

Исследование фазового перехода в аммонийном оксифториде $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$ методом комбинационного рассеяния света

© Ю.В. Герасимова^{*,**}, А.С. Крылов^{*,**}, А.Н. Втюрин^{*,**},
Н.М. Лапташ^{***}, С.В. Горяйнов^{****}

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

** Сибирский федеральный университет,
660041 Красноярск, Россия

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

**** Институт геологии и минералогии Сибирского отделения Российской академии наук,
630090 Новосибирск, Россия

E-mail: vtyurin@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 19 декабря 2007 г.)

Получены спектры комбинационного рассеяния света поликристаллического образца перовскитоподобного оксифторида $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$ в области частот 100–3600 cm^{-1} в интервале температур 91–370 К и гидростатических давлений до 9 ГПа, включающем область фазового перехода из ориентационно-неупорядоченной кубической в низкосимметричную фазу. В области колебаний октаэдрических групп TiOF_5 обнаружены аномалии параметров спектра, связанные с фазовым переходом.

PACS: 63.20.dd, 64.70.kp, 77.84.Bw, 78.30.Hv, 81.30.Nd

1. Введение

Структурные исследования оксифторидов с химической формулой $A_2A'MO_xF_{6-x}$ ($x = 1, 2, 3$), каркасы которых образованы фтор-кислородными октаэдрами, показали, что в высокотемпературной фазе они обладают кубической симметрией с пространственной группой $Fm\bar{3}m$, $Z = 4$. При замещении сферического катиона тетраэдрическим ионом аммония $(\text{NH}_4)_3MO_xF_{6-x}$ кубическая структура остается стабильной, но это, безусловно, ведет к дополнительному разупорядочению решетки, так как для сохранения столь высокой симметрии аммонийный тетраэдр, находящийся в октаэдрическом окружении (позиция 4b), должен иметь, как минимум, два эквивалентных положения. Локальная симметрия октаэдрического иона MO_xF_{6-x} может быть тетрагональной C_{4v} ($x = 1, 2$), ромбической C_{2v} ($x = 2, 3$) — тег-конфигурация — или тригональной C_{3v} ($x = 3$) — фас-конфигурация [1–3].

В исследуемом аммонийном оксифториде $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$ (структура кубической фазы по данным [2] показана на рис. 1) октаэдрический ион MO_xF_{6-x} имеет симметрию C_{4v} [4,5]. Существование перехода в $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$ при 260 К было подтверждено методами дифференциальной сканирующей микрокалориметрии и рентгеноструктурного анализа [2]. В работах [6,7] были проведены исследования близкого по структуре соединения — аммонийного оксифторида $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$ — и показано, что наблюдаемый в нем фазовый переход является переходом типа порядок–беспорядок, а его основной механизм — упорядочение фтор-кислородных октаэдров. Однако остается неясным, сохранится ли механизм перехода, несмотря на то что квазиоктаэдр в этом

соединении содержит другое сочетание лигандов фтора и кислорода. В настоящей работе мы приводим результаты исследований фазовых переходов в $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$ методом комбинационного рассеяния (КР) света.

2. Эксперимент и обсуждение результатов

2.1. Низкотемпературные измерения. Аммонийный оксифторид $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$ был приготовлен из горячего раствора $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ с избытком NH_4F при последующем добавлении раствора NH_4OH . В результате образовались мелкие прозрачные и бесцветные кристаллы в форме октаэдров. Более подробно методика синтеза описана в [2]. Рентгеноструктурный анализ подтвердил, что структура кристалла является кубической ($Fm\bar{3}m$, параметр ячейки 0.9113 нм); пиков, соответствующих примесям исходных компонентов и посторонних фаз, на рентгенограммах не обнаружено.

Спектры КР в диапазоне 100–3500 cm^{-1} в геометрии рассеяния назад были получены на Фурье–Раман-спектрометре RFS100/S (Bruker) с разрешением 2 cm^{-1} . В качестве источника возбуждения использовалось излучение Nd:YAG-лазера с длиной волны 1.06 μm и мощностью 1.3 W. Микрокристаллы исследуемого вещества помещались в металлический контейнер, закрытый кварцевым стеклом. При проведении температурных исследований контейнер устанавливался внутри криостата Spescas, позволяющего получить спектры в температурном диапазоне 83–523 К, точность стабилизации ± 0.4 К.

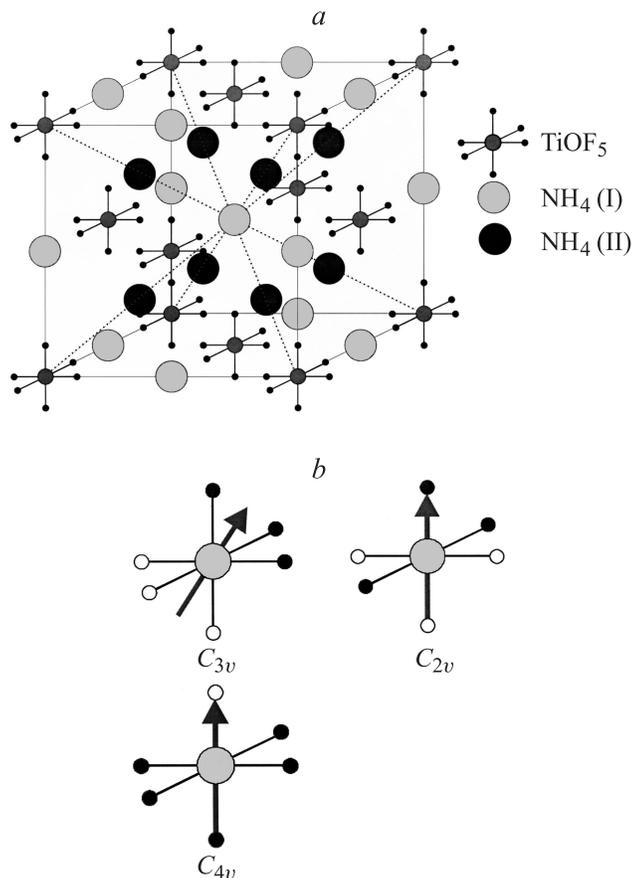


Рис. 1. Структура элементарной ячейки кубической фазы кристалла $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$ (a) и локальная симметрия октаэдрического иона $\text{MO}_x\text{F}_{6-x}$ (b) (стрелками показаны направления дипольных моментов ионов).

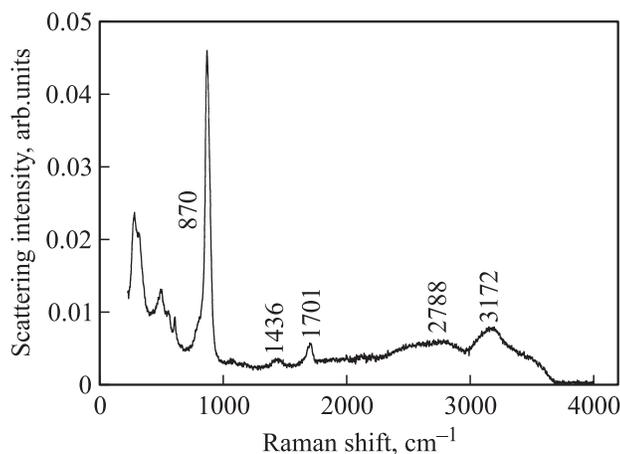


Рис. 2. Обзорный спектр КР $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$ при комнатной температуре.

На рис. 2 показан экспериментальный спектр КР $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$ при комнатной температуре. Область $750\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ содержит интенсивную линию, соответствующую валентному колебанию Ti—O ионов TiOF_5 . Отметим, что данное колебание является полярным,

его проявление в спектре КР неполярной кубической фазы происходит вследствие структурного беспорядка решетки. Ниже лежат линии валентных колебаний Ti—F и деформационных колебаний этого иона. Области $2700\text{--}3500$ и $1200\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ содержат две линии внутренних валентных и две линии деформационных

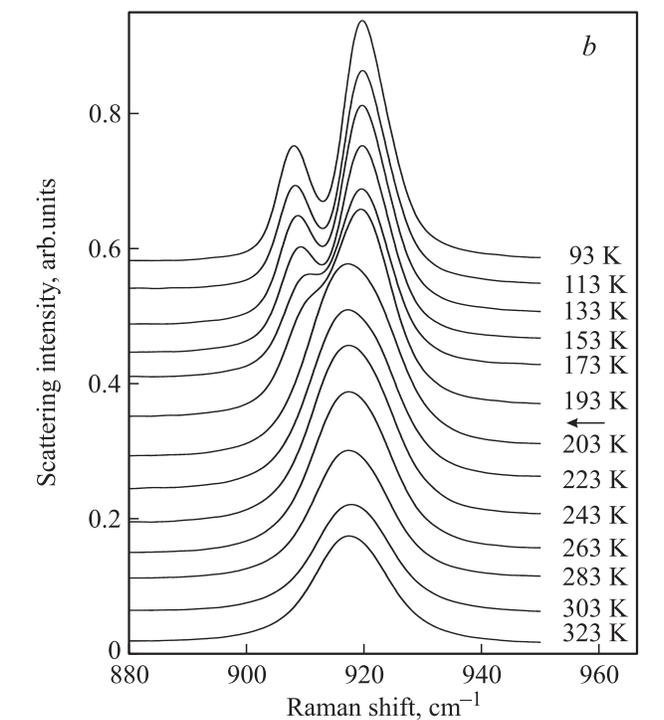
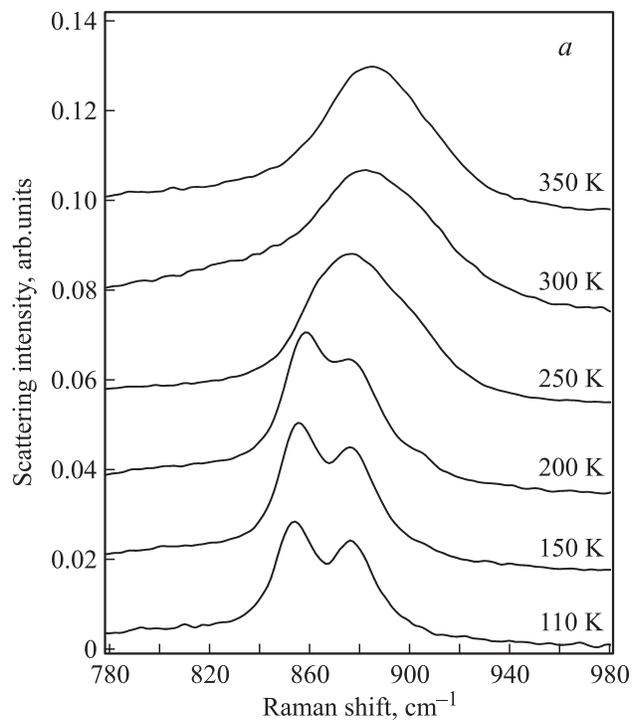


Рис. 3. Трансформация линии 870 cm^{-1} при фазовом переходе в $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$ (a) и линия 917 cm^{-1} при фазовом переходе в $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$ (b).

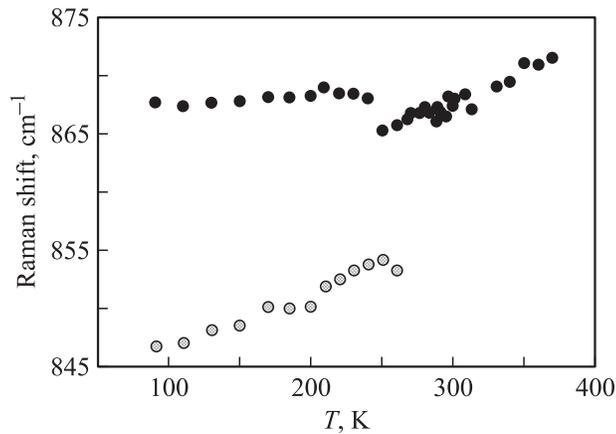


Рис. 4. Зависимость частоты линии 870 cm^{-1} от температуры.

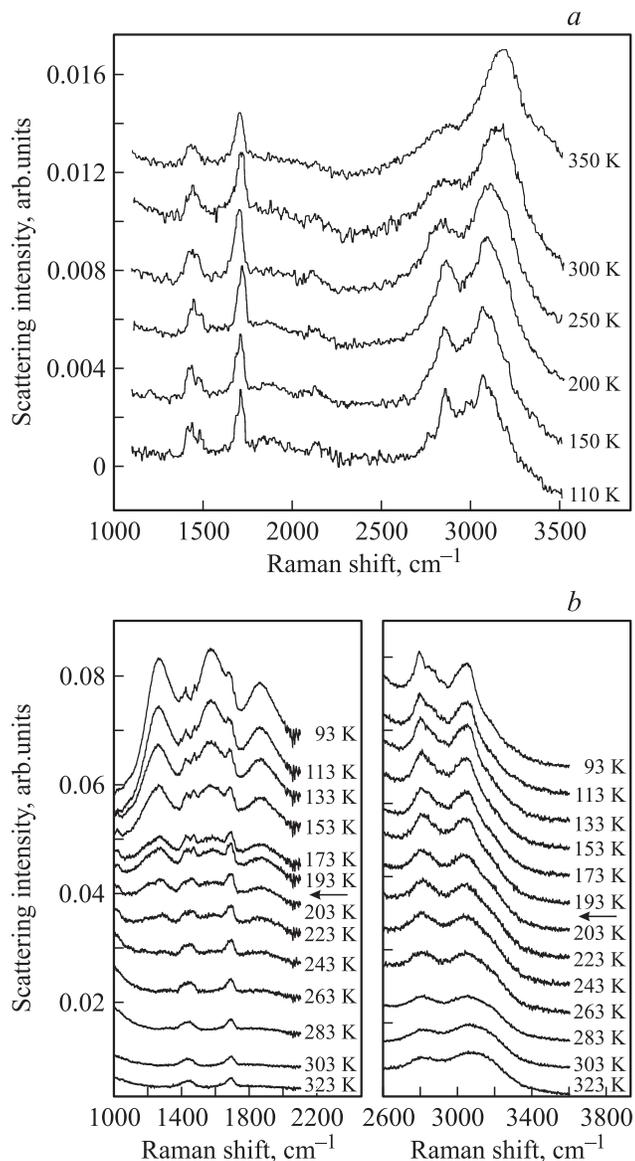


Рис. 5. Трансформация спектров внутренних деформационных и валентных колебаний ионов аммония при охлаждении в $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$ (a) и $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$ (b).

мод ионов аммония соответственно. Частоты этих линий близки к частотам свободного иона NH_4^+ [8]; линии заметно уширены, однако их расщепление отсутствует, что свидетельствует о слабом взаимодействии аммонийных ионов между собой и с кристаллическим окружением.

При комнатной температуре линия 870 cm^{-1} является асимметричной вследствие беспорядка структуры, но при охлаждении хорошо видно, что она расщепляется на две в точке фазового перехода (260 K). При дальнейшем охлаждении каждая из компонент образовавшегося дублета продолжает раздвигаться по частоте и сужаться (рис. 3, a). Уменьшение ширины внутренних колебаний Ti—O в $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$ свидетельствует о том, что ниже перехода происходит ориентационное упорядочение анионов. Сходные изменения наблюдались в $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$ [6,7], где наиболее интенсивная линия 917 cm^{-1} , соответствующая валентным колебаниям W—O, также сужалась и расщеплялась на две (рис. 3, b). Расщепление в дублет невырожденного продольного колебания Ti—O может быть связано только с наличием нескольких квазиоктаэдрических ионов в примитивной ячейке низкотемпературной фазы кристалла, т.е. с увеличением (наиболее вероятно — с удвоением) ее объема (рис. 4).

В области аммонийных колебаний резкие изменения при охлаждении в отличие от $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$ отсутствуют (рис. 5, a) [6,7]. В соединении $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$ в этом диапазоне наблюдался значительный рост интенсивности рассеяния, на месте одиночных линий ниже фазового перехода формировались сложные структурированные полосы, и при дальнейшем охлаждении вплоть до 90 K рост интенсивности продолжался (рис. 5, b). Такое усложнение высокочастотной части спектра этого кристалла было связано с возникновением водородных связей между протонами аммония и кислородом упорядоченной анионной подрешетки.

В $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$ ниже температуры перехода линии внутренних колебаний ионов аммония остаются широкими и не расщепляются. Видимо, упорядочения аммонийных ионов и образования водородных связей при этом переходе не происходит. Возможно, это связано с меньшим содержанием кислорода в структуре этого соединения.

2.2. Измерения под давлением. Эксперименты в условиях высокого (до 9 GPa) гидростатического давления при комнатной температуре проводились на установке с алмазными наковальнями, диаметр камеры с образцом 0.25 mm , высота 0.1 mm . Давление с точностью 0.05 GPa определялось по сдвигу полосы люминесценции рубина, микрорубин помещался рядом с образцом. В качестве передающей среды использовалась тщательно обезвоженная смесь этилового и метилового спиртов. Спектры КР возбуждались излучением Ag^+ -лазера (514.5 nm , 500 mW) и регистрировались многоканальным КР-спектрометром OMARS 89 (Dilor). Отметим, что сильное диффузное рассеяние света на окнах кюветы не позволяет получить спектр

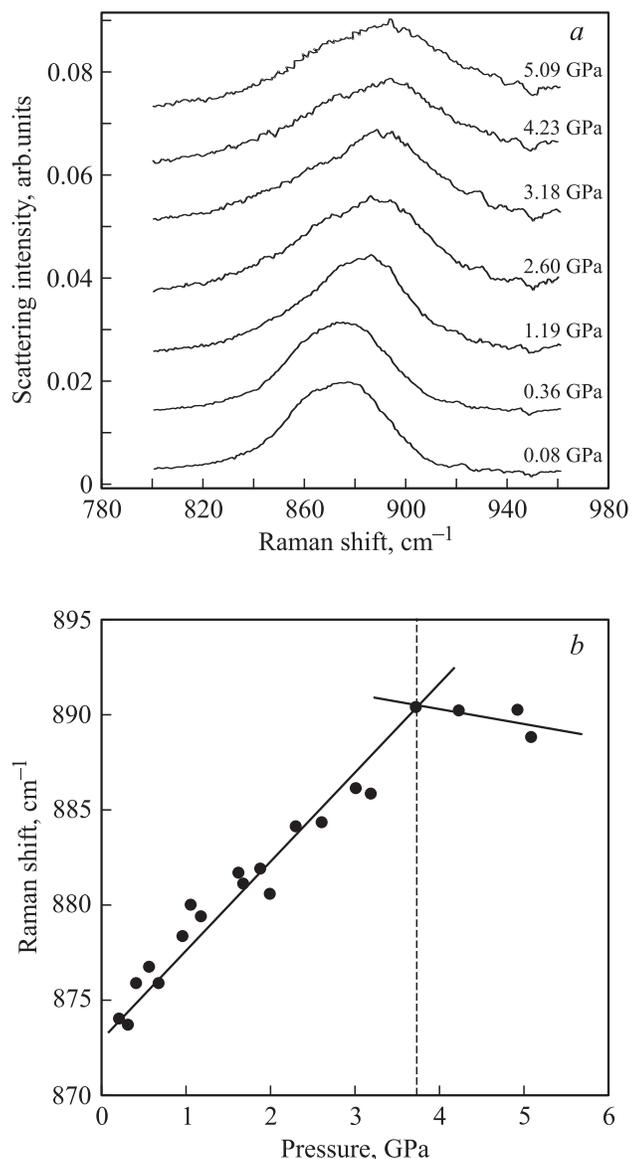


Рис. 6. Трансформация формы (a) и зависимость частоты (b) линии 870 cm^{-1} при изменении давления.

КР в низкочастотной области, а линии колебательного спектра алмаза и спиртов перекрывают область свыше 1200 cm^{-1} . Таким образом, точно удается регистрировать только интенсивную линию 870 cm^{-1} .

Трансформация этой линии при изменении давления показана на рис. 6, a. При малых давлениях частота линии линейно растет (рис. 6, b), ширина и интенсивность остаются постоянными в пределах ошибки эксперимента. При повышении давления свыше $\sim 3.8\text{ GPa}$ интенсивность линии в максимуме заметно уменьшается, рост частоты практически прекращается (рис. 6, b), заметно возрастает ее ширина. Все это может быть следствием структурного фазового перехода, индуцированного давлением. В то же время расщепления линии не происходит, что свидетельствует о различии фаз

низкой температуры и высокого давления и механизмов соответствующих фазовых переходов. В дальнейшем при повышении давления (вплоть до 8.46 GPa) каких-либо существенных переходных явлений в спектрах не наблюдается.

3. Заключение

Таким образом, в работе впервые получен и проанализирован полный спектр комбинационного рассеяния аммонийного оксифторида $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$ в температурном интервале $93\text{--}323\text{ K}$, идентифицированы линии внутренних валентных и деформационных колебаний ионов аммония и колебания связей $\text{Ti}\text{--}\text{O}$ анионов.

Фазовый переход в этом соединении при 260 K связан с удвоением объема примитивной ячейки и ориентационным упорядочением октаэдров аналогично $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$, но в отличие от этого соединения не сопровождается образованием водородных связей.

Приложение гидростатического давления приводит к еще одному фазовому переходу при $\sim 3.8\text{ GPa}$. В фазе высокого давления упорядочения решетки не наблюдается.

Авторы выражают признательность И.Н. Флёрову и В.Д. Фокиной за обсуждение работы.

Список литературы

- [1] I.N. Flerov, M.V. Gorev, K.S. Aleksandrov, A. Tressaud, J. Grannec, M. Cousi. *Mater. Sci. Eng. R* **24**, 81 (1998).
- [2] И.Н. Флёрв, М.В. Горев, В.Д. Фокина, А.Ф. Бовина, Н.М. Лапташ. *ФТТ* **46**, 888 (2004).
- [3] И.Н. Флёрв, М.В. Горев, В.Д. Фокина, М.С. Молокеев, А.Д. Васильев, А.Ф. Бовина, Н.М. Лапташ. *ФТТ* **48**, 1473 (2006).
- [4] K. von Dehnicke, G. Pausewang, W. Rüdorff. *A. Anorg. Allgem. Chem.* **366**, 64 (1969).
- [5] M. Couzi, V. Rodriguez, J.-P. Chaminade, M. Fouad, J. Ravez. *Ferroelectrics* **80**, 109 (1988).
- [6] А.Н. Втюрин, А.С. Крылов, Ю.В. Герасимова, В.Д. Фокина, Н.М. Лапташ, Е.И. Войт. *ФТТ* **48**, 1004 (2006).
- [7] А.С. Крылов, Ю.В. Герасимова, А.Н. Втюрин, В.Д. Фокина, Н.М. Лапташ, Е.И. Войт. *ФТТ* **48**, 1279 (2006).
- [8] К. Накамото. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. Мир, М. (1991). [K. Nakamoto. *Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds*. A Wiley interscience publication. John Wiley and sons, N. Y. etc (1997)].