

11,19

Сегнетоэластические фазовые переходы в $(\text{NH}_4)_2\text{TaF}_7$

© Е.И. Погорельцев¹, С.В. Мельникова¹, А.В. Карташев^{1,2}, М.С. Молокеев¹, М.В. Горев^{1,2},
И.Н. Флёров^{1,2}, Н.М. Лапташ³

¹ Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН,
Красноярск, Россия

² Институт инженерной физики и радиоэлектроники, Сибирский федеральный университет,
Красноярск, Россия

³ Институт химии ДВО РАН,
Владивосток, Россия

E-mail: pepel@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 22 августа 2012 г.)

Выполнены измерения теплоемкости, параметров элементарной ячейки, диэлектрической проницаемости, оптических свойств и теплового расширения соединения $(\text{NH}_4)_2\text{TaF}_7$ с семикоординированным анионным полиэдром. Обнаружены два последовательных фазовых перехода с изменением симметрии тетрагональная \rightarrow ($T_1 = 174$ К) ромбическая \rightarrow ($T_2 = 156$ К) тетрагональная. Установлена сегнетоэластическая природа структурных превращений, определены их энтропии и восприимчивость к гидростатическому давлению.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ для поддержки ведущих научных школ РФ (НШ-4828.2012.2) и в рамках программы ОФН РАН (проект П.5.2).

1. Введение

Существует значительное количество химических соединений, в кристаллической структуре которых присутствуют четырех-, шести- или семикоординированные фторные полиэдры. Одними из наиболее распространенных являются фториды с общими химическими формулами $A\text{MeF}_3$, $A\text{MeF}_4$, $A_2\text{MeF}_4$, $A_3\text{MeF}_6$, $A_2A'\text{MeF}_6$, имеющие перовскитоподобную кристаллическую решетку [1–3]. Исходным фазам такого рода кристаллов часто свойственны кубическая или тетрагональная симметрия, которая может понижаться в результате структурных фазовых переходов, связанных, в частности, а иногда и главным образом, с поворотами фторных октаэдров $[\text{MeF}_6]$, остающихся при этом практически неизменными. Механизм фазовых переходов может быть обусловлен либо процессами упорядочения октаэдров, имеющих в исходной фазе несколько кристаллографически и энергетически эквивалентных ориентаций, либо довольно незначительными смещениями атомов фтора, которые можно представить как следствие поворотов октаэдров на небольшие углы. Как правило, природа такого рода структурных превращений является сегнетоэластической [1–3].

Помимо соединений с шестикоординированными полиэдрами, исследуемых интенсивно в течение длительного времени, существуют фториды с общей формулой $A_x\text{MeF}_7$ ($x = 1, 2, 3$) с семикоординированным анионом, которые к настоящему времени известны в незначительном количестве и изучены довольно поверхностно. Полиэдры $[\text{MeF}_7]$, как правило, могут быть представлены в виде или моношапочной тригональной призмы, или пентагональной бипирамиды [4,5]. Их симметрия и валентность центрального атома определяют степень

разупорядочения лигандов и симметрию кристаллической решетки в целом. Соединения $A_3\text{ZrF}_7$ (A : K, NH_4) обладают кубической симметрией (пр. гр. $Fm-3m$, $Z = 4$) при комнатной температуре [4,5], в то время как симметрия кристаллов $A\text{MeF}_7$ и $A_2\text{MeF}_7$ зависит еще и от размера катиона A . Известно, что в ряду соединений $A\text{TaF}_7$ (A : Ca, Ba, Sr, Pb) возможно образование кубической или моноклинной структур [6], а в соединениях $A_2\text{TaF}_7$ реализуется тетрагональная (A : Rb) [7] или моноклинная (A : K) кристаллическая решетка [4].

Сведения об устойчивости исходных фаз фторидов $A_x\text{MeF}_7$ к изменению внешних параметров сводились в основном лишь к сообщениям об изменении структуры при обратимых фазовых переходах [4,7,8]. Практически нет данных о физических свойствах, которые крайне необходимы для определения природы и механизма фазовых переходов, для построения моделей кристаллической структуры и определения степени разупорядочения отдельных структурных элементов.

В настоящей работе выращены кристаллы соединения с семикоординированным анионным полиэдром $(\text{NH}_4)_2\text{TaF}_7$, которое впервые было синтезировано и описано в 1866 г. [9]. Нами проведены исследования его теплоемкости, параметров элементарной ячейки, диэлектрической проницаемости, оптических свойств и теплового расширения.

2. Синтез, идентификация образцов и поисковые исследования

Синтез монокристаллов $(\text{NH}_4)_2\text{TaF}_7$ осуществлялся двумя способами. Первый заключался в спекании исходного гидратированного оксида тантала (V) с гидродифторидом аммония (NH_4HF_2) при 150–200°C в

соответствии с реакцией



Полученный спек подвергали водному выщелачиванию с добавлением небольшого количества концентрированной (40%) HF (все концентрации указаны в mass%). Раствор фильтровали и при медленном упаривании на воздухе получали прозрачные монокристаллы $(\text{NH}_4)_2\text{TaF}_7$.

Во втором случае в процессе нагрева исходный гидратированный оксид тантала $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (15 г) взаимодействовал с концентрированной (40%) HF (45 mL). К отфильтрованному раствору добавляли 20–25 mL концентрированного раствора аммиака (25%) (величина pH результирующего раствора составляла ~ 2). При медленном упаривании на воздухе происходило образование кристаллов исследуемого комплекса.

Тщательный химический анализ на содержание фтора показал, что реальный состав кристаллов соответствует формуле $(\text{NH}_4)_2\text{TaO}_{0.3}\text{F}_{6.4}$. Подобное частичное изоморфное замещение фтора кислородом наблюдалось также в родственном кристалле Rb_2TaF_7 [7]. Однако так как количество примеси не превышает $\sim 4\%$, в дальнейшем мы будем использовать стехиометрическую формулу $(\text{NH}_4)_2\text{TaF}_7$.

Идентификация полученных кристаллов и определение структурных параметров выполнены на рентгеновском дифрактометре D8-ADVANCE (Cu- K_α — излучение, θ – 2θ — сканирование). Установлено, что при комнатной температуре симметрия кристалла $(\text{NH}_4)_2\text{TaF}_7$ тетрагональная (пр. гр. $P4/nmm$, $Z = 2$), как это было ранее найдено и для фторида Rb_2TaF_7 , структура которого исследована в [7]. На рентгенограммах аммонийного соединения не обнаружено рефлексов, указывающих на присутствие в образце посторонних фаз. Замещение сферического катиона Rb^+ на тетраэдрический NH_4^+ привело к незначительному изменению параметров элементарной ячейки: $(\text{NH}_4)_2\text{TaF}_7$ ($a = b = 5.8947(3) \text{ \AA}$; $c = 10.6856(5) \text{ \AA}$) и Rb_2TaF_7 ($a = b = 5.9118(3) \text{ \AA}$; $c = 10.617(1) \text{ \AA}$).

Устойчивость исходной фазы $(\text{NH}_4)_2\text{TaF}_7$ к изменению температуры была исследована с помощью дифференциального сканирующего микрокалориметра ДСМ-10М (ДСМ). Измерения осуществлялись в интервале температур 110–350 K в режимах нагрева и охлаждения на серии образцов из разных кристаллизаций. Масса порошковых образцов составляла $\sim 0.10 \text{ g}$.

В результате поисковых калориметрических исследований обнаружены две аномалии теплоемкости с температурами максимумов при $T_1 = 174.3 \pm 2.0 \text{ K}$ и $T_2 = 154.5 \pm 1.0 \text{ K}$, зафиксированные в процессе нагрева со скоростью $dT/dt = 8 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ и воспроизводящиеся при термоциклировании. На рис. 1, *a* представлена температурная зависимость избыточной теплоемкости $(\text{NH}_4)_2\text{TaF}_7$. Вид аномалии при T_2 , представляющей собой острый практически симметричный пик с максимальным значением $(\Delta C_p^{T_2})_{\text{max}} \approx 70 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$, характерен для фазовых переходов первого рода. Об этом

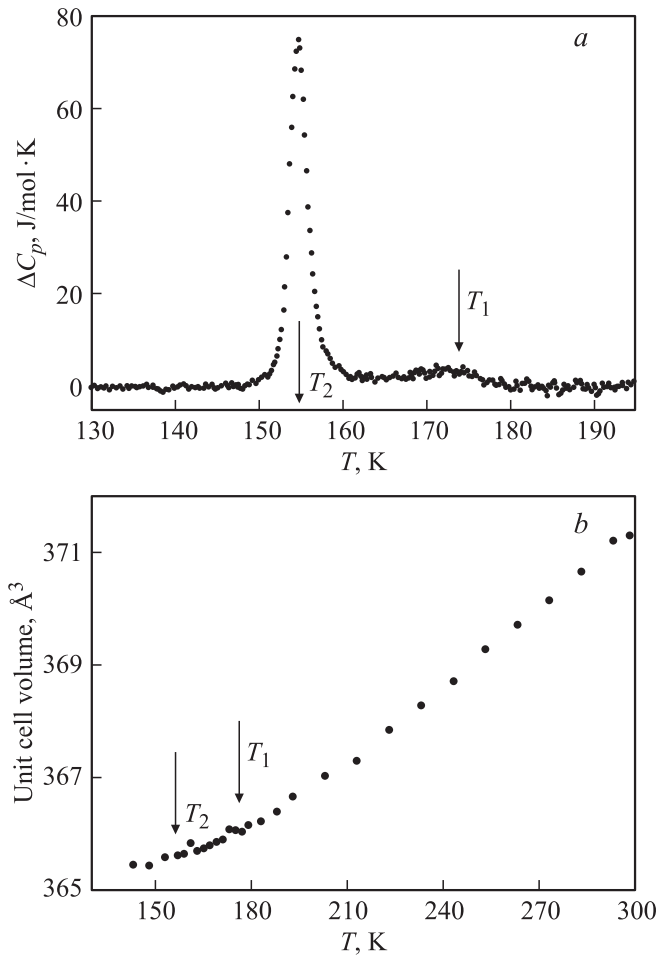


Рис. 1. Температурные зависимости избыточной теплоемкости (а) и объема элементарной ячейки $(\text{NH}_4)_2\text{TaF}_7$ (б).

же свидетельствует гистерезис температуры перехода $\delta T_2 = 2.5 \text{ K}$, обнаруженный при охлаждении образца. Аномалия при T_1 в значительной степени размыта и составляет лишь $(\Delta C_p^{T_1})_{\text{max}} / (\Delta C_p^{T_2})_{\text{max}} \sim 7\%$. Примерно так же выглядит соотношение между энтальпиями фазовых превращений, определенных интегрированием функции $\Delta C_p(T)$: $\Delta H_1 \approx 25 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta H_2 \approx 280 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$. Небольшие величины тепловых эффектов указывают на незначительные искажения структуры при фазовых переходах. Вполне вероятно, что именно поэтому в рентгеновских экспериментах заметных различий дифрактограмм исходной и низкотемпературных фаз не обнаружено. Это обстоятельство не является исключением и наблюдалось неоднократно, например, при исследовании фторидов Rb_2KMeF_6 (Me : In, Sc) для которых также характерны небольшие изменения энтальпии $\Delta H \approx 500 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ [10]. Фазовые переходы в этих кристаллах в рентгеновских экспериментах были зафиксированы лишь по изменению параметров ячейки. На рис. 1, *b* показана температурная зависимость объема элементарной ячейки $(\text{NH}_4)_2\text{TaF}_7$. И в этом случае существенных аномалий, связанных с каждым из переходов, обнаружить не удалось, однако, видно,

что именно в области превращений происходит резкое изменение поведения функции $V(T)$.

3. Оптические свойства

Прозрачные кристаллы $(\text{NH}_4)_2\text{TaF}_7$ представляли собой, в основном, прямоугольные пластинки (001) с огранкой по $(100)_T$. Поляризационно-оптические исследования и измерения двупреломления по методу компенсатора Берка с точностью ± 0.0001 были проведены на образцах (001) и (100), не подвергавшихся предварительной обработке. Эксперименты выполнены с помощью микроскопа „Axioskop-40“ и температурной камеры „Linkam LTS 350“ в интервале 90–300 К.

Поляризационно-оптические исследования показали, что при комнатной температуре кристалл $(\text{NH}_4)_2\text{TaF}_7$ оптически одноосный (тетрагональный). В поле зрения поляризационного микроскопа при скрещенных поляризаторах виден темный образец (001)-среза (рис. 2, *a*) (фаза G_1). В процессе охлаждения, так же как и в калориметрических экспериментах, обнаружены две особые температурные точки. Ниже $T_1 = 170.5$ К в образце появляется оптическая анизотропия и клиновидные

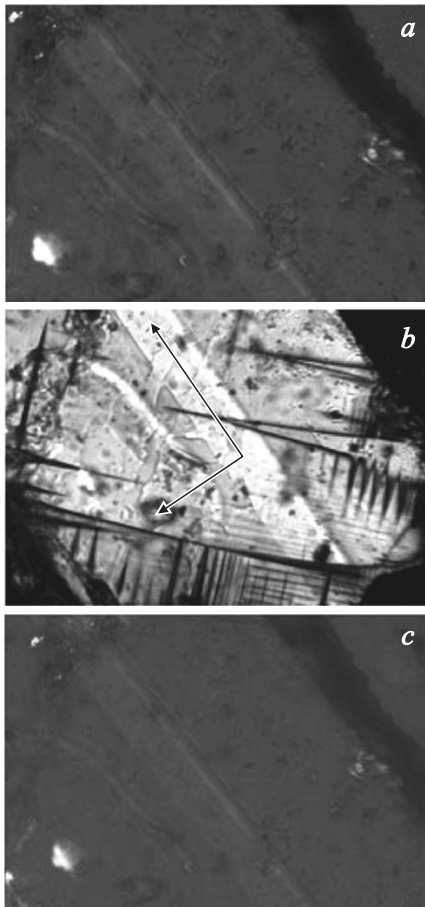


Рис. 2. Наблюдение кристаллических пластинок $(\text{NH}_4)_2\text{TaF}_7$ (001)-среза в поляризованном свете: фаза G_1 (*a*), двойникование в фазе G_2 (*b*), оптически одноосная фаза G_3 (*c*).

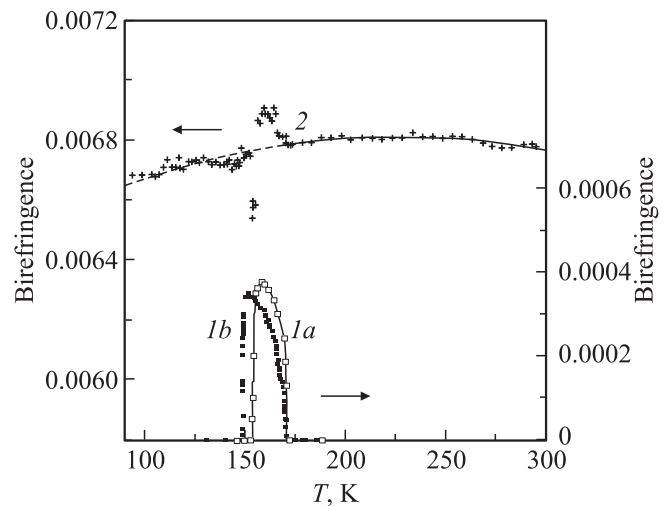


Рис. 3. Температурные зависимости двупреломления в кристалле $(\text{NH}_4)_2\text{TaF}_7$: *1a* и *1b* — двупреломление Δn_c в пластинках (001) двух кристаллизаций, *2* — главное двупреломление $\Delta n_a = n_o - n_e$.

двойники с границами вдоль $[110]$, перемещающиеся по образцу при изменении температуры (рис. 2, *b*). При этом наблюдается четкое погасание кристалла по $[100]_T$ (фаза G_2). Дальнейшее охлаждение приводит к тому, что при T_2 оптическая анизотропия резким фронтом исчезает и образец вновь становится оптически одноосным (рис. 2, *c*) (фаза G_3).

На рис. 3 приведены температурные зависимости двупреломления в кристалле $(\text{NH}_4)_2\text{TaF}_7$. Кривые *1, a* и *1, b* описывают поведение оптической анизотропии в пластинках (001) образцов из двух кристаллизаций. Видно, что двупреломление Δn_c существует только в узкой (~ 20 К) температурной области, соответствующей фазе G_2 , ширина которой оказалась различной для образцов, приготовленных разными способами. При этом температура T_1 практически идентична для обоих образцов, а T_2 , изменяясь в пределах 148.2–152.7 К, характеризуется почти неизменной величиной гистерезиса $\delta T_2 \approx 0.4$ К.

Кривая *2* на рис. 3 представляет температурную зависимость главного двупреломления $\Delta n_a = n_o - n_e$ тетрагонального кристалла $(\text{NH}_4)_2\text{TaF}_7$. В области температур 170–300 К (фаза G_1) все экспериментальные точки описываются полиномом второго порядка. На эту же кривую (с небольшим разбросом) ложатся результаты измерений $\Delta n_a(T)$ в фазе G_3 . В области существования фазы G_2 наблюдаются выбросы экспериментальных точек вследствие появления оптической анизотропии Δn_c и подвижности двойников.

Таким образом, результаты наблюдений в поляризованном свете кристалла $(\text{NH}_4)_2\text{TaF}_7$ позволяют предположить существование следующей последовательности изменения симметрии фаз: G_1 ($P4/nmm$) \leftrightarrow G_2 ($Pmnn$) \leftrightarrow G_3 (тетрагональная). Прimitивную ромбическую ячейку фазы G_2 выбираем, исходя из

того, что в этой температурной области погасание в образцах (001) четкое и совпадает с осями тетрагональной ячейки фазы G_1 . Появившиеся в G_2 двойники с границами вдоль [110] свидетельствуют о потере соответствующих элементов симметрии.

Напомним, что приведенные на рис. 3 результаты получены на необработанных свободных пластинках роста. Если же перед оптическим экспериментом образец подвергнуть шлифовке и полировке, в нем появляются неоднородные деформации, которые видны в пластинке (001) как неясные анизотропные пятна. В таком образце наблюдается сдвиг температур обоих переходов на 2–3 К вниз.

4. Диэлектрические свойства

Несмотря на то что из оптических данных следует отсутствие полярных фаз в $(\text{NH}_4)_2\text{TaF}_7$, для уточнения особенностей фазовых переходов, связанных с их природой, нами проведены исследования диэлектрической проницаемости. Из-за присутствия в структуре тантала аммонийного катиона невозможно было приготовить образец в соответствии с классической керамической технологией. Поэтому измерения проводились на псевдокерамическом образце в виде таблетки ($d = 8 \text{ mm}$, $h = 2 \text{ mm}$), приготовленной только путем прессования без термической обработки. Серебряные электроды наносились методом вакуумного напыления. Надежность результатов, полученных на такого рода образцах, была нами ранее доказана путем сравнения данных о зависимостях $\varepsilon(T)$, полученных на монокристаллических пластинках и псевдокерамических образцах оксифторидов [11].

На рис. 4 приведены температурные зависимости диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь в $(\text{NH}_4)_2\text{TaF}_7$. При измерениях на частоте 1 кГц (кривые 1, 2) наблюдается значительное увеличение обеих характеристик с ростом температуры. Наиболее очевидным является аномальное поведение диэлектрической проницаемости в виде размытого скачка на ~ 0.4 единицы, связанное с фазовым переходом при T_2 (рис. 4, а). В области температуры T_1 на зависимости $\varepsilon(T)$ особенностей не наблюдается, однако обнаружена аномалия ε в виде пика при 246 К. На температурной зависимости $\text{tg } \delta$ присутствует небольшая бугрообразная аномалия лишь в области перехода при T_2 (рис. 4, с).

Увеличение измерительной частоты до 1 МГц вызвало резкое уменьшение роста диэлектрической проницаемости и тангенса угла потерь с ростом температуры (рис. 4, а, б — кривые 3, 4). Это обстоятельство, очевидно, связано с тем, что исследования проводились на псевдокерамическом образце, не подвергавшемся обжигу при высоких температурах, что могло, как минимум, способствовать уменьшению его плотности [11, 12]. В то же время, как и в случае $f = 1 \text{ kHz}$, скачкообразное изменение диэлектрической проницаемости при T_2 составляет ~ 0.4 единицы и неизменным остается пик

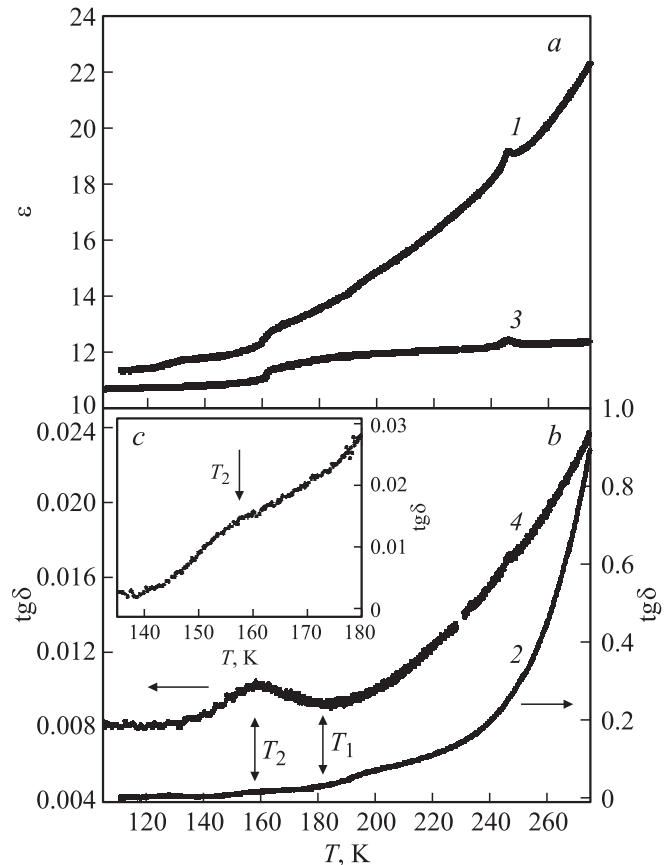


Рис. 4. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ε и тангенса диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ $(\text{NH}_4)_2\text{TaF}_7$, измеренные на частоте 1 кГц (1, 2) и 1 МГц (3, 4): а, б — в широком интервале температур, с — в области фазового перехода $G_2 \leftrightarrow G_3$.

в районе $\sim 245 \text{ K}$ (рис. 4, а). При измерении диэлектрических потерь на частоте 1 МГц более надежно фиксируется аномалия при T_2 и регистрируется пик $\text{tg } \delta$ в районе 245 К, не наблюдавшийся в экспериментах с $f = 1 \text{ kHz}$ (рис. 4, б).

Поведение диэлектрической проницаемости, демонстрирующее незначительные аномалии, подтверждает вывод о несегнетоэлектрической природе фазовых переходов в $(\text{NH}_4)_2\text{TaF}_7$, сделанный на основе анализа оптических свойств.

5. Теплоемкость

Подробные исследования теплоемкости $C_p(T)$ кристалла $(\text{NH}_4)_2\text{TaF}_7$ проведены в интервале температур 80–305 К с помощью адиабатического калориметра с тремя тепловыми экранами. Методика калориметрических экспериментов, выполненных в режимах дискретных и непрерывных нагревов, была аналогична описанной в [13]. Измерения проводились на образце массой 0.230 г, приготовленном в виде цилиндрической таблетки $d = 8 \text{ mm}$, спрессованной из порошка, полученного путем перетирания монокристаллов. Образец

помещался в алюминиевый контейнер с нагревателем. Для обеспечения надежного теплового контакта между образцом и контейнером использовалась вакуумная смазка „Рамзай“.

Соотношение теплоемкостей образца и фурнитуры (контейнер + смазка) составляло 0.45/0.55. Погрешность определения теплоемкости не превышала $\pm 0.5\%$.

На рис. 5, *a* показана температурная зависимость изобарной молярной теплоемкости, на которой наблюдаются аномалии в области температур, согласующейся с данными оптических и предварительных калориметрических экспериментов. Температуры фазовых переходов, определенные по максимумам теплоемкости, зафиксированным практически в равновесных условиях при небольших скоростях нагрева образца $dT/d\tau = 3.5 \cdot 10^{-2} \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$, составили $T_1 = 156.6 \pm 0.2 \text{ K}$, $T_2 = 174.3 \pm 0.2 \text{ K}$. Некоторое несоответствие величин T_1 и T_2 , определенных в калориметрических и оптических экспериментах, может быть объяснено разными способами приготовления исследуемых образцов. Как отмечалось выше, температуры переходов при измерении $\Delta n_c(T)$ отличаются не только для кристаллов, полученных разными способами, но и для образцов, необработанных и подвергавшихся незначительной механической обработке. Как сказано выше, для измерения $C_p(T)$ образцы были приготовлены путем прессования ($p \approx 0.1 \text{ GPa}$) порошка, полученного перетиранием мелких монокристаллов $(\text{NH}_4)_2\text{TaF}_7$.

Для получения информации об интегральных теплофизических характеристиках фазовых переходов необходимо было разделить регулярный и аномальный вклады в полную теплоемкость кристалла. Решеточная теплоемкость C_L (рис. 5, *a*) определялась аппроксимацией экспериментальных данных вне области существования аномалий с использованием, во-первых, комбинации функций Дебая $C_D(\Theta_D/T)$ и Эйнштейна $C_E(\Theta_E/T)$, и, во-вторых, полиномиальной функции. Отклонение экспериментальных точек от сглаженных кривых для обоих случаев было практически одинаковым. Варьирование температурных интервалов, включаемых в процедуру аппроксимации, показало, что наилучшие результаты соответствуют наличию избыточной теплоемкости $\Delta C_p(T) = C_p - C_L$ в широкой области температур 133–270 К.

Близость температур аномалий теплоемкости не позволяет определить интегральные тепловые эффекты для каждого из фазовых переходов. Суммарное изменение энтальпии оказалось равным $\Sigma \Delta H = \int \Delta C_p dT = 920 \pm 70 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$. Вклад от избыточной теплоемкости, существующей в очень широком интервале выше T_1 (рис. 5, *b*), в величину $\Sigma \Delta H$ достаточно велик и составляет $\sim 40\%$.

Следует обратить внимание, что в районе 245 К наблюдается незначительное нарушение регулярного спада избыточной теплоемкости (рис. 5, *b*). Как показано выше, при исследовании диэлектрических свойств в этой же области температур был обнаружен небольшой

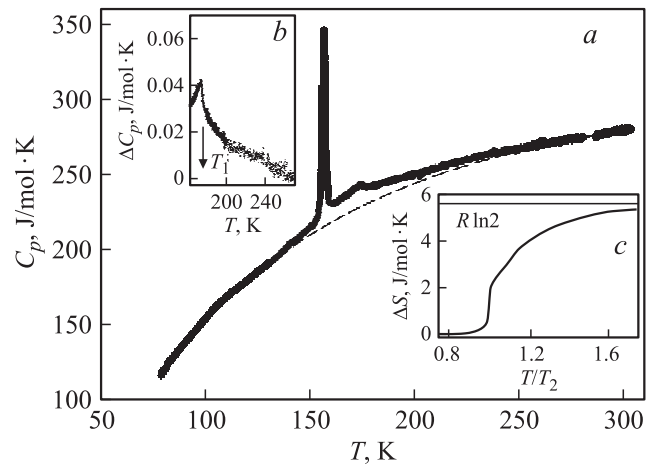


Рис. 5. Температурные зависимости молярной теплоемкости (*a*), аномальной теплоемкости в области T_1 (*b*), энтропии, связанной с последовательностью структурных превращений (*c*). Штриховая линия — решеточная теплоемкость.

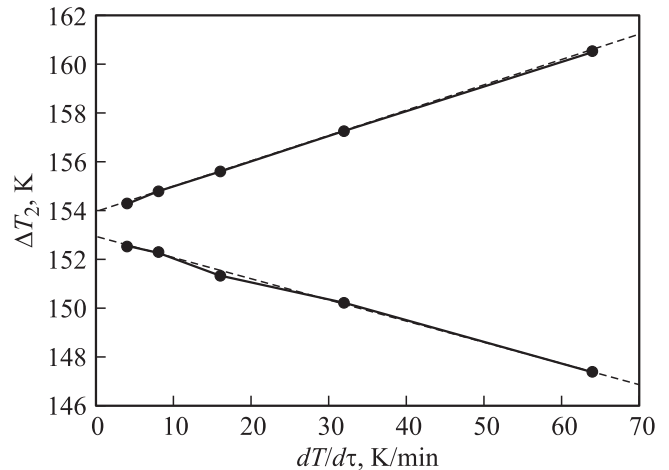


Рис. 6. Зависимость гистерезиса температуры T_2 от скорости сканирования.

пик на зависимостях $\varepsilon(T)$ и $\text{tg } \delta(T)$ (рис. 4, *a, c*). В то же время аномального поведения двупреломления в фазе G_1 не наблюдалось.

Температурная зависимость аномальной энтропии $\Delta S(T)$ представлена на рис. 5, *c*. В соответствии с первым родом фазового перехода резкое изменение ΔS при T_2 было интерпретировано, как скачок энтропии $\delta S_2 = 1.6 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$. Величина полного изменения энтропии, связанного с последовательностью фазовых переходов, составила $\Sigma \Delta S = \int (\Delta C_p/T) dT = 5.8 \pm 0.4 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$.

В области фазового перехода первого рода гистерезисные явления подробно изучены методами ДСМ и адиабатического калориметра. С этой целью в первом случае были определены величины температуры перехода в режимах нагрева (T_2') и охлаждения (T_2'') со скоростями сканирования, варьировавшимися в широком интервале значений: $dT/d\tau = (4-64) \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$. Из рис. 6 видна

существенная зависимость температуры перехода от скорости нагрева и охлаждения. Экстраполяция температур T_2' и T_2'' к $dT/d\tau = 0$ позволила определить величину гистерезиса $\delta T_2 \approx 1$ К, соответствующую переходу в квазиравновесных условиях. В экспериментах на адиабатическом калориметре, где скорости сканирования не превышали $dT/d\tau = 3.5 \cdot 10^{-2}$ К \cdot мин $^{-1}$, величина гистерезиса $\delta T_2 \approx 0.5$ К оказалась практически такой же, как и при измерениях дупреломления в режиме термостатирования.

6. Тепловое расширение

Тепловое расширение $(\text{NH}_4)_2\text{TaF}_7$ исследовалось на дилатометре DIL-402С фирмы NETZSCH в температурном диапазоне 90–320 К в динамическом режиме со скоростями изменения температуры от 2 до 4 К/мин. Измерения проводились в потоке гелия. Калибровка и учет расширения измерительной системы выполнены с использованием эталонов из корунда. Для дилатометрических экспериментов использовался образец, на котором проводились калориметрические исследования. Наблюдалось удовлетворительное согласие результатов, полученных в нескольких сериях измерений.

Температурные зависимости линейной деформации $\Delta L/L_0$ и коэффициента линейного теплового расширения α , измеренные в режиме нагрева, показаны на рис. 7. Температуры минимумов коэффициента расширения, принятые за температуры фазовых переходов $T_1 = 157 \pm 1$ К, $T_2 = 173.8 \pm 1$ К, вполне удовлетворительно согласуются с температурами, определенными в калориметрических измерениях. Видно, что α характеризуется аномальным поведением в широкой области температур, как и теплоемкость (рис. 5). Для уточнения интервала существования аномального коэффициента теплового расширения $\Delta\alpha$ была использована связь между регулярными составляющими теплового расши-

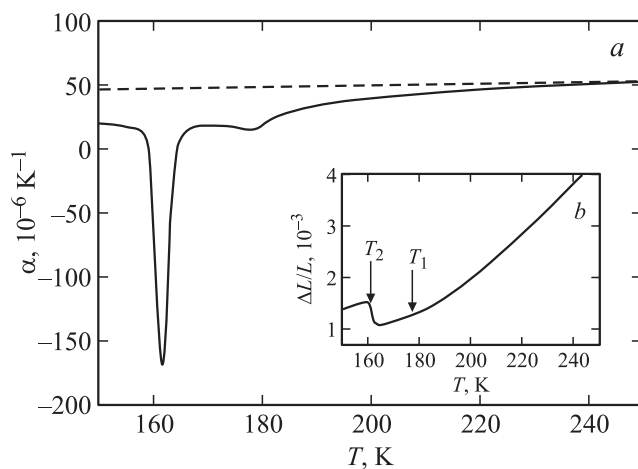


Рис. 7. Температурные зависимости коэффициента линейного теплового расширения (а) и линейной деформации (б). Штриховая линия — решеточный вклад.

рения и теплоемкости в рамках закона соответственных состояний [14]. В тетрагональной фазе $P4/nmm$ от 270 К до 305 К соотношение между обеими величинами удовлетворительно описывается уравнением $\alpha_L(T) = K \cdot C_L(T)$ при $K = 5.85 \cdot 10^{-5}$ mol \cdot J $^{-1}$. С использованием температур Дебая и Эйнштейна, определенных при анализе решеточной теплоемкости, было восстановлено поведение решеточного вклада в $\alpha(T)$. Это позволило установить, что ниже T_2 $\Delta\alpha$ существует в более широком интервале температур по сравнению с ΔC_p , а именно вплоть до 100 К.

Интерпретируя изменение коэффициента теплового расширения $\delta\alpha = -2.9 \cdot 10^{-5}$ K $^{-1}$ при T_1 , как скачок, связанный с переходом второго рода, можно сопоставить его со скачком теплоемкости $(\delta C_p)_{T=T_1} = 15$ J \cdot (mol \cdot K) $^{-1}$ в рамках уравнения Эренфеста [14]. Для оценки восприимчивости керамического образца $(\text{NH}_4)_2\text{TaF}_7$ к гидростатическому давлению мы приняли следующую связь между объемным и линейным коэффициентами расширения $\beta = 3\alpha$. В этом случае величина барического коэффициента оказалась равна $dT_1/dp = V \cdot T_1(\delta\alpha/\delta C_p) \approx -110$ К \cdot GPa $^{-1}$.

Из рис. 6, б видно, что линейная деформация и соответственно объемная $\Delta V/V_0 = 3\Delta L/L_0$ растут с увеличением температуры, за исключением области фазового перехода при T_2 , где наблюдается резкое уменьшение объема. В соответствии с уравнением Клапейрона–Клаузиуса $dT_2/dp = (\delta V_2/V_0)/\delta S_2$ [14] отрицательный скачок объема $\delta V_2/V_0 = -1.7 \cdot 10^{-3}$ свидетельствует о понижении температуры фазового перехода при T_2 с ростом гидростатического давления. Расчет величины $dT_2/dp = -113$ К \cdot GPa $^{-1}$ показывает, что восприимчивость к давлению температур обоих фазовых переходов в $(\text{NH}_4)_2\text{TaF}_7$ практически одинаковая.

Значительные величины барических коэффициентов позволяют, с нашей точки зрения, объяснить различие температур фазовых переходов, отмечавшееся выше. Образцы, использованные в разных экспериментах, в большей или меньшей мере подвергались внешнему механическому воздействию, связанному с операциями шлифовки, полировки, растирания, прессования, что безусловно приводило к возникновению в них разной степени напряженности. Более того, даже в образцах, полученных разными способами и не подвергавшихся механической обработке, величины T_2 оказывались различными.

7. Заключение

В результате замещения атомарного катиона на молекулярный симметрия исходной структуры аммонийного фторида $(\text{NH}_4)_2\text{TaF}_7$ с семикоординированным анионным полиэдром осталась тетрагональной ($P4/nmm$, $Z = 2$) с параметрами ячейки, близкими к параметрам родственного Rb_2TaF_7 [7]. При этом температура T_1 , характеризующая устойчивость фазы $P4/nmm$, повысилась на ~ 30 К. Оба соединения при охлаждении

испытывают переход в ромбическую фазу. Однако калориметрические, дилатометрические, диэлектрические и оптические исследования свидетельствуют об ее существовании в $(\text{NH}_4)_2\text{TaF}_7$ в узкой области температур ($T_1 - T_2 \approx 20$ К) в отличие от Rb_2TaF_7 . Ниже T_2 аммонийный кристалл опять становится оптически одноосным, испытывая фазовый переход первого рода в тетрагональную фазу. В соответствии с характером оптического двойничкования и поведения диэлектрических свойств структурные искажения имеют сегнетоэластическую природу, которая, скорее всего, определяет установленную в работе значительную восприимчивость аммонийного танталата к гидростатическому давлению.

Полное изменение энтропии, связанное с последовательностью фазовых переходов в $(\text{NH}_4)_2\text{TaF}_7$, оказалось достаточно большим $\Sigma\Delta S \approx R \ln 2$. Так как промежуточная ромбическая фаза существует в весьма узком интервале температур, разделить вклады в $\Sigma\Delta S$ от каждого из двух переходов не удастся. В то же время аномальная энтропия наблюдается в очень широком диапазоне температур, особенно в исходной тетрагональной фазе ($\sim (T_1 + 90$ К). Такое поведение ΔS характерно для кристаллических систем, в которых в значительной мере развиты корреляционные эффекты за счет отсутствия ярко выраженных дальнедействующих сил. Отсутствие подробных данных о структурах всех фаз не позволяет проанализировать возможные модели искажения кристаллической ячейки в совокупности с энтропийными параметрами переходов.

В соответствии с данными о структуре родственных фторидов Rb_2TaF_7 и K_2TaF_7 семикординированные полиэдры $[\text{TaF}_7]^{2-}$, представляющие собой моношапочные тригональные призмы, разупорядочены по двум ориентациям за счет поворотов вокруг локальной оси четвертого порядка [4,7]. Полное упорядочение полиэдров в этих фторидах в результате фазового перехода могло бы сопровождаться изменением энтропии $R \ln 2$, соответствующим величине $\Sigma\Delta S$ в $(\text{NH}_4)_2\text{TaF}_7$. Однако сведения о фазовом переходе есть только для Rb_2TaF_7 [7], но данные об энтропии отсутствуют.

Безусловно, замещение $\text{Rb} \rightarrow (\text{NH}_4)$ могло привести к другому характеру разупорядочения структурных элементов, в том числе одновалентного катиона—аммонийного тетраэдра, о чем свидетельствует, в частности, изменение типа ячейки ромбической фазы с базоцентрированной на примитивную и появление второго фазового перехода. Из вышеизложенного следует, что для понимания механизма структурных искажений во фторидах A_2TaF_7 несомненный интерес представляют подробные исследования кристаллической структуры всех фаз $(\text{NH}_4)_2\text{TaF}_7$ и теплофизических свойств Rb_2TaF_7 .

Список литературы

- [1] К.С. Александров, Б.В. Безносиков. Перовскитоподобные кристаллы. Наука, Новосибирск (1997). 216 с.
- [2] К.С. Александров, Б.В. Безносиков. Перовскиты. Настоящее и будущее. Изд-во СО РАН, Новосибирск (2004). 231 с.
- [3] I.N. Flerov, M.V. Gorev, K.S. Aleksandrov, A. Tressaud, J. Grannec, M. Couzi. Mater. Sci. Eng. R **24**, 81 (1998).
- [4] E.C. Reynhardt, J.C. Pratt, A. Watton, H.E. Petch. J. Phys. C **14**, 4701 (1981).
- [5] H.J. Hurst, J.C. Taylor. Acta Cryst. B **26**, 417 (1970).
- [6] T. Buni, M. Tramsek, E. Goresnik, B. Zemva. Solid State Sci. **9**, 88 (2007).
- [7] N.M. Laptash, A.A. Udovenko, T.B. Emelina. J. Fluorine Chem. **132**, 1152 (2011).
- [8] С.В. Мисюль, С.В. Мельникова, А.Ф. Бовина, Н.М. Лапташ. ФТТ **50**, 10, 1871 (2008).
- [9] M.C. Marnagac. Ann. Chim. Phys. **9**, 249 (1866).
- [10] И.Н. Флёргов, М.В. Горев, С.В. Мельникова, С.В. Мисюль, В.Н. Воронов, К.С. Александров, А. Трессо, Ж.-П. Шаминнад, Ж. Граннек, Л. Рабардель, Х. Гэнгар. ФТТ **34**, 11, 3493 (1992).
- [11] И.Н. Флёргов, В.Д. Фокина, А.Ф. Бовина, Е.В. Богданов, М.С. Молокеев, А.Г. Кочарова, Е.И. Погорельцев, Н.М. Лапташ. ФТТ **50**, 3, 497 (2008).
- [12] A. Guyomar, G. Sebald, B. Guihard, L. Seveurat. J. Phys. D **39**, 4491 (2006).
- [13] В.С. Бондарев, А.В. Карташев, А.Г. Козлов, И.Я. Макиевский, И.Н. Флёргов, М.В. Горев. Автоматизация калориметрических установок. Препринт № 829Ф. ИФ СО РАН, Красноярск (2005). 40 с.
- [14] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Статистическая физика. Наука, М. (1964). 568 с.