

СООБЩЕНИЯ  
ОБЪЕДИНЕННОГО  
ИНСТИТУТА  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

10-01

P14-2001-10

В.Ю.Казимиров, И.Л.Сашин, А.Трессо\*

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ РЕШЕТКИ  
ГЕКСАФЛЮОРИДОВ  $(\text{NH}_4)_3\text{MeF}_6$  ( $\text{Me} = \text{Al}, \text{Sc}, \text{Ga}$ )  
МЕТОДОМ НЕУПРУГОГО НЕКОГЕРЕНТНОГО  
РАССЕЯНИЯ НЕЙТРОНОВ

---

\*Институт химии конденсированных материалов, Бордо, Франция

2001

## ВВЕДЕНИЕ

Кристаллы  $(\text{NH}_4)_3\text{MeF}_6$  ( $\text{Me}=\text{Al}, \text{Sc}, \text{Ga}$ ) являются изоморфными в высокотемпературной фазе (пр. группа  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ ) и претерпевают от одного до трех фазовых переходов при изменении температуры (табл. 1). Наблюдающиеся фазовые переходы связаны, по-видимому, с процессами ориентационного упорядочения/разупорядочения катиона аммония при изменении температуры и либрациями октаэдра  $\text{MeF}_6$  [1]. В высокотемпературной фазе аммоний может занимать несколько положений. При понижении температуры должно происходить вымораживание позиций аммония с соответствующим изменением группы симметрии.

Поскольку неупругое некогерентное рассеяние нейтронов (ННРН) наиболее чувствительно к колебаниям протонов, а, как указано выше, фазовые переходы в гексафлюоридах могут быть связаны в том числе и с либрациями аммония, для выяснения природы наблюдающихся фазовых переходов было целесообразно провести эксперименты по ННРН на соединениях этого класса.

Табл. 1. Фазовые переходы в кристаллах гексафлюоридов

<i>Кристалл</i>	<i>Точки фазовых переходов, К</i>
$(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$	221, 193
$(\text{NH}_4)_3\text{GaF}_6$	249
$(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$	331, 294, 243

## ЭКСПЕРИМЕНТ

Поликристаллические образцы  $(\text{NH}_4)_3\text{MeF}_6$  помещались в алюминиевую кассету и в гелиевый рефрижератор, фон от которого был измерен в предварительном эксперименте. Точность регулировки температуры составляла  $\pm 1$  К. Эксперименты по ННРН проводились на спектрометре неупругого рассеяния в обратной геометрии КДСОГ-М на импульсном реакторе ИБР-2 Лаборатории нейтронной физики им. И.М.Франка Объединенного института ядерных исследований [2]. Количество температурных точек для каждого образца определялось количеством фазовых переходов. Каждая температурная точка снималась в течение 10 часов.

В результате проведения экспериментов по ННРН были получены спектры неупругого рассеяния нейтронов в широком диапазоне температур выше и ниже точек

фазовых переходов. После обработки спектров были восстановлены обобщенные функции плотности частот фононных состояний в однофононном приближении [3].

### ФОНОННЫЕ СПЕКТРЫ $(\text{NH}_4)_3\text{MeF}_6$

Фононные спектры гексафлюоридов, полученные в результате проведения экспериментов по ННРН, показаны на рис.1.

Форма линий на функциях плотности частот фононных состояний позволяет нам сделать некоторые заключения о динамике решетки в кристаллах гексафлюоридов.

В частности, в низкотемпературном диапазоне ( $<50$  мэВ), относящемся к решеточным колебаниям, наблюдается три наиболее интенсивных пика на частотах 7, 20 и 50 мэВ. Они являются достаточно характерными для аммонийсодержащих кристаллов, и с достаточной степенью уверенности можно утверждать, что эти пики соответствуют либрациям аммония вокруг его главных осей инерции. В пользу этого предположения может также служить тот факт, что в первом приближении интенсивность пиков на спектрах неупругого некогерентного рассеяния прямо пропорциональна квадрату среднеквадратичных смещений атомов из их положения равновесия, взвешенных на сечение некогерентного рассеяния атома. Поскольку либрациям отвечают наибольшие смещения атомов, а сечение некогерентного рассеяния для водорода имеет рекордно большое значение, сделанное предположение представляется наиболее вероятным. Все три пика плавно уширяются при повышении температуры, а их интегральная интенсивность падает. Отсутствие явно выраженных пиков в других частях спектров не позволяет нам утверждать, что это является следствием изменения характера либрационных движений с изменением температуры, и мы вынуждены отнести эти трансформации на счет влияния фактора Дебая - Валлера и увеличение ангармонизма колебаний с повышением температуры. Ожидаемых радикальных изменений спектров в точках фазовых переходов не наблюдается.

Изменение состава соединения также практически не отражается на спектрах неупругого рассеяния. Наблюдается небольшое смещение позиций пиков, однако это является естественным отражением изменения окружения катионов аммония с соответствующим изменением параметров элементарной ячейки и, как следствие, параметров валентно-силового поля.

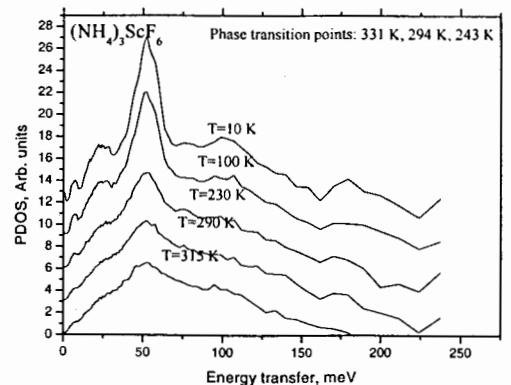
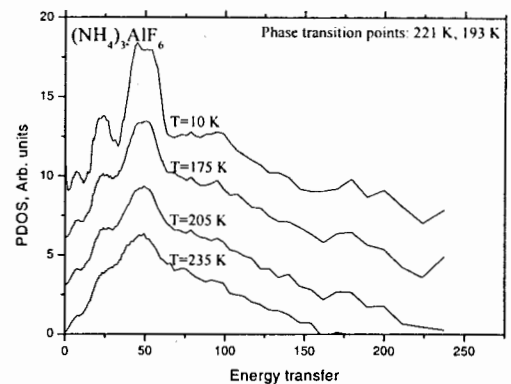
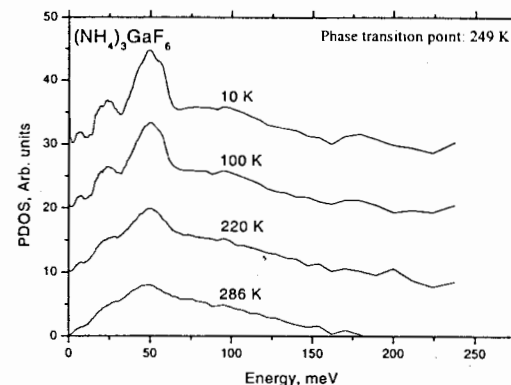


Рис. 1. Фононные спектры гексафлюоридов

Как было указано выше, наблюдающиеся фазовые переходы могут быть следствием либраций октаэдрических комплексов  $\text{MeF}_6$ . Однако низкие значения сечений некогерентного рассеяния элементов комплекса делают практически невозможным их исследование методом неупругого некогерентного рассеяния нейтронов.

Для получения более детальной картины представляется целесообразным проведение аналогичных экспериментов с более высоким разрешением и временем экспозиции и экспериментов по квазиупругому рассеянию нейтронов, которые позволят описать уширение упругой линии на спектрах неупругого рассеяния, имеющее место вследствие вращательной диффузии.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Мельникова С.В. и др. //Физика твердого тела. 2000. Т. 42, вып. 2. С. 336.
2. User Guide. Neutron experimental facilities at JINR. FLNP. JINR. Dubna. USSR. 1991.
3. Бохенков Э.Л. // ЖЭТФ. 1976. Т. 70. С. 1027.

Рукопись поступила в издательский отдел  
29 января 2001 года.