

Исследование фазовых переходов в оксифториде $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$ методом комбинационного рассеяния света

© А.Н. Втюрин, А.С. Крылов, Ю.В. Герасимова, В.Д. Фокина, Н.М. Лапташ*, Е.И. Войт*

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: jul@iph.krasn.ru

Получены спектры комбинационного рассеяния света перовскитоподобного оксифторида $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$ в области частот $70\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$. Обнаружены и интерпретированы аномалии спектральных параметров при фазовых переходах при температуре 200 К и атмосферном давлении и под давлением 1.4 ГПа при комнатной температуре.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 03-02-16079), гранта Президента РФ для поддержки ведущих научных школ РФ НШ-939.2003.2 и Фонда содействия отечественной науке.

PACS: 77.80.Bh, 78.30.Nv

Перовскитоподобные фториды с общей формулой A_3BX_6 (А и В — катионы металлов, X — ион галогена или кислорода) в высокотемпературной фазе обладают кубической структурой эльпасолита [1] (пространственная группа $Fm\bar{3}m$, $Z = 4$). При частичном замещении ионов фтора кислородом в соединениях $\text{A}_3\text{BO}_x\text{F}_{6-x}$ исходная кубическая симметрия сохраняется, а атомы фтора и кислорода статистически распределяются по кристаллической решетке [2]. Замещение иона A^+ ионом аммония приводит к возможности дополнительного структурного беспорядка: одна из катионных позиций в кубической решетке имеет локальную симметрию O_h , и находящийся в ней тетраэдрический ион аммония с необходимостью должен быть разупорядочен. При понижении температуры оксифторида этого семейства испытывают последовательности фазовых переходов, которые могут быть связаны с ориентационным упорядочением молекулярных ионов [1,3,4]. В настоящей работе мы приводим результаты исследований таких фазовых переходов в кристалле $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$ методом комбинационного рассеяния (КР) света.

На рис. 1 показан экспериментальный спектр КР $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$ при комнатной температуре (Фурье-Раман спектрометр RFS100/S (Bruker), разрешение 1 cm^{-1} , источник возбуждения — Nd:YAG-лазер ($1.06\text{ }\mu\text{m}$, 350 мВт)).

Области $2700\text{--}3500$ и $1200\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ содержат по две линии, относящиеся соответственно к внутренним валентным и деформационным колебаниям ионов аммония. Линии заметно уширены, однако их расщепления не наблюдается, а значения частот очень близки к частотам внутренних мод свободного иона [5], что свидетельствует о слабом искажении ионов аммония кристаллическим окружением и их слабом взаимодействии между собой.

Ниже фазового перехода (200 К [4]) наблюдается значительный рост интенсивности рассеяния (рис. 2), на месте одиночных линий формируются сложные структу-

рированные полосы. Рост интенсивности продолжается вплоть до 90 К, линии при этом остаются широкими.

Область $750\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ содержит линии, соответствующие валентным колебаниям связей W–O ионов $\text{WO}_3\text{F}_3^{3-}$ и ниже 500 cm^{-1} валентным колебаниям связей W–F и деформационным модам ионов $\text{WO}_3\text{F}_3^{3-}$. Положение наиболее интенсивной линии экспериментального спектра 917 cm^{-1} при комнатной температуре практически совпадает с расчетной [6] частотой (915 cm^{-1}) полностью симметричного валентного колебания W–O для цис-конфигурации этого иона. Сложная полоса $775\text{--}850\text{ cm}^{-1}$ близка по частоте к дважды вырожденному асимметричному валентному колебанию той же конфигурации (расчетная частота 821 cm^{-1}); сюда же попадает расчетная частота 810 cm^{-1} интенсивного

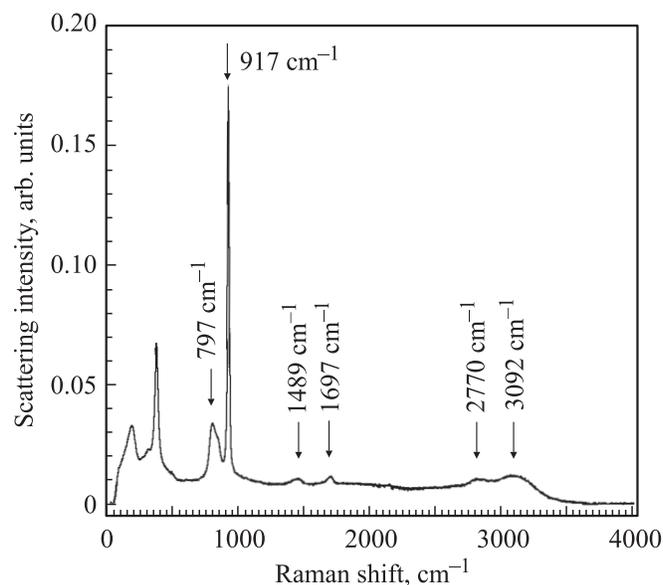


Рис. 1. Спектр $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$ при комнатной температуре.

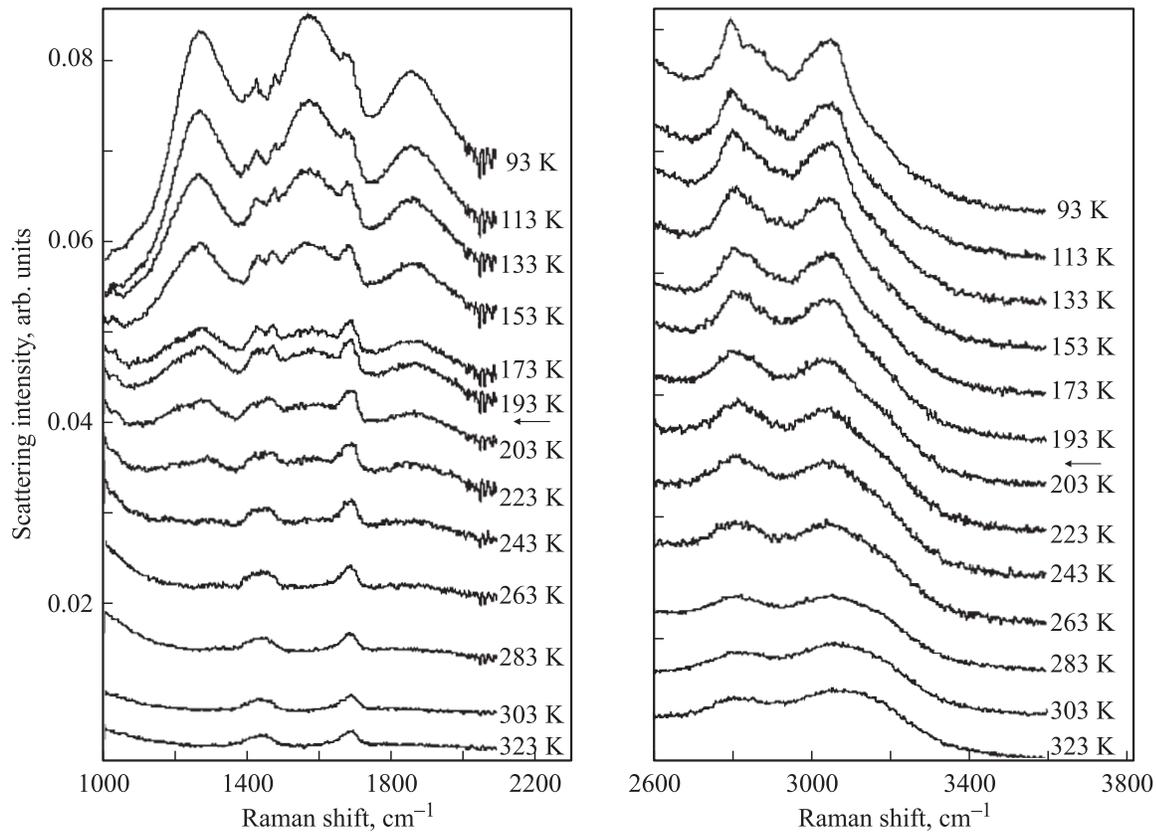


Рис. 2. Трансформация спектров внутренних колебаний ионов аммония при охлаждении.

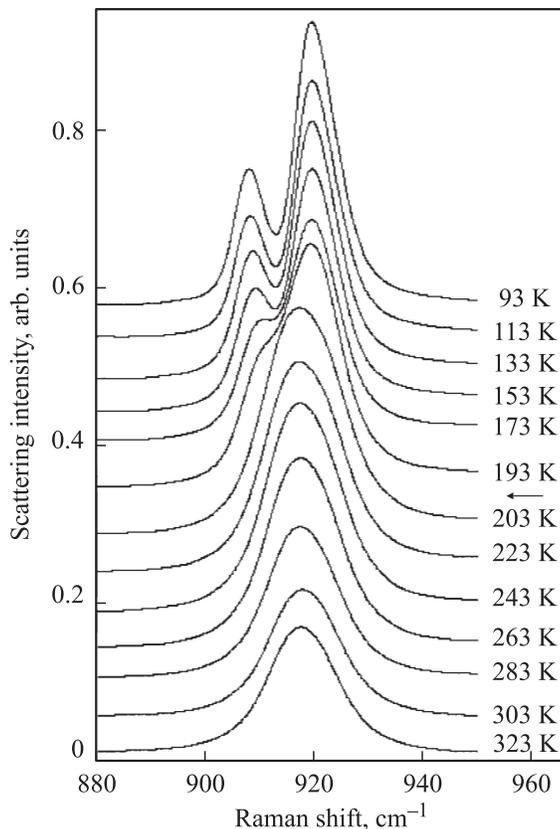


Рис. 3. Трансформация линии 917 cm^{-1} при охлаждении.

валентного колебания W–O для транс-конфигурации этого иона. Анализ формы данной полосы показал, что она является суперпозицией, как минимум, трех отдельных линий и состоит из двух линий, образованных в результате снятия вырождения *E*-колебания цис-конфигурации иона $\text{WO}_3\text{F}_3^{3-}$, и интенсивного A_1 -колебания транс-конфигурации этого иона [6].

Ниже фазового перехода линия 917 cm^{-1} резко сужается и расщепляется на две (рис. 3). Вдали от перехода их ширины остаются практически постоянными; последнее свидетельствует о том, что затухание этих колебаний определяется процессами упорядочения при переходе, а не их ангармонизмом. Поскольку данное колебание является невырожденным, появление второй линии указывает на увеличение (вероятно, удвоение) объема примитивной ячейки структуры.

Сходные изменения происходят и с полосой $775\text{--}850\text{ cm}^{-1}$. Уже на $1\text{--}2\text{ K}$ ниже перехода три образующие ее линии заметно сужаются и становятся хорошо различимыми. При дальнейшем охлаждении каждая из них расщепляется на дублеты, компоненты которых продолжают раздвигаться по частоте и незначительно сужаться. Аналогичные, хотя и не столь ярко выраженные изменения происходят и в низкочастотной части спектра.

Подобные изменения спектра, очевидно, связаны с процессами ориентационного упорядочения молекуляр-

ных анионов. В то же время катионы аммония остаются ориентационно неупорядоченными, этим обусловлены большие ширины линий их внутренних колебаний. Усилившееся взаимодействие катионов с упорядоченной анионной подрешеткой приводит к их заметному искажению. Вполне вероятно, что возникают водородные связи между протонами аммония с одной стороны и кислородом упорядоченной анионной подрешетки с другой.

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. Спектры КР возбуждались излучением лазера Ar^+ (514.5 nm, 500 mW) и регистрировались многоканальным КР-спектрометром OMARS 89 (Dilor). Из-за сильного диффузного рассеяния света на окнах кюветы и интенсивного спектра передающей давление смеси спиртов уверенно удается регистрировать только интенсивную линию 917 cm^{-1} (рис. 1).

При давлении выше $\sim 1.3 \text{ GPa}$ интенсивность этой линии резко уменьшается, а частота начинает быстро расти, что может свидетельствовать о фазовом переходе. В то же время расщепления линии не происходит, что указывает на различие фаз низкой температуры и высокого давления и механизмов соответствующих фазовых переходов. При дальнейшем повышении давления (вплоть до 8.46 GPa) каких-либо переходных явлений в спектрах не наблюдается.

Авторы выражают глубокую благодарность И.Н. Флерову за предоставленные образцы и полезное обсуждение результатов.

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] G. Von Pausewang, W. Rüdorff. *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **69**, 364 (1969).
- [3] И.Н. Флеров, М.В. Горев, С.В. Мельникова, С.В. Мисюль, В.Н. Воронов, К.С. Александров. *ФТТ* **34**, 7, 2185 (1992).
- [4] И.Н. Флеров, М.В. Горев, В.Д. Фокина, А.Ф. Бовина, Н.М. Лапташ. *ФТТ* **46**, 5, 888 (2004).
- [5] К. Накамото. *ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений*. Мир, М. (1991).
- [6] N.M. Laptash, L.A. Sheludyakova, T.V. Basova, E.I. Voit. 14th European Symp. on Fluorine Chemistry. *Book of Abstracts*. Poznan, Poland (2004). P. 328; *J. Fluorine Chem.* In press (2005).