2.0, оснащённом низкотемпературной УРНТ-180 приставкой ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор). Поляризационно-оптические исследования проводились с помощью микроскопа Axiolab. В качестве образцов использовались монокристаллические пластинки срезов  $(100)_c$ ,  $(110)_c$  и  $(111)_c$ , а также порошки, полученные из монокристаллов  $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$  (здесь и далее индексы плоскостей, направлений и рентгеновских рефлексов соответствуют параметрам кубической фазы  $G_1$ ).

Исследования в поляризованном свете показали, что при комнатной температуре кристалл действительно принадлежит кубической симметрии (фаза  $G_1$ ) (рис. 1, *a*). В процессе охлаждения немного выше температуры таяния льда обнаруживается нарушение оптической изотропии, кристалл разбивается на полисинтетические двойники. Происходит ФП второго рода, сопровождающийся изменением сингонии вещества.

В пластинке среза  $(100)_c$  (вершина октаэдра), взятой на исследование сразу после обработки, этот переход при температуре  $T_{1\downarrow} = 280$  К сопровождался появлением полосчатых двойников с границами вдоль направления  $[110]_c$  и погасанием всей системы по направлению  $[100]_c$  (рис. 1, *b*). После периода покоя (1–2 дня) двойниковая структура в этой температурной области изменялась (рис. 1, *d*). Преобладали двойники с размытыми границами по направлению  $[110]_c$  и погасаниями в них по  $[110]_c$  (рис. 1, *e*), при этом прежняя двойниковая структура также присутствовала.

С понижением температуры в области  $T_{2\downarrow} = 269\text{--}270$  К наблюдается зарождение новой фазы, сопровождающееся движением фазового фронта как в образце после обработки (рис. 1, *c*), так и после отдыха (рис. 1, *f*). Полностью сформировавшаяся двойниковая картина (рис. 1, *g*) резко отличается от прежней (рис. 1, *b*). Видны два крупных двойника, погасания в которых различаются на  $\pm 2\varphi \approx 40^\circ$ . Угол  $\varphi$  определяется от одного из единичных направлений кубической ячейки  $[100]_c$ . Погасание в области образца с мелкими полосчатыми двойниками совпадает с направлением  $[010]_c$ . При температуре  $T_{3\downarrow} = 246$  К картина двойников изменяется



**Рис. 2.** Температурное поведение угла поворота оптической индикатрисы  $\varphi(T)$  относительно направления  $[100]_c$ . *a* — нагревание:  $T_{1\uparrow} = 280$  К,  $T_{2\uparrow} = 279.6$  К,  $T_{3\uparrow} = 260-265$  К,  $T_{4\uparrow} = 238$  К; *b* — охлаждение:  $T_{1\downarrow} = 280$  К,  $T_{2\downarrow} = 269-270$  К,  $T_{3\downarrow} = 246$  К,  $T_{4\downarrow} = 235$  К. Из-за большого температурного гистерезиса перехода при  $T_2$  тетрагональная фаза  $G_2$  в процессе нагревания сужается до 0.5 К.

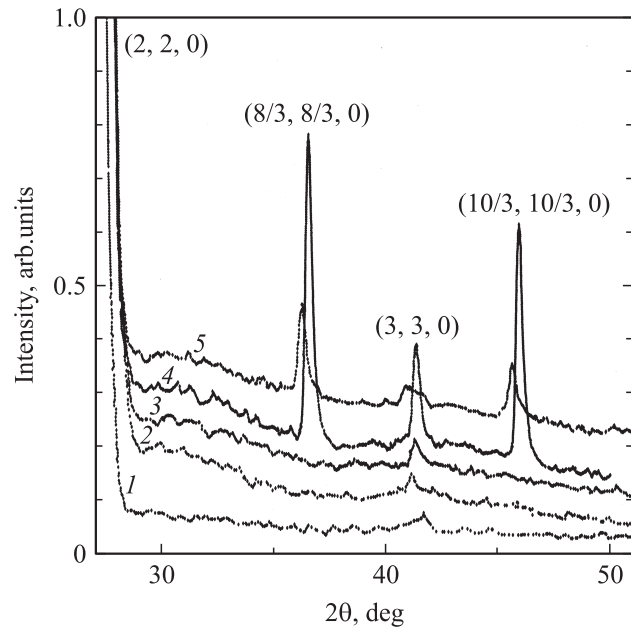
дополнительно, в основном в области с мелкими двойниками. Появляется небольшая разориентация оптических индикатрис на  $\pm\psi \approx 2^\circ$  относительно направления  $[100]_c$  (рис. 1, *h*). В процессе дальнейшего охлаждения обнаруживается еще одна температура ( $T_{4\downarrow} = 235$  К), при которой вид двойниковой картины полностью изменяется. Оптическая анизотропия резко усиливается, появляется окраска, изменяется положение погасания в двойниках (рис. 1, *i*). Наблюдается хорошее погасание по направлению  $[100]_c$  в одной серии двойников и небольшая разориентация погасаний от  $[110]_c$  в другой.

Исследования среза  $[111]_c$  в поляризованном свете позволяют утверждать, что ось третьего порядка в кристалле теряется при переходе  $T_{1\downarrow}$ , и ниже этой температуры в образце формируется характерная структура с тремя типами двойниковых границ, расположенных под углом  $120^\circ$  друг к другу.

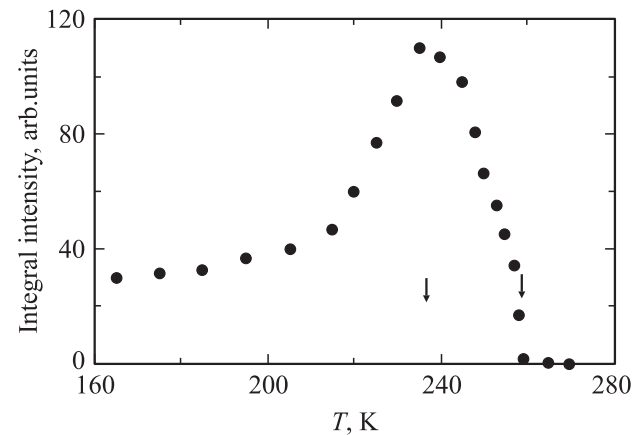
На рис. 2 представлено температурное поведение угла поворота оптической индикатрисы  $\varphi(T)$  в процессе охлаждения и нагревания. ФП при  $T_2$  и  $T_4$  сопровождаются скачкообразным появлением и исчезновением  $\varphi(T)$ , а также характеризуются значительными температурными гистерезисами. Температуры переходов при нагревании следующие:  $T_{1\uparrow} = 280$  К,  $T_{2\uparrow} = 279.6$  К,  $T_{3\uparrow} = 260-265$  К,  $T_{4\uparrow} = 238$  К.

На дифрактограмме, полученной от порошкового образца при комнатной температуре, видны рентгеновские отражения, которые соответствуют пространственной группе  $O_h^5 - Fm\bar{3}m$  ( $Z = 4$ ) с кубической гранецентрированной F-ячейкой. Однако среди отражений от монокристаллических пластинок неожиданно выявлены дополнительные слабые рефлексы типа  $(h, h, 0)_c$  с нечетными

значениями индекса  $h$  (индексы рефлексов  $h, k, l$  выбраны относительно осей ячейки кубической фазы  $G_1$ ). В процессе охлаждения интенсивность этих линий практически не изменяется до  $T_3$ , а затем существенно возрастает ниже  $T_3$  (рис. 3). Кроме того, ниже этой температуры возникает система сверхструктурных отражений типа  $(h \pm 1/3, h \pm 1/3, 0)_c$ , где  $h$  — нечетное целое число. Эти сверхструктурные отражения сохраняются ниже  $T_4$ , немного изменившись по интенсивности. На рис. 4 показана температурная зависимость интенсивности сверхструктурного рефлекса  $(3 - 1/3, 3 - 1/3, 0)_c$ , измеренная в процессе нагревания. Она имеет две особые точки при  $T_{3\uparrow}$  и  $T_{4\uparrow}$ . В области между  $T_{3\uparrow}$  и  $T_{4\uparrow}$



**Рис. 3.** Фрагменты рентгенограмм от пластинки  $(100)_c$  кристалла  $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$  в различных фазах: 1 —  $G_1$ , 2 —  $G_2$ , 3 —  $G_3$ , 4 —  $G_4$ , 5 —  $G_5$ .



**Рис. 4.** Температурная зависимость интегральной интенсивности сверхструктурного рефлекса  $(8/3, 8/3, 0)$  в фазах  $G_4$  и  $G_5$  в процессе нагревания. Стрелками показаны температуры фазовых переходов.

Кристаллографические характеристики искаженных фаз  $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$ 

Пространственная группа $Z$ $T_{\text{exp}}, K$	$G_5$	$G_4$	$G_3$	$G_2$	$G_1$
		Моноклинная <sup>2</sup>	$C_i^1 - P\bar{1}$	$C_{2h}^3 - I2/m$	$D_{2h}^{25} - Immm$
	216	108	2	2	4
	223	245	267	280	295
Параметры ячейки Бравэ					
$a_i, \text{Å}$	$3(\mathbf{a}_1 + \mathbf{b}_1)$ 39.164	$(3\mathbf{a}_1)$ 28.180	$1/2(\mathbf{a}_1 + \mathbf{b}_1)$ 6.614	$1/2(\mathbf{a}_1 + \mathbf{b}_1)$ 6.654	$(\mathbf{a}_1)$ 9.415
$b_i, \text{Å}$	$3(\mathbf{a}_1 - \mathbf{b}_1)$ 39.776	$(3\mathbf{b}_1)$ 28.156	$1/2(\mathbf{a}_1 - \mathbf{b}_1)$ 6.607	$1/2(\mathbf{a}_1 - \mathbf{b}_1)$ 6.654	$(\mathbf{b}_1)$ 9.415
$c_i, \text{Å}$	$(3\mathbf{c}_1)$ 27.880	$(3\mathbf{c}_1)$ 28.037	$(\mathbf{c}_1)$ 9.440	$(\mathbf{c}_1)$ 9.342	$\mathbf{c}_1$ 9.415
$\alpha, \text{deg}$	90	90.120	90	90	90
$\beta, \text{deg}$	90	89.889	90	90	90
$\gamma, \text{deg}$	89.879	89.913	89.866	90	90
$V, \text{Å}^3$	43431.10	22245.54	412.52	413.61	834.57
Схема расщепления рефлексов					
$(h00)$					
$(hh0)$					
$(hhh)$					
Наличие сверхструктуры	Есть	Есть	Нет	Нет	Нет

интенсивность этого рефлекса намного больше, чем в низкотемпературной фазе.

Профили рентгеновских отражений от монокристаллических пластинок значительно изменяются с понижением температуры. Схема их расщеплений во всех наблюдающихся фазах показана в таблице. Там же представлены линейные и угловые параметры кристаллических ячеек различных фаз, определенных по положению компонент рефлекса  $(6, 6, 0)_c$ .

### 3. Обсуждение результатов

Приведенные в настоящей работе исследования свидетельствуют о нарушении оптической изотропии и существовании в кристалле  $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$  при температурах ниже комнатной следующей последовательности ФП: кубическая ( $G_1$ )  $\leftrightarrow$  ромбическая ( $G_2$ )  $\leftrightarrow$  моноклинная<sup>1</sup> ( $G_3$ )  $\leftrightarrow$  триклинная ( $G_4$ )  $\leftrightarrow$  моноклинная<sup>2</sup> фаза ( $G_5$ ). Отметим, что картина расщеплений рентгеновских рефлексов  $(h, 0, 0)_c$  и  $(h, h, 0)_c$  в ромбической фазе  $G_2$  соответствовала тетрагональной симметрии. Это связано с очень малой величиной искажений, и ромбическая ячейка оказалась достаточно близкой к тетрагональной.

Для выбора групп симметрии низкотемпературных фаз кристалла важными являются следующие установ-

ленные факты: 1) ФП  $G_1 \leftrightarrow G_2$  плавный (второго рода); 2) ФП  $G_2 \leftrightarrow G_3$  сопровождается движением фазового фронта и скачком угла поворота оптической индикатрицы, т.е. является переходом первого рода; 3) согласно погасаниям в поляризованном свете, элементарная ячейка ромбической фазы ( $G_2$ ) расположена таким образом, что направление  $[001]_c$  совпадает с направлением оси четвертого порядка кубической фазы; два других единичных направления расположены вдоль  $[110]_c$ ; 4) главные оси элементарных ячеек фаз  $G_3$  и  $G_4$  параллельны осям кубической ячейки; 5) в моноклинной фазе ( $G_5$ ) особое направление совпадает с  $[100]_c$ , а два других — параллельны  $[110]_c$ ; 6) в фазах  $G_3$  и  $G_4$  наблюдается большой поворот оптической индикатрицы  $\varphi(T)$ , характерный для „собственных“ сегнетоэластических переходов, обусловленных появлением спонтанной деформации  $x_6$  в качестве критического параметра перехода; 7) в фазах  $G_4$  и  $G_5$  присутствуют сверхструктурные рентгеновские отражения, указывающие на изменение трансляционной симметрии кристалла. Немаловажным для построения последовательности изменения симметрии при ФП является выбор пространственной группы кристалла при комнатной температуре (фаза  $G_1$ ). Совокупность экспериментальных результатов позволяет предположить три варианта симметрии фазы  $G_1$ .

Во-первых, наличие слабых рефлексов  $(3, 3, 0)_c$  (рис. 3), обнаруженных в настоящей работе, позволило нам на первой стадии сомневаться в гранцентрированности ячейки Бравэ кубической фазы и предложить группу  $O_h^4 - Pn\bar{3}m$ . Однако тот факт, что их интенсивность практически не изменяется в фазах  $G_1$ ,  $G_2$  и  $G_3$ , оставаясь на несколько порядков меньше, чем интенсивность основных структурных рефлексов, а также наблюдаемые под микроскопом появляющиеся со временем нарушения поверхности образцов дают основание полагать, что эти явления, возможно, обусловлены искажениями поверхностного слоя. Этот вывод подкрепляется тем обстоятельством, что проникающая способность использованного нами для экспериментов  $\text{Cu K}\alpha$ -излучения невысока, и потому результаты рентгеновских экспериментов чувствительны к состоянию поверхностного слоя.

Вторым вариантом симметрии кристалла при комнатной температуре мы считаем  $O_h^5 - Fm\bar{3}m$  [3,4]. Рассматривая изменение интенсивности сверхструктурных рефлексов в различных фазах (рис. 3), мы можем предположить, что рефлексы  $(h, h, 0)_c$  появляются вместе с рефлексами  $(h \pm 1/3, h \pm 1/3, 0)_c$  ( $h$  — нечетное целое число) в триклинной фазе  $G_4$ . Значит переходы  $G_1 \leftrightarrow G_2 \leftrightarrow G_3$  в кристалле  $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$  происходят без изменения трансляционной симметрии. Большой поворот оптической индикатрисы  $\varphi(T)$  в моноклинной фазе  $G_3$  характерен для „собственных“ сегнетоэластических переходов, также не сопровождающихся изменением объема элементарной ячейки. Тогда, опираясь на теоретико-групповой анализ [9], легко представить наиболее вероятную цепочку переходов  $G_1 \leftrightarrow G_2 \leftrightarrow G_3 \leftrightarrow G_4 \leftrightarrow G_5$  следующим образом:  $O_h^5 \xleftrightarrow{(0,0,c_1)} D_{2h}^{25} \xleftrightarrow{(0,c_1c_1)} C_{2h}^3 \leftrightarrow C_i^1 \leftrightarrow$  моноклинная<sup>2</sup> фаза (см. таблицу). Трехкомпонентный параметр перехода, стоящий над стрелками, преобразуется по неприводимому представлению (НП) 11-9, которое соответствует точке  $\Gamma$  ( $K11$ ) центра зоны Бриллюэна. Обозначение НП дается в соответствии со справочником [10]. Такая последовательность смены симметрии кристалла  $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$  при понижении температуры не противоречит наблюдаемым экспериментальным результатам. Появление рефлексов  $(h \pm 1/3, f \pm 1/3, 0)_c$  в фазе  $G_4$  свидетельствует об увеличении размера ячейки вдоль осей кубической фазы  $G_1$  в 3 раза, что необычно для подобных кристаллов и требует дополнительных исследований. Симметрию этой фазы выбираем, учитывая результаты поляризационно-оптических наблюдений, свидетельствующих о повороте оптической индикатрисы относительно всех единичных направлений кубической фазы. Из двух пространственных групп триклинной сингонии останавливаемся на  $G_i^1 - P\bar{1}$  с центром инверсии и необычным изменением параметров элементарной ячейки. Определить пространственную группу моноклинной фазы  $G_5$  нет возможности из-за ограниченности полученных результатов рентгеновского эксперимента.

Отметим, что направление оси второго порядка во всех моноклинных фазах одинаково.

В качестве третьего варианта симметрии кристалла при комнатной температуре рассмотрим нецентросимметричную группу  $T^2 - F23$ , предложенную в [8] и являющуюся подгруппой  $O_h^5 - Fm\bar{3}m$ . Этот факт позволяет предположить наличие ФП при более высоких температурах:  $F23 \leftrightarrow Fm\bar{3}m$  (фаза  $G_0$ ). Работы по теоретико-групповому анализу [9] и по полному конденсату параметров порядка (ПП) [11] показывают, что этот переход возможен только при взаимодействии двух однокомпонентных ПП, преобразующихся по НП 11-2 и 11-4 пространственной группы  $O_h^5 - Fm\bar{3}m$ . При этом, как следует из анализа перестановочного и механического представлений кристаллов с симметрией  $O_h^5 - Fm\bar{3}m$  [11], ПП (11-2) связан со смещением атомов F и H, тогда как ПП (11-4) — с упорядочением этих атомов.

Термодинамический потенциал для случая взаимодействия однокомпонентных ПП, который описывает фазовую диаграмму, рассматривался в работе [12], а его подробный анализ дан в монографии [13]. Учитывая результаты [13] и [9], можно прийти к выводу, что переходы второго рода из  $O_h^5 - Fm\bar{3}m$  на фазовой диаграмме возможны по линии только в фазы с симметриями  $O^3 - F432$  (НП 11-2) или  $T_d^2 - F\bar{4}3m$  (НП 11-4). ФП второго рода в  $T^2 - F23$  также возможен, но или через промежуточные фазы, или в точке на фазовой диаграмме. Прямой переход  $Fm\bar{3}m \leftrightarrow F23$  по линии между фазами проходит только превращением первого рода. Поиск такого перехода проводился нами при нагревании от комнатной температуры до температуры разложения кристалла ( $\sim 400$  К). Обнаружить его не удалось.

Рассмотрим теперь цепочку изменения симметрии в процессе понижения температуры. Экспериментальные результаты, приведенные выше, свидетельствуют о том, что ФП из  $G_1 \leftrightarrow G_2$  является переходом второго рода. Кроме того, исследования двойниковой структуры в фазе  $G_2$  уверенно указывают на расположение осей ромбической элементарной ячейки под углом  $45^\circ$  к  $[100]_c$ , соответствующее группе  $D_{2h}^{25} - Immm$ . Она не является подгруппой симметрии  $T^2 - F23$ . И следовательно, переход  $F23 - Immm$  должен осуществляться скачком (первого рода).

В то же время дальнейшее понижение симметрии  $G_3 \leftrightarrow G_4 \leftrightarrow G_5$  вполне описывается последовательностью, представленной в таблице. При этом следует предположить, что кристалл как бы „забывает“ о симметрии фаз  $G_1$  и  $G_2$  при переходе  $G_2 \leftrightarrow G_3$ . Доказательством этого положения может служить тот факт, что фаза  $G_3$  зарождается в  $G_2$  в виде фронта, стирая при этом память о двойниковой структуре предыдущей фазы. Таким образом, если принимать пространственную группу  $T^2 - F23$  в качестве симметрии фазы  $G_1$ , то построить цепочку изменения симметрии с понижением температуры при ФП в  $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$  проблематично. Из-за отсутствия связи группа-подгруппа между  $G_1$  и  $G_2$  невозможно объяснить плавный характер перехода между этими фазами.

## 4. Заключение

Вся совокупность наблюдаемых экспериментальных данных убедительно показывает, что наиболее вероятная симметрия фазы при комнатной температуре кристалла  $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$  все-таки  $O_h^5-Fm\bar{3}m$ . В пользу этого варианта свидетельствуют также октаэдрический габитус кристаллов и отсутствие генерации второй оптической гармоники, тестируемой нами с помощью ИК-лазера на порошковых образцах. Исследования позволили обнаружить существование сложной последовательности ФП: кубическая ( $G_1$ )  $\leftrightarrow$  ромбическая ( $G_2$ )  $\leftrightarrow$  моноклинная<sup>1</sup> ( $G_3$ )  $\leftrightarrow$  триклинная ( $G_4$ )  $\leftrightarrow$  моноклинная<sup>2</sup> фаза ( $G_5$ ), происходящих в кристалле  $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$  в области температур 280–238 К. Предполагаемые нами пространственные группы симметрии некоторых фаз этого вещества представлены в таблице. Эти результаты подтверждают наличие структурных перестроек в кристалле, предполагаемых ранее в работах [5,6], авторы которых, однако, из всей последовательности смены фаз обнаружили только самый низкотемпературный переход в фазу  $G_5$ , назвав ее симметрию ромбической.

Авторы благодарны А.С. Александровскому за помощь в выполнении экспериментов по генерации второй оптической гармоники.

## Список литературы

- [1] Z. Lin, I. Bytheway. Inorg. Chem. **35**, 594 (1996).
- [2] W.H. Zachariasen. Acta Cryst. **7**, 792 (1954).
- [3] H.J. Hurst, J.C. Taylor. Acta Cryst. B **26**, 417 (1970).
- [4] H.J. Hurst, J.C. Taylor. Acta Cryst. B **26**, 2136 (1970).
- [5] В.П. Тарасов, Ю.А. Буслаев. ЖСХ **10**, 930 (1969).
- [6] Yu.A. Buslaev, V.I. Pakhomov, V.P. Tarasov, V.N. Zege. Phys. Status Solidi B **44**, K 13 (1971).
- [7] E.C. Reynhardt, J.C. Pratt, A. Watton, H.E. Petch. J. Phys. C: Solid State Phys. **14**, 4701 (1981).
- [8] N.M. Laptash, A.A. Udovenko. In: Abstr. 15th Eur. Symp. on fluorine chemistry. Prague (2007). P. 126.
- [9] В.И. Зиненко, С.В. Мисюль. Деп. в ВИНТИ, рег. № 313-78 (1978). 12 с.
- [10] О.В. Ковалёв. Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп. Наука, М. (1986).
- [11] K.S. Aleksandrov, S.V. Misyul, E.E. Baturinets. Ferroelectrics **354**, 60 (2007).
- [12] Е.М. Лифшиц. ЖЭТФ **14**, 353 (1944).
- [13] Ю.А. Изюмов, В.Н. Сыромятников. Фазовые переходы и симметрия кристаллов. Наука, М. (1984).