

КРИСТАЛЛОХИМИЯ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ЛОПАРИТЕ-(Ce)

Попова Е.А. ^{1,2}(elena.popova566@gmail.com), **Лушников С.Г.** ^{1,2},
Кривовичев С.В. ¹

Санкт-Петербургское отделение. ¹СПбГУ, геологический факультет, каф. кристаллографии, ²Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН

CRYSTAL CHEMISTRY AND PHASE TRANSITIONS IN LOPARITE-(Ce)

Popova E.A. ^{1,2}, **Lushnikov S.G.** ^{1,2}, **Krivovichev S.V.** ¹

Saint Petersburg branch ¹St. Petersburg State University, Crystallography Department,
²Ioffe Physical Technical Institute, St. Petersburg, Russia

Лопарит-(Ce) (Ce,Ca,Na,M)(Ti,Nb)O₃ (где M = Sr,TR,Th и т.д.) принадлежит к структурному типу перовскита ABO₃ – его кристаллическая структура состоит из октаэдров BO₆, соединенных между собой в трехмерный каркас через мостиковые атомы кислорода. Внутрикаркасные полости заполнены катионами А. Химическое разнообразие катионов, входящих в позиции А и В в лопарите, приводит к значительным искажениям его структуры по сравнению с идеальным кубическим перовскитом.

В Земной коре минералы группы перовскита являются акцессорными, тогда как вещество нижней мантии под действием высокого давления и температуры преобразуется в основном в минералы со структурой перовскита. В связи с этим исследования симметрии перовскитоподобных соединений необходимы для понимания механизмов структурных трансформаций минералов в глубинных оболочках Земли.

Несмотря на то, что лопарит-(Ce) был открыт в 1890 году, структура этого минерала до сих пор является предметом дискуссий: в литературе обсуждаются кубические, тетрагональные, ромбические и др. модификации, различающиеся между собой незначительными отклонениями от идеальной кубической структуры (Mitchell, 2002). Проведенные исследования физических свойств монокристаллов лопарита (Попова, 2014) в широком температурном и частотном диапазоне выявили наличие низкотемпературного сегнетоэлектрического фазового перехода в окрестности 157 К, а также существенного релаксационного вклада в низкочастотную динамику лопарита, связанную с частичным упорядочением кристаллической решетки. Полученные сведения инициировали детальное изучение кристаллической структуры монокристаллов лопарита.

В данной работе представлены результаты исследований кристаллической структуры лопарита из Хибинского щелочного массива (Кольский полуостров, Россия) при комнатной температуре с помощью рентгеноструктурного анализа. Рентгеноструктурные эксперименты выполнены на монокристалльном дифрактометре Bruker APEX II Duo (Bruker, 2009). Расшифровка и уточнение структуры проводились с использованием программы SHELXL-97 (Sheldrick, 1997).

Проведенные исследования показали, что кристаллы лопарита-(Ce) при комнатной температуре принадлежат ромбической сингонии, пространственная

группа $Ima2$, с параметрами элементарной ячейки $a = 5.5129(2)$, $b = 5.5129(2)$, $c = 7.7874(5)$ Å, $R_1 = 0.0286$ для 492 независимых рефлексов с $I > 2\sigma(I)$. Понижение симметрии лопарита по сравнению с идеальной кубической связано с поворотами октаэдров BO_6 вокруг оси c (рис. 1, 2). Подобные искажения октаэдров, ответственные за структурные фазовые переходы и понижение симметрии, реализуются во многих синтетических перовскитах (Mitchell, 2002; Lines and Glass, 1977).

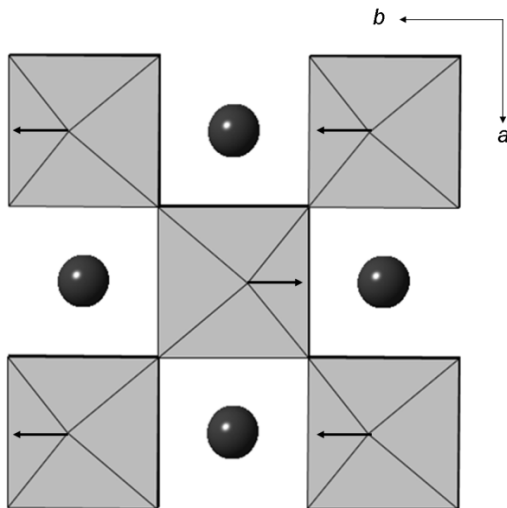


Рис.1

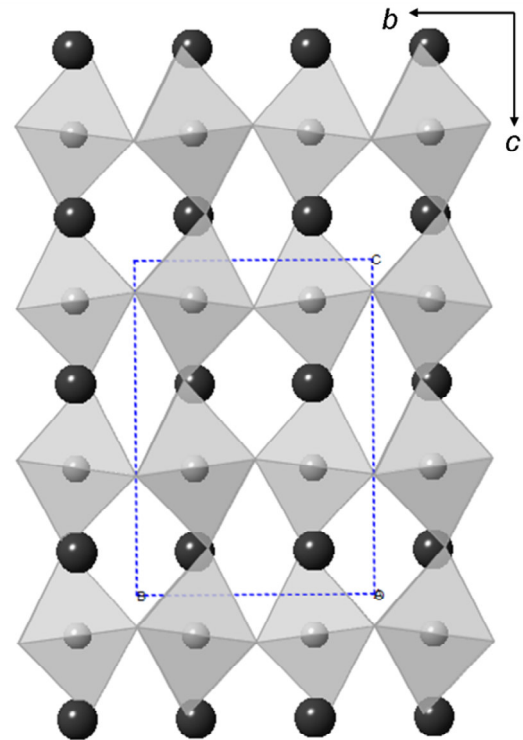


Рис.2

Анализ температурной эволюции структуры лопарита-(Ce) показал, что ниже 157K симметрия действительно меняется, как это было показано в ходе диэлектрических измерений. Попытки решить структуру в низкотемпературной области ($T < 157$ K) в рамках существующих моделей не дали удовлетворительного результата. По-видимому, это связано с существованием сильного диффузного рассеяния, обнаруженного нами в ходе экспериментов по изучению структуры лопарита-(Ce) на источнике синхротронного излучения (SNBL-BM01A, ESRF, Grenoble). Сильное диффузное рассеяние, предположительно хуанговского типа, которое связано с упругими искажениями структуры, возникающими из-за разупорядочения кристаллической решетки, затрудняет однозначную интерпретацию структурных данных в сегнетоэлектрической фазе лопарита-(Ce).

Mitchell R.H. Perovskites: Modern and Ancient. Thunder Bay: Almaz Press Inc., 2002

Popova E.A. et al., Ferroelectrics, 2014, in press

Bruker (2009). APEX II, SAINT. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.

SHELXL-97, Sheldrick, G.M. University of Goettingen, Germany, 1997

Lines M.E. and Glass A.M. Principal and application of ferroelectrics and related materials, Clarendon Press, Oxford 1977.