

## ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ ПРИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ, КРИТИЧЕСКИЕ И НЕКРИТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ПОРЯДКА В КРИСТАЛЛЕ CsFe<sub>2</sub>F<sub>6</sub>

Осокина Л. В.

Научные руководители: д-р физ.-мат. наук Мисюль С. В., канд. физ.-мат. наук Молокеев М. С.

*Сибирский Федеральный Университет*

Соединение CsFe<sub>2</sub>F<sub>6</sub> в высокотемпературной фазе G<sub>1</sub> имеет кубическую симметрию с пространственной группой Fd3m и относится к неорганическим фторидам. Фториды с октаэдрическими группировками типа (MF<sub>6</sub>) известны способностью образовывать трехмерные каркасные структуры такие как: перовскиты, эльпасолиты, криолиты, антифлюориты, пирохлоры [1, 2]. Многие из них обладают физическими свойствами ферромагнетиков, сегнетоэлектриков, сегнетоэластиков, а также мультиферроиков [1, 2]. Калориметрические исследования [3] показали наличие трёх фазовых переходов в промежутке между 520 – 560 К. Настоящая работа посвящена определению кристаллических структур исходной высокотемпературной кубической фазы и самой низкотемпературной ромбической фазы.

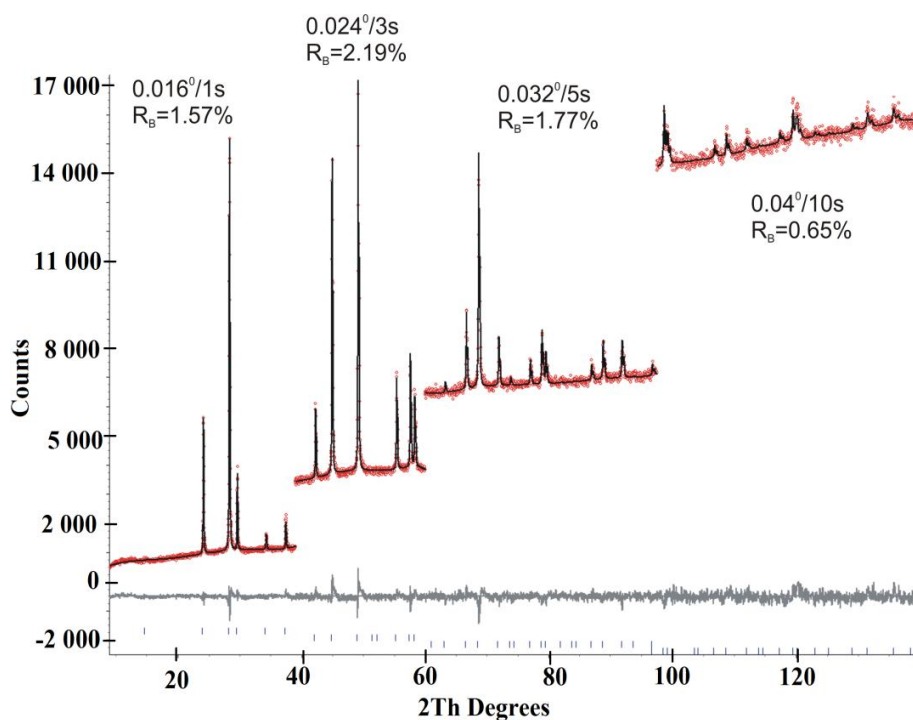
Рентгенограммы от поликристаллического образца кристалла CsFe<sub>2</sub>F<sub>6</sub> получены с использованием температурной камеры ТТК-450 Anton Paar, установленной на рентгеновском дифрактометре D8-ADVANCE (Cu-Kα-излучение, θ-2θ сканирование, линейный детектор VANTEC). Для улучшения качества рентгенограммы в эксперименте использовалась методики переменной скорости сканирования (VCT) и переменного шага (VSS) [4]. Преимущество указанных методик по сравнению с обычной состоит в том, что в них происходит выравнивание весов слабых на больших углах и сильных малоугловых рефлексов. Кроме этого, существенно сокращается время проведения эксперимента.

Итак, экспериментальные рентгенограммы кубической G<sub>1</sub> (рис.1) при 573К и ромбической G<sub>2</sub> (рис.2) при 298К фаз исследуемого образца CsFe<sub>2</sub>F<sub>6</sub> разбивались на четыре интервала с шагом сканирования по 2θ на интервалах (рис.1, 2): 0.016°, 0.024°, 0.032°, 0.04° и экспозицией в каждой точке: 5, 15, 25, 50 секунд, соответственно. Уточнение профильных и структурных параметров CsFe<sub>2</sub>F<sub>6</sub> в кубической и ромбической фазах проводилось методом полнопрофильной обработки рентгенограмм, реализованной в программе TOPASE 4.2 [5]. Результаты уточнения в табл.1 и 2.

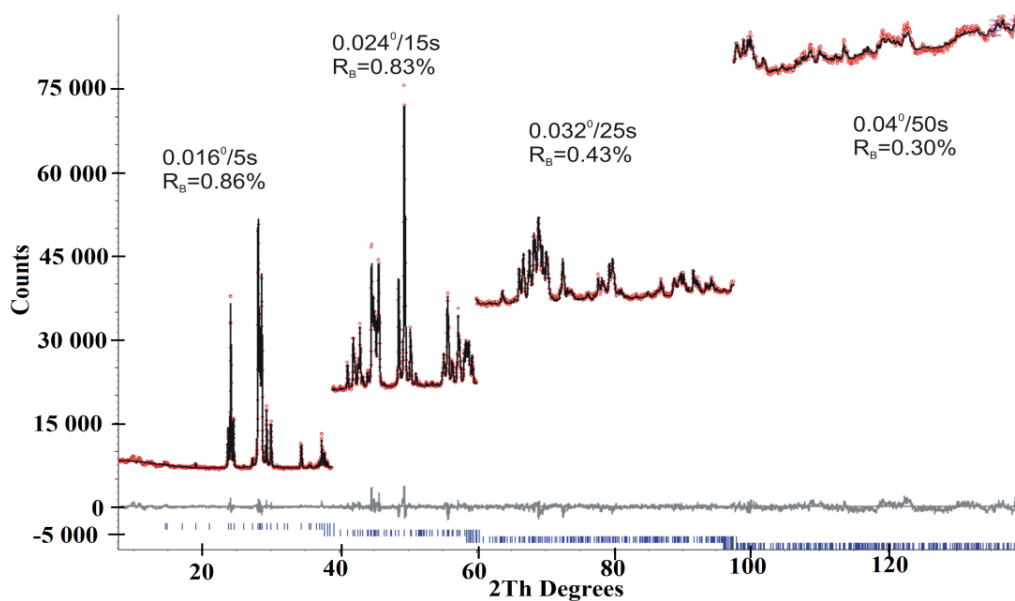
В кубической ячейке CsFe<sub>2</sub>F<sub>6</sub> все атомы структуры (рис.3а) распределены по частным позициям (табл.2). Характерные длины связей Fe-F-2.01(4) Å и Cs-F-3.18(1) Å. В независимой части ячейки ромбической фазы (рис.3b,c) находится одна позиция Cs, две позиции Fe и четыре позиции F. То есть, при переходе из кубической в ромбическую фазу позиция атома Fe расщепилась на две. Из анализа суммарного заряда следует, что в структуре должны присутствовать двух и трех валентные атомы Fe. Проанализировав длины связи, можно утверждать, что атому Fe<sub>1</sub> соответствует заряд +3, а атом Fe<sub>2</sub> имеет заряд +2 (табл.2).

Анализ смещений атомов и выбор критических (ведущих) параметров порядка переходов в структуре CsFe<sub>2</sub>F<sub>6</sub> проведём, используя комплексы программ ISODISTORT [6] и ISOTROPY [7], которые позволяют проводить теоретико-групповой анализ изменения симметрии при фазовых переходах и разложение

смещений или упорядочений атомов по базисным функциям неприводимых представлений группы исходной фазы.



**Рис.1.** Рентгенограмма кубической фазы соединения  $CsFe_2F_6$  при температуре 573 К. Красные точки – экспериментальные интенсивности, сплошная чёрная линия – расчётная рентгенограмма, ниже приведена разностная рентгенограмма.  $R_B$  – Брэгговский интегральный фактор недостоверности



**Рис.2.** Рентгенограмма ромбической фазы соединения  $CsFe_2F_6$  при температуре 298 К

Таблица 1. Параметры сбора данных и уточнения структуры  $CsFe_2F_6$

Температура эксперимента, К	573	298
Пространственная группа	Fd3m	Pnma
$a_i, \text{Å}$	$a_{\text{cub}}, 10.51820(13)$	$a_{\text{orth}}, 7.2443(1)$
$b_i, \text{Å}$	$b_{\text{cub}}, 10.51820(13)$	$a_{\text{orth}}, 7.48230(9)$
$c_i, \text{Å}$	$c_{\text{cub}}, 10.51820(13)$	$a_{\text{orth}}, 10.4238(1)$
Z	8	4
$V, \text{Å}^3$	1163.7(4)	565.01(1)
2 $\theta$ -интервал углов, °	5 – 140	5 – 140
Число брэгговских рефлексов	71	577
Число уточняемых параметров	17	29
$R_{\text{wp}}, \%$	1.939	1.121

Примечание:  $R_{\text{wp}}$  – средний R-фактор по четырём фрагментам рентгенограмм

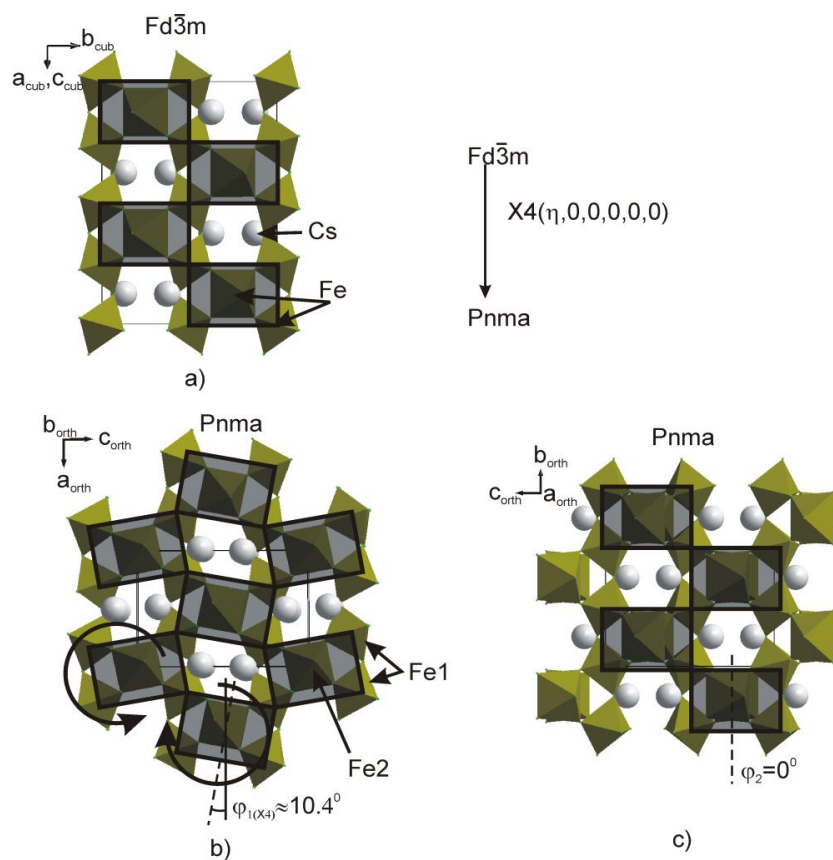


Рис.3. (а) Структура исходной кубической фазы  $CsFe_2F_6$  при температуре 573К, серый прямоугольник-группа из пяти октаэдров  $FeF_6$ ; (b, c) структура ромбической фазы  $CsFe_2F_6$  при температуре 298К - проекции вдоль оси  $b_{\text{orth}}, a_{\text{orth}}$ , соответственно

**Таблица 2.** Координаты и изотропные тепловые параметры ионов кристалла  $Cs_2RbDyF_6$  кубической и ромбической фаз

Пространственная группа	Атом	x	y	z	$B_{iso}(\text{Å}^2)$
<b>Fd3m (T=573K)</b>	Cs	3/8	3/8	3/8	5.29(6)
	Fe	0	0	0	1.72(6)
	F	-0.0731(4)	1/8	1/8	3.1(1)
<b>Pnma (T=298K)</b>	Cs	-0.0117(3)	0.25	0.37393(12)	3.01(4)
	Fe <sub>1</sub> (Fe <sup>+3</sup> )	0	0	0	1.15(6)
	Fe <sub>2</sub> (Fe <sup>+2</sup> )	0.7790(5)	0.25	0.7386(4)	1.12(7)
	F <sub>1</sub>	0.1500(8)	0.9730(10)	0.1485(7)	1.96(17)
	F <sub>2</sub>	0.7184(9)	0.4413(8)	0.5954(7)	1.83(18)
	F <sub>3</sub>	0.4601(14)	0.25	0.4502(7)	2.2(3)
	F <sub>4</sub>	0.5383(14)	0.25	0.8223(8)	2.1(3)

Итак, структуры кубической и ромбической фаз (рис.3), и проведённый симметричный анализ указывают на то, что критический (ведущий) параметр порядка при фазовом переходе в ромбическую фазу Pnma преобразуется по представлению  $X_4^+$  группы Fd3m, и именно с ним связаны повороты октаэдрических групп  $FeF_6$  кристалла  $CsFe_2F_6$ . Некритические параметры порядка, связанные с представлениями  $\Gamma_5^+$  и  $\Gamma_3^+$ , приводят к упорядочению двухзарядных и трёхзарядных ионов Fe и смещению ионов Cs.

### Литература

1. Flerov I.N., Gorev M.V., Aleksandrov K.S., Tressaud A., Grannec J., Couzi M. Phase transitions in elpasolites (ordered perovskites)// Materials Science and Engineering. – 1998. – R24, № 3. – P.81-151
2. Мисюль С.В., Молокеев М.С., Осокина Л.В., Сафонов И.Н. // Journal of Siberian Federal University. Mathematics & Physics. -2012. –V.5 (4). –P.566-575
3. Molokeyev M.S., Bogdanov E.V., Misyul S.V., Tresaud A., Flerov I.N.// Journal of Solid State Chemistry.-2013.- V.200. –P.157-164
4. Diffrac-Plus Basic XRD Wizard. 2002-2007 Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Germany
5. Bruker AXS (2008): TOPAS V4: General profile and structure analysis software for powder diffraction data. – User’s Manual, Bruker AXS, Karlsruhe, Germany
6. Campbell B.J., Stokes H.T., Tanner D.E., Hatch D. M. J.//Applied Crystallography. - 2006. -V.39. –P.607
7. Stokes H.T., Hatch D. M., and Campbell B.J. ISOTROPY, (2007) stokes.byu.edu/isotropy.html