

Калориметрические и диэлектрические исследования оксифторида $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$

© В.Д. Фокина^{*,**}, Е.В. Богданов^{*}, Е.И. Погорельцев^{**}, В.С. Бондарев^{*,**},
И.Н. Флёров^{*,**}, Н.М. Лапташ^{***}

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

** Сибирский федеральный университет,
Красноярск, Россия

*** Институт химии ДВО РАН,
Владивосток, Россия

E-mail: fokina@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 2 апреля 2009 г.
В окончательной редакции 15 мая 2009 г.)

Выполнены исследования температурных зависимостей теплоемкости, диэлектрических свойств и восприимчивости к внешнему давлению и электрическому полю оксифторида $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ (пр. гр. *Cmcm*, $Z = 4$). На основе сравнительного анализа данных об энтропии фазовых переходов, фазовых $T-p$ -диаграммах, диэлектрической проницаемости и поведении аномальной теплоемкости совместно с результатами проведенных ранее исследований родственных $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ и $(\text{ND}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ установлена существенная роль как анионов $[\text{MO}_2\text{F}_4]^{2-}$, так и аммонийных групп в механизме и природе структурных превращений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 09-02-00062).

1. Введение

Одно из активно развиваемых направлений в исследовании оксифторидов относится к области пересечения интересов химии и физики твердого тела, а также материаловедения. Ацентричность фтор-кислородных шестикоординированных анионов, обусловленная смещением атома металла из центра октаэдра по направлению к кислородным лигандам, может служить одной из причин наличия в исходном состоянии кристалла полярной фазы или возникновения ее при изменении внешних параметров: температуры и давления. Таким образом, среди оксифторидов должно существовать немало соединений, перспективных с точки зрения реализации в них пьезоэлектричества, сегнетоэлектричества и нелинейных оптических свойств. Очевидно, что при этом должны отсутствовать как статистическое разупорядочение лигандов, приводящее к появлению внутреннего центра симметрии шестикоординированного аниона, так и центр симметрии кристаллической решетки в целом.

Обширный круг исследований посвящен поиску путей реализации упорядочения лигандов, способствующего возникновению полярных фаз во фторкислородных материалах, содержащих, в частности, анион $[\text{MO}_2\text{F}_4]^{2-}$ ($M = \text{Mo}, \text{W}$). Обнаружено, что в зависимости от состава одновалентных атомарных катионов лиганды $\text{O}(\text{F})$ в кристаллической решетке соединений $A_2\text{MO}_2\text{F}_4$ могут быть как упорядочены ($\text{Na}_2\text{WO}_2\text{F}_4$ [1], $\text{K}_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ [2]), так и частично ($\text{Rb}_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ [3]) или полностью динамически разупорядочены ($\text{Cs}_2\text{WO}_2\text{F}_4$ [4], $\text{Rb}_2\text{WO}_2\text{F}_4$ [5]). Возможности варьирования характера и степени разупорядочения атомов $\text{F}(\text{O})$ в анионе $[\text{MO}_2\text{F}_4]^{2-}$ были изуче-

ны также путем исследования кристаллов со сложными органическими катионами типа пиридина, пиразина и др. [6,7]. Катионный состав оказывает влияние и на симметрию кристаллической решетки оксифторидов [1–7].

Работы по исследованию возможных фазовых переходов в оксифторидах подобного рода до последнего времени отсутствовали. И лишь сравнительно недавно структурные превращения были впервые обнаружены в кристалле $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ с ромбической исходной симметрией (пр. гр. *Cmcm*) [8,9]. Рентгеновские исследования на монокристалльном дифрактометре позволили локализовать в исходной фазе лишь по одному атому фтора и кислорода, лежащих на псевдооси четвертого порядка [9]. Остальные лиганды в $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ оказались статистически разупорядоченными по четырем эквивалентным положениям. Таким образом, шестикоординированный анион, во-первых, имеет *цис*-конфигурацию и, во-вторых, обладает дипольным моментом за счет смещения атома вольфрама из плоскости прямоугольника, образованного атомами $\text{F}(\text{O})$. Однако за счет centrosymmetricной структуры в целом кристалл $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ не является полярным.

При исследовании физических свойств установлено, что это соединение претерпевает последовательность из двух фазовых переходов при температурах $T_1 = 201$ К и $T_2 = 160$ К [8,9]. Оказалось, что структурное искажение при T_1 является превращением первого рода с температурным гистерезисом $\delta T_1 = 1.4$ К и сопровождается большим изменением энтропии ($\Delta S_1 \approx R \ln 9.8$), что свидетельствует о процессах упорядочения неких структурных элементов в результате перехода. При первичном уточнении исходной структуры $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ [9]

обнаружено, что для всех атомов тепловые параметры невелики и возможность их разупорядочения не рассматривалась. В качестве основного фактора, определяющего большую энтропию высокотемпературного перехода, предполагалось упорядочение тетраэдрических аммонийных групп NH_4 . Небольшое изменение энтропии при T_2 ($\Delta S_2 = 0.17R$) связывалось с фазовым переходом типа смещения.

Недавно выполненные тщательные исследования структуры исходной и искаженной фаз $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ позволили получить новые важные результаты [5]. Во-первых, на основе анализа конкурирующих структурных моделей предложена модель, в соответствии с которой в фазе *Cmcm* существуют два независимых состояния октаэдра $[\text{WO}_2\text{F}_4]$, различающиеся упорядоченным и разупорядоченным положением центрального атома. Во-вторых, удалось преодолеть затруднения, связанные с двойникованием кристалла в искаженной фазе, и установить, что ее симметрия является триклинной с пр. гр. $P\bar{1}$, характеризующейся полным упорядочением атомов W и F(O). Атомы водорода не были локализованы в обеих фазах, однако обе кристаллографически неэквивалентные аммонийные группы, так же как и в [9], предполагались ориентационно разупорядоченными в фазе *Cmcm*.

В пользу centrosymметричной структуры ниже T_1 свидетельствуют и данные оптических и диэлектрических измерений [8,10]: природа фазового перехода является сегнетоэластической.

С целью выяснения роли аммонийных тетраэдров в механизмах фазовых переходов были выполнены калориметрические исследования кристалла $(\text{ND}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ [11]. Дейтерирование не вызвало значительного изменения температур фазовых переходов, характерных для протонированного соединения ($T_1 = 200$ К и $T_2 = 162$ К), но привело к появлению двух дополнительных небольших аномалий теплоемкости при $T'_1 = 267.5$ К и $T'_2 = 193.5$ К. Величина температурного гистерезиса δT_1 осталась прежней, а превращение при T'_2 оказалось переходом первого рода ($\delta T_1 = 1.5$ К). Изменение энтропии, связанное с переходом при T_1 , в дейтерированном соединении существенно меньше ($\Delta S_1 \approx R \ln 4.9$) [11], что, безусловно, свидетельствует об участии тетраэдров в этом переходе, по крайней мере в протонированном оксифториде. Близость величин ΔS_2 для кристаллов $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ и $(\text{ND}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ позволяет считать, что механизм фазового перехода при T_2 один и тот же в обоих соединениях.

При исследовании влияния гидростатического давления [9,11] установлено, что скорости сдвига температуры T_1 под давлением оказались практически одинаковыми для протонированного и дейтерированного вольфрамовых оксифторидов. В то же время замещение $D \rightarrow H$ привело к росту величины dT_2/dp почти в 2.5 раза. Именно поэтому на $T-p$ -диаграмме $(\text{ND}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ была зафиксирована тройная точка

($p_{tr} = 0.18$ ГПа и $T_{tr} = 202.6$ К), существование которой для $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ только предполагалось в районе 0.7 ГПа.

Исследования оксифторидов криолитного типа (пр. гр. *Fm $\bar{3}m$*) $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$ и $(\text{NH}_4)_3\text{MoO}_3\text{F}_3$ показали, что замещение центрального атома приводит к существенным изменениям физических свойств и природы фазовых превращений [10]. Безусловный интерес представляло изучение роли центрального катиона в устойчивости структуры, природе и механизме фазовых переходов в кристаллах $(\text{NH}_4)_2\text{MO}_2\text{F}_4$ ($M = \text{Mo}, \text{W}$). Недавно установлено, что замещение $\text{Mo} \rightarrow \text{W}$ не изменило симметрии (пр. гр. *Cmcm*) исходной фазы кристалла $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ и количества фазовых переходов по сравнению с вольфрамом [12,13]. С другой стороны, установлен ряд индивидуальных особенностей, свойственных только молибдату.

1) Существенно более высокие температуры фазовых переходов.

2) В соответствии с предварительными исследованиями структуры характер статистического разупорядочения лигандов в исходной фазе не полностью совпадает с наблюдавшимся в вольфрамите.

3) Отсутствует двойникование кристалла в искаженных фазах.

4) Сохраняется ромбическая симметрия при температурах ниже T_1 и T_2 (пр. гр. *Pnma*).

5) Часть лигандов в искаженных фазах остается статистически разупорядоченной.

6) На синтезах электронной плотности в фазе *Pnma* зафиксированы следы водородов, принадлежащих обоим аммонийным тетраэдрам.

С целью выяснения влияния замещения $\text{Mo} \rightarrow \text{W}$ на механизм и природу фазовых переходов в настоящей работе выполнены исследования ряда термодинамических свойств $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$: теплоемкости, диэлектрической проницаемости и восприимчивости к гидростатическому давлению и электрическому полю.

2. Теплоемкость и фазовая $T-p$ -диаграмма

Образцы соединений $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ были получены из раствора в виде бесцветных прозрачных монокристаллов по методике, описанной в [12].

Подробные исследования теплоемкости кристалла $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$, так же как и ранее для $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ [9], проведены методом адиабатического калориметра в режимах дискретных ($\Delta T = 2-3.5$ К) и непрерывных ($dT/dt = 0.14$ К/мин) нагревов. Окрестности фазового перехода при T_1 изучены методом квазистатических термограмм в режимах нагрева и охлаждения ($dT/dt = (2-4) \cdot 10^{-2}$ К/мин). Исследуемый образец массой 1.34 г герметично упаковывался в атмосфере гелия в индиевый контейнер, теплоемкость которого определялась в отдельном эксперименте.

Результаты измерения температурной зависимости молярной теплоемкости кристалла $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ представлены на рис. 1. Характер поведения C_p в целом совпадает с зависимостью $C_p(T)$, наблюдавшейся для $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ [9]: две ярко выраженные аномалии теплоемкости обнаружены при температурах $T_1 = 269.80 \pm 0.05 \text{ K}$ и $T_2 = 180 \pm 2 \text{ K}$, которые достаточно близки к температурам фазовых переходов, зарегистрированных при измерении двулучепреломления [12]. В то же время в температурной области между T_1 и T_2 на кривой $C_p(T)$ молибдата наблюдались еще три аномалии, весьма незначительные по величине в сравнении с основными пиками теплоемкости (рис. 1).

На вставке к рис. 1 показаны результаты исследования окрестностей температуры T_1 методом квазистатических термограмм в режимах нагрева и охлаждения. Определенная в этих экспериментах величина температурного гистерезиса $\delta T_1 = 0.9 \text{ K}$ удовлетворительно согласуется с найденной в оптических измерениях [12]. Скачок энthalпии при переходе (скрытая теплота фазового перехода) составил $\delta H_1 = 560 \pm 60 \text{ J/mol}$, а температурный интервал его размытия был достаточно узким: $T_1 \pm 0.07 \text{ K}$.

Для определения интегральных характеристик фазовых переходов в $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ выполнено разделение молярной теплоемкости на регулярную составляющую и аномальный вклад, связанный с фазовыми переходами. С этой целью экспериментальные данные $C_p(T)$ значительно выше T_1 и ниже T_2 аппроксимировались комбинацией функций Дебая и Эйнштейна; затем проводилась интерполяция на область аномального поведения теплоемкости. Регулярный вклад в теплоемкость показан штриховой линией на рис. 1, а температурная зависимость аномальной теплоемкости представлена на рис. 2. Здесь более четко проявляются дополнительные пики C_p при температурах $T_1^1 = 256 \text{ K}$, $T_1^2 = 245 \text{ K}$ и $T_1^3 = 209 \text{ K}$.

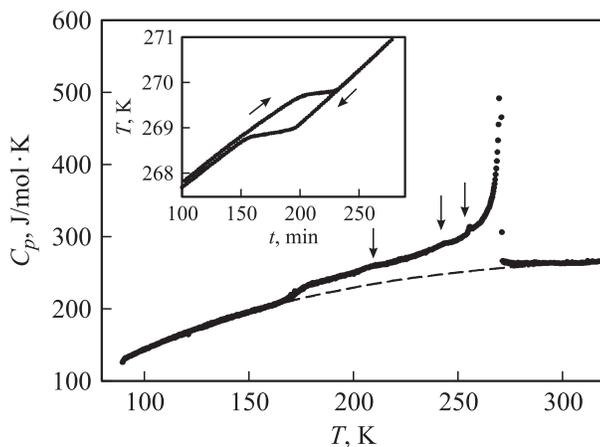


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости оксифторида $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$. Штриховая линия — решеточная теплоемкость. На вставке — термограмма в режимах нагрева и охлаждения. Вертикальные стрелки соответствуют температурам дополнительных аномалий теплоемкости.

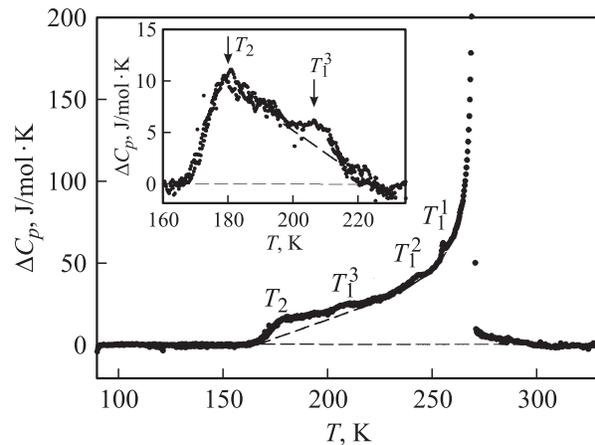


Рис. 2. Температурная зависимость избыточной теплоемкости $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$. На вставке — область температур в окрестности T_2 .

В исходной фазе избыточная теплоемкость появляется при $\sim (T_1 + 30 \text{ K})$ и, таким образом, существует в более узком температурном интервале ($T_1 + 60 \text{ K}$) по сравнению с $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ и его дейтерированным аналогом [9,11].

Интегрирование по температуре функции $\Delta C_p(T)$ во всем интервале ее существования (160–300 K) позволило определить суммарное изменение энthalпии $\sum \Delta H_i = 4800 \pm 330 \text{ J/mol}$ в $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$, связанное с тепловыми эффектами, наблюдавшимися при температурах T_i .

Для оценки вкладов каждого из эффектов в величину $\sum \Delta H_i$ были выделены в произвольной форме фоновые теплоемкости, показанные на рис. 2 штриховыми линиями. Изменения энthalпии, соответствующие всем наблюдавшимся в эксперименте пикам теплоемкости, составили (в J/mol): $\Delta H_1 = 4420 \pm 300$; $\Delta H_2 = 300 \pm 35$; $\Delta H_1^1 \approx 10$; $\Delta H_1^2 \approx 20$; $\Delta H_1^3 \approx 50$. Величины ΔH_i при T_1^1 , T_1^2 и T_1^3 оказываются почти в пределах величины ошибки определения даже ΔH_2 ; с другой стороны, в интервале температур $T_1 - T_2$ никаких особенностей в поведении других физических свойств не обнаружено. Поэтому можно считать, что тепловые эффекты при T_1^1 , T_1^2 и T_1^3 не связаны с фазовыми переходами в молибдате. В дальнейшем мы не принимаем их во внимание.

Для исследования восприимчивости $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ к гидростатическому давлению использована методика, основанная на методе ДТА, описанная в [14] и применявшаяся ранее для изучения фазовых $T-p$ -диаграмм других оксифторидов и фторидов. Монокристаллический образец приклеивался к одному из спаев высокочувствительного термометрического элемента Cu-Ge, помещаемого в камеру высокого давления, заполненную трансформаторным маслом. Результаты исследований представлены в виде фазовой диаграммы температура-давление на рис. 3. В экспериментах при нормальном и повышенных давлениях зафиксирована только одна аномалия теплоемкости, соответствующая фазовому переходу при T_1 .

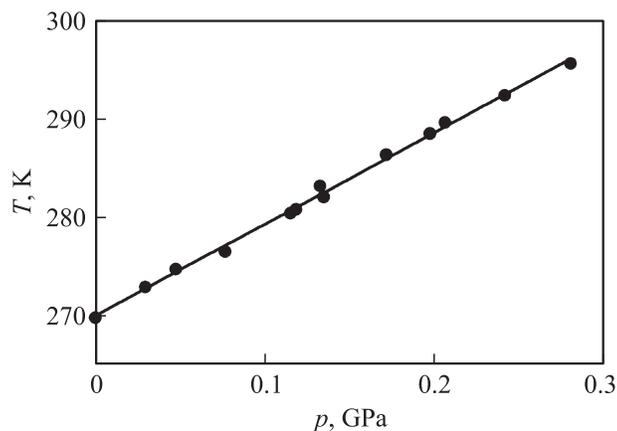


Рис. 3. Фазовая T – p -диаграмма оксифторида $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$.

Увеличение давления сопровождается ростом температуры перехода со скоростью $dT_1/dp = 92.8 \pm 3.5$ K/GPa. Аномалия теплоемкости с увеличением давления достаточно быстро размывается и при $p > 0.3$ GPa практически не регистрируется. В исследованном интервале давлений тройных точек и фаз высокого давления не обнаружено. Фазовый переход при T_2 не был зафиксирован, несмотря на большую по сравнению с вольфраматами [9,11] величину энтальпии ΔH_2 . Главная причина этой неудачи связана со значительной сглаженностью аномалии теплоемкости (рис. 2).

Отмеченные во Введении различия структуры и свойств $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$, обнаруженные в [12,13], позволяли предположить возможность существования индивидуальных особенностей природы и механизма фазовых переходов в этих кристаллах.

3. Диэлектрическая проницаемость. Влияние электрического поля

С целью получения информации о природе фазовых превращений в $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ были проведены исследования температурной зависимости его диэлектрической проницаемости на пластинках толщиной $\sim (0.6-1)$ mm, вырезанных параллельно плоскостям (100), (010) и (001). Использовались медные и золотые электроды, которые наносились путем вакуумного напыления. Измерения $\epsilon(T)$ на частоте 1 kHz в интервале температур 100–320 K выполнены с помощью измерителя иммитанса Е 7-20. Скорости изменения температуры в режимах нагрева и охлаждения составляли ~ 0.7 K/min.

Из результатов измерений, представленных на рис. 4, видно, что диэлектрическая проницаемость обнаруживает ярко выраженное аномальное поведение при температуре фазового перехода из фазы $Smct$. Характер поведения $\epsilon(T)$ для направлений (001) и (100) похож: аномалии представляют собой существенно асимметричные пики с почти вдвое различающимися макси-

мальными значениями. Совсем по-иному ведет себя диэлектрическая проницаемость ϵ_b , обнаруживая при нагревании ступенчатое возрастание при температуре фазового перехода и оставаясь практически постоянной выше T_1 . Тангенс угла диэлектрических потерь также характеризуется аномальным поведением, но температуры максимума $\text{tg } \delta$ для всех направлений лежат ниже температуры T_1 .

При температуре T_2 на кривых $\epsilon_a(T)$ и $\epsilon_b(T)$ наблюдались лишь незначительные изломы (вставки на рис. 4, a, c). В области других отмеченных выше температур (T_1^1 , T_1^2 и T_1^3) каких-либо особенностей в поведении диэлектрической проницаемости и $\text{tg } \delta$ не обнаружено.

Так как $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ испытывает ярко выраженный фазовый переход первого рода $Smct \rightarrow Pnma$, для изучения влияния на температуру T_1 электрического поля был выбран метод, суть которого аналогична термографическому методу, использованному нами при определении скрытой теплоты и температурного гистерезиса. Благодаря значительной величине скачка энтальпии ΔH_1 можно было фиксировать фазовый переход и при довольно большой скорости нагревания испытуемого оксифторида, которая составляла $dT/dt \approx 0.25$ K/min. Опыты проводились на образцах, использованных для измерения $\epsilon(T)$, которые помещались в устройство, позволяющее обеспечивать адиабатические условия эксперимента путем поддержания близкой к нулю разницы температур между образцом и окружающим его температурным экраном. Термопара, с помощью которой регистрировалась температура, приклеивалась непосредственно к электроду образца. Измерения выполнены при следующих значениях электрического поля: $E = 0, 2.0, 3.4$ kV/cm.

На рис. 5, a представлены результаты одного из опытов, показывающие, как выглядел график развертки температуры образца во времени в окрестности фазового перехода. Под влиянием электрического поля температура T_1 понижалась. Для большей наглядности эффекта смещения T_1 опытные данные представлены в виде зависимостей $dT/dt(T)$ при разных напряженностях поля (рис. 5, b и вставка к нему). Относительный сдвиг температуры фазового перехода оказался довольно незначительным: $dT_1/dE = -0.026$ K/kV \cdot cm $^{-1}$.

Попытки развернуть петлю диэлектрического гистерезиса в фазе $Pnma$ по крайней мере до 1.5 kV/cm оказались безуспешными.

4. Обсуждение

В результате исследований, выполненных в [5,8,12,13], установлено некоторое различие структур исходной и искаженной фаз, а также оптических свойств кристаллов $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$. Наглядное представление о связи между типом центрального атома и рядом термодинамических свойств этих оксифторидов можно получить из данных, представленных в таблице.

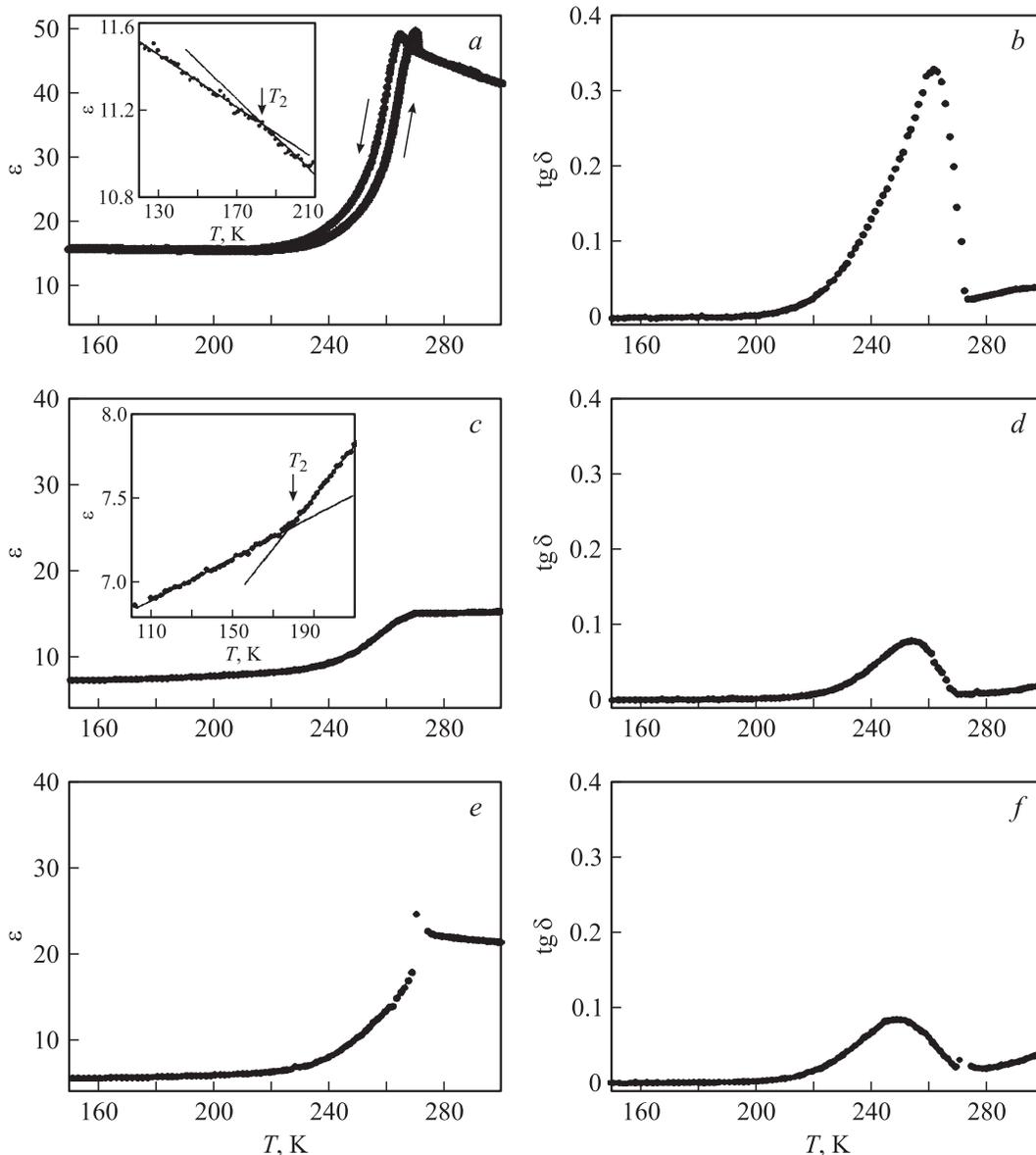


Рис. 4. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости ε (a, c, e) и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ (b, d, f) $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ вдоль кристаллографических осей a (a, b), b (c, d) и c (e, f). На вставках показано поведение ε при T_2 .

Несмотря на незначительное различие ионных радиусов W (0.60 \AA) и Mo (0.59 \AA), исходная фаза *Cmct* в результате замещения Mo \rightarrow W стала менее устойчивой к изменению внешних параметров (температуры и давления), что выразилось как в значительном росте температуры T_1 , так и в аномально большой величине ее барического коэффициента dT_1/dp , в 7 раз превышающей установленную ранее для $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ [9]. В то же время за счет существенно меньшего изменения T_2 интервал существования промежуточной между T_1 и T_2 фазы в значительной мере расширился — с 40 до 90 К. К сожалению, вопрос об устойчивости этой фазы в $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ по отношению к гидростатическому давлению остается открытым. Ответ на него, по нашему мнению, может быть получен косвенным путем,

например по результатам исследований теплового расширения в окрестности T_2 , так как знак барического коэффициента определяется знаком изменения объема и коэффициента объемного расширения соответственно для фазовых переходов первого и второго рода.

В соответствии с данными [5,13] и в молибдате, и в вольфрамате не обнаружено заметных структурных различий между промежуточной ($T_2 < T < T_1$) и низкотемпературной ($T < T_2$) искаженными фазами, существование которых надежно установлено в оптических и калориметрических измерениях, выполненных в [8,9,11–13] и в настоящей работе. В обоих кристаллах при температуре T_1 происходит упорядочение (полное в $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ и частичное в $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$) лигандов и соответственно центрального атома, выражающееся

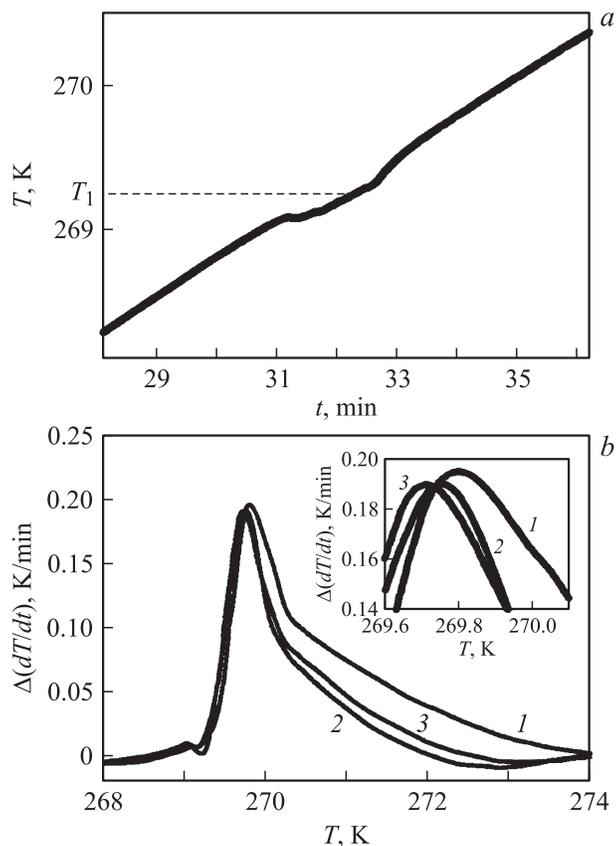


Рис. 5. Результаты исследования влияния электрического поля на температуру T_1 . *a* — кривая развертки температуры образца во времени, *b* — поведение производной dT/dt в широком интервале температур и в непосредственной окрестности фазового перехода $Smct \rightarrow Pnma$ (на вставке). Кривые соответствуют измерениям при напряженностях электрического поля 0 (1), 2 (2) и 3.4 kV/cm (3).

в его смещении на довольно значительные расстояния ($\text{Mo} \sim 0.3 \text{ \AA}$, $\text{W} \sim 0.2 \text{ \AA}$) [5,13]. Что касается аммонийных групп, предполагавшихся разупорядоченными в фазе $Smct$, то ниже T_1 в $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ в соответствии с [5] они, вероятно, могут оставаться в какой-то мере разупорядоченными. В $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ в результате фазового перехода $Smct \rightarrow Pnma$ происходит, по видимому, упорядочение тетраэдров, так как на синтезах электронной плотности в фазе $Pnma$ зафиксированы следы водородов обеих аммонийных групп [15].

Рассмотрим энтропии фазовых переходов, которые определялись путем интегрирования $\Delta S_i = \int (\Delta C_p/T) dT$ и составили (в $\text{J/mol} \cdot \text{K}$): $\Delta S_1 = 18.2 \pm 1.3$; $\Delta S_2 = 1.70 \pm 0.25$. Хотя энтальпии фазовых переходов в результате замещения $\text{Mo} \rightarrow \text{W}$ заметно увеличились, соответствующие величины энтропии либо не изменились (ΔS_2), либо даже уменьшились (ΔS_1) (см. таблицу). Это обстоятельство объясняется существенным ростом температур фазовых переходов T_1 и T_2 , который в принципе был ожидаем исходя из данных по исследованию фтор-кислородных вольфраматов и молибдатов с

перовскитоподобной структурой [10,16,17]. Как и в родственных вольфрамовых соединениях [9,11], основное изменение энтропии $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ связано с превращением при T_1 .

Итак, основываясь на данных о температурах фазовых переходов, их восприимчивости к гидростатическому давлению, величинах энтропии и характере изменения структуры, можно сделать некоторые заключения об общих и индивидуальных чертах механизмов фазовых переходов в родственных соединениях $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ [9], $(\text{ND}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ [11] и $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$.

Судя по локализации (полной или частичной) лигандов в искаженных фазах протонированных оксифторидов, определенный вклад в энтропию перехода может быть связан с процессами статистического упорядочения атомов F(O) и, таким образом, центрального атома. В соответствии с моделью структуры $Smct$ $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$, предложенной в [5], центральный атом в полиэдре $[\text{WO}_2\text{F}_4]$ разупорядочен между частным $4c$ и общим $16h$ положениями, характеризующимися различными вероятностями заселенности: 0.143 и 0.214 соответственно. Полное его упорядочение приводит к изменению энтропии $R \ln 3.42 = 10.2 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$. Тот же механизм искажения структуры, но с точки зрения упорядочения лигандов связан с величиной $R \ln(4/1) = 11.5 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$. Таким образом, изменение энтропии $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ в процессе упорядочения квазиоктаэдров при T_1 намного меньше величины ΔS_1 , определенной экспериментально (см. таблицу). Дейтерирование вольфрамата привело к уменьшению соответствующей энтропии почти в 1.5 раза — $\Delta S_1 = 13.2 \text{ J/mol} \cdot \text{K} = R \ln 4.9$ [11]. Значительное различие энтропий, составившее $5.7 \text{ J/mol} \cdot \text{K} \approx R \ln 2$, с нашей точки зрения, может быть связано с тем, что тетраэдр, разупорядоченный по двум положениям в фазе $Smct$ протонированного вольфрамата, в результате замеще-

Некоторые термодинамические параметры фазовых переходов в оксифторидах $(\text{NH}_4)_2\text{MO}_2\text{F}_4$: T_1^* — температура обращения в нуль величины $(\Delta C_p/T)^{-2}$ в соответствии с уравнением (1), T_C — температура Кюри, N — степень близости фазового перехода к трикритической точке

Параметр	$(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ [9]	$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$
T_1, K	201	270
$\Delta S_1/R$	$\ln 9.8$	$\ln 8.9$
$\delta S_1/\Delta S_1$	0.18	0.11
$dT_1/dp, \text{K} \cdot \text{GPa}^{-1}$	13.5	93
$A_T^2/B, \text{J/mol} \cdot \text{K}^2$	-2.2	-0.7
$A_T^3/C, \text{J}^2/\text{mol} \cdot \text{K}^3$	11.5	16.4
$T_1^* - T_1, \text{K}$	0.2	1.4
$T_1 - T_C, \text{K}$	0.6	4.2
N	-0.06	-0.18
T_2, K	160	180
$\Delta S_2/R$	$\ln 1.2$	$\ln 1.2$
$dT_2/dp, \text{K} \cdot \text{GPa}^{-1}$	42	?

ния $D \rightarrow H$ упорядочивается. Практическое совпадение температур T_1 и барических коэффициентов dT_1/dp $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ [9] и $(\text{ND}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ [11] обусловлено, скорее всего, отсутствием водородных связей $\text{N}-\text{H} \dots \text{F}(\text{O})$ в фазе *Стст*, наличие которых, как, например, в случае KDP и DKDP, при дейтерировании может приводить к росту температуры фазового перехода на десятки градусов [18].

Суммируя указанные выше факты, экспериментально определенные энтропии фазовых переходов при T_1 в вольфраматах можно представить как состоящие из следующих вкладов:

$$(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4 - R \ln 9.8 = R(\ln(4/1) + \ln(2/1) + \ln 1.2),$$

$$(\text{ND}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4 - R \ln 4.9 = R(\ln(4/1) + \ln(1/1) + \ln 1.2).$$

Изменения энтропии $R \ln(4/1)$ и $R \ln(2/1)$ обусловлены соответственно ориентационным упорядочением фтор-кислородных и аммонийных полиэдров, а величина $R \ln 1.2$ может быть связана со смещением отдельных атомов.

Особенность разупорядочения структуры *Стст* в $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ заключается в том, что в одной из полярных вершин полиэдра $[\text{MoO}_2\text{F}_4]$ был локализован атом F, а вторую занимали F и O с соотношением заселенностей 1/9 [15]. В результате перехода произошло лишь частичное упорядочение структуры: удалось локализовать только три атома F, образующих грань полиэдра $[\text{MoO}_2\text{F}_4]$, а остальные лиганды равновероятно занимают три вершины противоположной грани. Неполное упорядочение атомов F(O) в фазе *Pnma* позволяло предполагать возможность существования фазовых переходов в $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ при дальнейшем охлаждении кристалла. Аномалия $C_p(T)$ при T_2 едва ли связана с упорядочением лигандов, так как энтропия ΔS_2 невелика и совпадает с соответствующими энтропиями в обоих вольфраматах. В области температур ниже предельно достигнутой в экспериментах на адиабатическом калориметре были проведены измерения теплоемкости на установке PPMs (система измерения физических свойств). Каких-либо аномалий не обнаружено вплоть до 4 К. Таким образом, можно предполагать, что в $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ происходит постепенное замораживание беспорядка лигандов.

Предложенная в [15] модель искаженной фазы на первый взгляд затрудняет прямой расчет энтропии, связанной с упорядочением лигандов. Однако можно допустить существование прафазы G_0 в $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$, в которой все лиганды полностью разупорядочены, как, например, в $\text{Rb}_2\text{WO}_2\text{F}_4$ [5], и из которой могут происходить фазовые переходы ($G_0 \rightarrow \text{Стст}$ и $G_0 \rightarrow \text{Pnma}$). В этом случае возможен и переход первого рода между подгруппами *Стст* \rightarrow *Pnma*, при котором так необычно по сравнению с вольфраматами меняется заселенность вершин полиэдра атомами F(O) или число положений атома Mo — 4/3. В соответствии с [15] при переходе упорядочиваются оба тетраэдра NH_4 . Тогда энтропия

ΔS_1 представляет собой сумму вкладов, по смыслу соответствующих рассмотренным выше для вольфраматов

$$\begin{aligned} (\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4 - R \ln 8.9 \\ = R(\ln(4/3) + 2 \ln(2/1) + \ln 1.7). \end{aligned}$$

Значительный рост барического коэффициента dT_1/dp при замещении $\text{Mo} \rightarrow \text{W}$ указывает, безусловно, на существенное различие переходов в $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$. Еще одним подтверждением этой индивидуальности является поведение диэлектрической проницаемости. Зависимости $\epsilon(T)$ вольфрамата [10] свидетельствуют о сугубо несегнетоэлектрической природе структурных искажений при T_1 [19]. В случае молибденового оксифторида ситуация оказалась сложнее. С одной стороны, в искаженной фазе он не является сегнетоэластиком. С другой — не исключена возможность существования в фазе *Pnma* антисегнетоэлектрического состояния, о чем свидетельствует ряд экспериментальных фактов: 1) появление сверхструктуры в результате перехода *Стст* \rightarrow *Pnma* (увеличение вдвое объема примитивной ячейки); 2) первый род фазового перехода и большая величина энтропии ΔS_1 ; 3) отрицательный сдвиг T_1 в электрическом поле; 4) существенное различие величин ϵ в исходной и искаженной фазах и рост ϵ по мере приближения к T_1 ; 5) отсутствие петель гистерезиса при $T < T_1$. Согласно [20,21], перечисленные свойства соответствуют признакам, характерным для антисегнетоэлектриков, испытывающих переходы типа порядок–беспорядок, например NH_4HPO_4 и $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{IO}_6$.

О значительной роли аммонийных групп в механизме перехода при T_2 свидетельствует существенное влияние дейтерирования на устойчивость к давлению именно этой температуры [11]. Напомним, что в $(\text{ND}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ промежуточная фаза выклинивалась при относительно низком давлении: $< 0.2 \text{ GPa}$ за счет возросшей в несколько раз величины $dT_2/dp = 112 \text{ K} \cdot \text{GPa}^{-1}$ по сравнению с $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ (см. таблицу). С другой стороны, в соответствии с небольшими величинами ΔS_2 (см. таблицу) какие-либо процессы упорядочения при этом превращении явно отсутствуют. Что касается природы этого фазового перехода, то, судя по поведению ϵ и $\text{tg } \delta$, можно уверенно считать ее несегнетоэлектрической как в $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ [10], так и в $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$.

Ранее нами было показано, что в промежуточной фазе между T_1 и T_2 поведение теплоемкости $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ и $(\text{ND}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ удовлетворительно описывается в рамках феноменологической теории фазовых переходов Ландау. Судя по величине $\delta S_1/\Delta S_1$ (см. таблицу), характеризующей соотношение между скачком энтропии при T_1 и полным ее изменением в интервале T_1-T_3 , переход из фазы *Стст* в $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ также достаточно близок к трикритической точке. Представление избыточной теплоемкости молибдата в соответствии с уравнением [22], полученным на основе анализа термодинамического по-

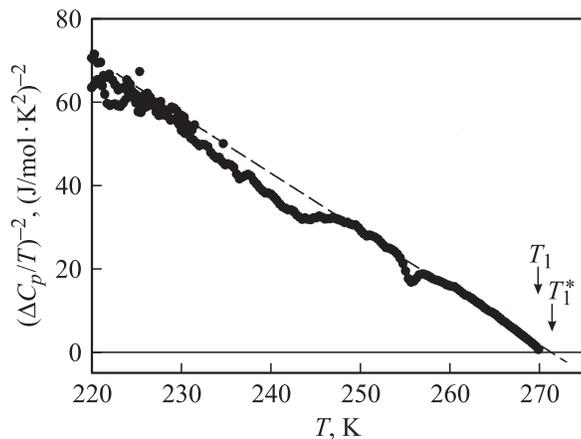


Рис. 6. Температурная зависимость квадрата обратной избыточной теплоемкости $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$.

тенциала $\Delta\Phi(p, T, \eta) = A\eta^2 + B\eta^4 + C\eta^6$,

$$\left(\frac{\Delta C_p}{T}\right)^{-2} = \left(\frac{2\sqrt{B^2 - 3A'C}}{A_T^2}\right) + \frac{12C}{A_T^3}(T_1 - T), \quad (1)$$

свидетельствует о том, что ΔC_p следует линейной зависимости от температуры в довольно широком интервале температур (рис. 6). Из таблицы видно, как повлияло замещение $\text{Mo} \rightarrow \text{W}$ на соотношения коэффициентов потенциала, в котором $A = A_T(T_1 - T_C) + A_T(T - T_1) = A' + A_T(T - T_1)$. Кроме того, величины $T_1^* - T_1$, $T_1 - T_C$ и $N = \pm\sqrt{B^2/3A_TCT_C}$, характеризующие степень близости перехода к трикритической точке, показывают, что в молибдате фазовый переход из фазы *Стст* приобрел черты более ярко выраженного правращения первого рода.

5. Заключение

Сравнение данных для $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ и родственного $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$, полученных в настоящей работе, свидетельствует о следующих последствиях замещения $\text{Mo} \rightarrow \text{W}$.

1) Энтропии фазовых переходов при T_1 и T_2 изменились в пределах ошибки их определения.

2) Существенно выросла неустойчивость исходной фазы *Стст* по отношению к гидростатическому давлению.

3) Не исключено появление анитсегнетоэлектрического состояния при $T < T_1$.

4) Анализ структуры и энтропии позволяет считать, что высокотемпературный переход связан с упорядочением обеих аммонийных групп и только с частичным упорядочением лигандов.

5) В приближении феноменологической теории фазовый переход из ромбической фазы стал более удаленным от трикритической точки.

Авторы признательны А.В. Карташеву за измерения теплоемкости на установке PPMS.

Список литературы

- [1] M. Vlasse, J.-M. Moutou, M. Cervera-Marzal, J.-P. Chaminade, P. Hagenmüller. *Rev. Chim. Miner.* **19**, 58 (1982).
- [2] Г.З. Пинскер, В.Г. Кузнецов. *Кристаллография* **13**, 1, 74 (1968).
- [3] В.Г. Сергиенко, М.А. Порай-Кошиц, Т.С. Ходашова. *ЖСХ* **13**, 3, 461 (1972).
- [4] A.M. Srivastava, J.F. Ackerman. *J. Solid State Chem.* **98**, 144 (1992).
- [5] A.A. Udovenko, N.M. Laptash. *Acta Cryst. B* **64**, 645 (2008).
- [6] K.R. Heier, A.J. Norquist, P.S. Halasyamani, A. Duarte, C.L. Stern, K.R. Poeppelmeier. *Inorg. Chem.* **38**, 762 (1999).
- [7] K.R. Heier, A.J. Norquist, C.G. Wilson, C.L. Stern, K.R. Poeppelmeier. *Inorg. Chem.* **37**, 76 (1998).
- [8] С.В. Мельникова, В.Д. Фокина, Н.М. Лапташ. *ФТТ* **48**, 1, 110 (2006).
- [9] И.Н. Флёрв, В.Д. Фокина, М.В. Горев, А.Д. Васильев, А.Ф. Бовина, М.С. Молокеев, А.Г. Кочарова, Н.М. Лапташ. *ФТТ* **48**, 4, 711 (2006).
- [10] И.Н. Флёрв, 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).
- [11] И.Н. Флёрв, В.Д. Фокина, М.В. Горев, Е.В. Богданов, М.С. Молокеев, А.Ф. Бовина, А.Г. Кочарова. *ФТТ* **49**, 6, 1093 (2007).
- [12] С.В. Мельникова, Н.М. Лапташ. *ФТТ* **50**, 3, 493 (2008).
- [13] С.В. Мельникова, А.Д. Васильев, Н.М. Лапташ. *Тр. симп. ОДРО-10. Издат.-печ. отд. Политехн. ин-та ЮФУ, Ростов н/Д* (2007). Ч. II. С. 172.
- [14] М.В. Горев, И.Н. Флёрв, А. Трессо, Д. Деню, А.И. Зайцев, В.Д. Фокина. *ФТТ* **44**, 10, 1864 (2002).
- [15] A.D. Vasiliev, N.M. Laptash. *Proc. of ISIF-2008. Vladivostok, Russia* (2008). P. 187.
- [16] J. Ravez, G. Peraudeau, H. Arend, S.C. Abrahams, P. Hagenmüller. *Ferroelectrics* **26**, 767 (1980).
- [17] И.Н. Флёрв, М.В. Горев, В.Д. Фокина, А.Ф. Бовина, Н.М. Лапташ. *ФТТ* **46**, 5, 888 (2004).
- [18] Б.А. Струков, М.А. Коржуев, А. Баддур, В.А. Копчик. *ФТТ* **13**, 1872 (1971).
- [19] Б.А. Струков, А.П. Леванюк. *Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. Наука, М.* (1983). 240 с.
- [20] В. Кенциг. *Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. ИЛ, М.* (1960). 234 с.
- [21] Г.А. Смоленский, В.А. Боков, В.А. Исупов, Н.Н. Крайник, Р.Е. Пасынков, М.С. Шур. *Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Наука, Л.* (1971). 476 с.
- [22] К.С. Александров, И.Н. Флёрв. *ФТТ* **21**, 2, 327 (1979).