

Изучение особенности фазовых переходов в $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ с помощью неупругого рассеяния нейтронов

© Л.С. Смирнов, А.И. Колесников*, И.Н. Флёров**,***, Н.М. Лапташ****

Институт теоретической и экспериментальной физики,
Москва, Россия

* Spallation Neutron Source, Oak Ridge National Laboratory,
Oak Ridge, Tennessee, USA

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

*** Сибирский федеральный университет,
Красноярск, Россия

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

E-mail: lsmirnov@nf.jinr.ru

(Поступила в Редакцию 15 января 2009 г.)

Выполнены исследования оксифторида $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ методом неупругого рассеяния нейтронов в широкой области температур 10–300 К при двух начальных энергиях нейтронов 15 и 60 meV. Обсуждается роль тетраэдрических аммонийных групп в механизме последовательных фазовых переходов при $T_1 = 201$ К и $T_2 = 160$ К.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 09-02-00062) и ORNL/SNS, управляемой UT-Battelle, LLC, Департамент энергии США (контракт DE-AC05-00OR22725); эксперименты в Аргонской национальной лаборатории были поддержаны Офисом общих наук по энергии, Отделение материаловедения департамента энергии США (контракт DE-AC02-06CH11357).

PACS: 61.05.F-, 64.60.Cn, 65.40.gd

1. Введение

Оксифториды, содержащие в структуре в качестве одного из главных элементов шестикоординированные (квазиоктаэдрические) анионы, рассматриваются как перспективные соединения для получения полярных материалов [1]. Действительно, в зависимости от соотношения фтора и кислорода (F:O) в полиэдре и взаимного расположения лигандов (cis-, trans-, fac-конфигурации) локальная симметрия квазиоктаэдров может быть тетрагональной, ромбической и тригональной. Центральный атом в полиэдре, как правило, смещен по направлению к атомам кислорода, что приводит к появлению дипольного момента. К настоящему времени известно значительное разнообразие химических соединений, которые могут быть объединены в несколько рядов оксифторидов, например, с общими формулами следующего вида: $A_3\text{MO}_x\text{F}_{6-x}$ ($x = 1, 2, 3$; $M = \text{Ti}, \text{Nb}, \text{W}, \text{Mo}$ и др.) и $A_2\text{MO}_2\text{F}_4$ ($M = \text{W}, \text{Mo}$), где A — одновалентный катион. Первые соединения, несмотря на низкую локальную симметрию шестикоординированных анионов и возможное существование в них дипольного момента, кристаллизуются преимущественно в кубической перовскитоподобной структуре типа эльпасолита-криолита с симметрией $Fm\bar{3}m$ [2–5] и, естественно, не обладают в этом состоянии макроскопической поляризации. Столь высокая симметрия объясняется возможным существованием в оксифторидах двух типов беспорядка. Первый тип — это разупорядочение атомов F(O) в

шестикоординированном анионе, второй связан с ориентационно разупорядоченным расположением анионов относительно друг друга в кристаллической решетке, при котором результирующий дипольный момент кристалла равен нулю. В то же время установлено, что при понижении температуры многие кубические оксифториды $A_3\text{MO}_x\text{F}_{6-x}$ претерпевают структурные фазовые переходы, сопровождающиеся появлением сегнетоэлектрических и сегнетоэластических состояний [3–6].

Симметрия оксифторидов группы $A_2\text{MO}_2\text{F}_4$ зависит от размера и формы одновалентного катиона A , и во всех известных случаях их структура является центросимметричной. Нарушение устойчивости исходной фазы по отношению к температуре надежно установлено лишь для аммонийсодержащих кристаллов [7–9].

Наиболее подробно изученным является оксифторид $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$, структура которого при комнатной температуре характеризуется ромбической симметрией (пр. гр. *Стсг*, $Z = 4$) [9,10]. При исследовании теплоемкости и двулучепреломления в широком интервале температур обнаружено, что этот кристалл претерпевает последовательность из двух фазовых переходов при температурах $T_1 = 201$ К и $T_2 = 160$ К [7,9]. Характер температурных зависимостей диэлектрической проницаемости вдоль трех главных кристаллографических направлений свидетельствует о несегнетоэлектрической природе структурных превращений [6]. Наличие избыточных вкладов ромбической фазы [7,9] в двулучепреломление и теплоемкость $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ в широком интервале тем-

ператур указывает на сложный характер фазового перехода при T_1 . Изменения энтропии, сопутствующие фазовым переходам, оказались существенно различающимися $\Delta S_1 = 19.0 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ ($\sim R \ln 10$) и $\Delta S_2 = 1.4 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ ($R \ln 1.2$) [9]. Таким образом, было очевидно, что высокотемпературный переход связан с процессами упорядочения неких структурных элементов, а низкотемпературный обусловлен небольшими смещениями атомов в уже упорядоченной фазе. Установлено, что температурная область стабильности промежуточной фазы сужается с увеличением гидростатического давления.

Кристаллическая структура исходной фазы $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ уточнена при 238 К [9] и при 297 К [10] с помощью рентгеновской монокристаллической дифрактометрии. В целом совпадающие результаты обоих исследований показали, что кристаллическая структура состоит из изолированных октаэдров $[\text{WO}_2\text{F}_4]$ *cis*-конфигурации и двух кристаллографически независимых аммонийных групп N1H_4 и N2H_4 . Движение частично упорядоченных октаэдров характеризуется динамическим ориентационным беспорядком, связанным с их вращением вокруг оси, на которой лежат локализованные атомы $\text{O} = \text{W}-\text{F}$. В отличие от работы [9], где рассматривалось лишь анизотропное движение всех атомов, в [10] была рассмотрена и обоснована модель структуры, включающая с высокой степенью достоверности разупорядочение центрального атома по двум позициям: $4c$ (центральный атом лежит на псевдочетверной оси шестикоординированного полиэдра — W1) и $16h$ (разупорядочение атома по четырем положениям — W2). Вследствие весьма короткого расстояния $\text{W1}-\text{W2}$ электронные облака атома в разных позициях перекрываются [10], и, скорее всего, именно поэтому на картах электронной плотности атомов W [9] зафиксировано ее равномерное распределение без участков с возрастающей плотностью, характерных для разупорядоченных положений атомов. С другой стороны, контур электронной плотности представляет собой квадрат с вершинами, ориентированными на позиции атомов $\text{F}(\text{O})$, что, вполне вероятно, свидетельствует о смещении атома W , связанном с его движением, обеспечивающим короткую связь $\text{W}-\text{O}$.

Атомы водорода не удалось локализовать, но в соответствии с симметрией окружения было сделано заключение, что тетраэдрические катионы N1H_4 и N2H_4 характеризуются, скорее всего, разной степенью ориентационного разупорядочения [9,10].

Ниже T_2 структура $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ характеризуется триклинной симметрией ($P\bar{1}$) и полным упорядочением атомов W , F и O [10]. Что касается аммонийных тетраэдров, то предполагалось, что они если и упорядочиваются, то не в полной мере.

Комплексный анализ кристаллической структуры и энтропии [9,10] позволяет считать, что механизм фазового перехода при T_1 может включать упорядочение как октаэдров (и соответственно центрального атома), так и тетраэдров.

Настоящая работа посвящена изучению механизма фазовых переходов в $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ с помощью неупругого

некогерентного рассеяния нейтронов (ННРН). Некогерентное сечение рассеяния нейтронов атомами водорода очень велико и примерно в 80 раз превышает эту величину для атомов W , O и F . Таким образом, измеренные спектры ННРН дают возможность получить селективную информацию о динамике ионов аммония.

2. Методика эксперимента, результаты измерений

Синтез образцов $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ был проведен по методике, описанной в [7].

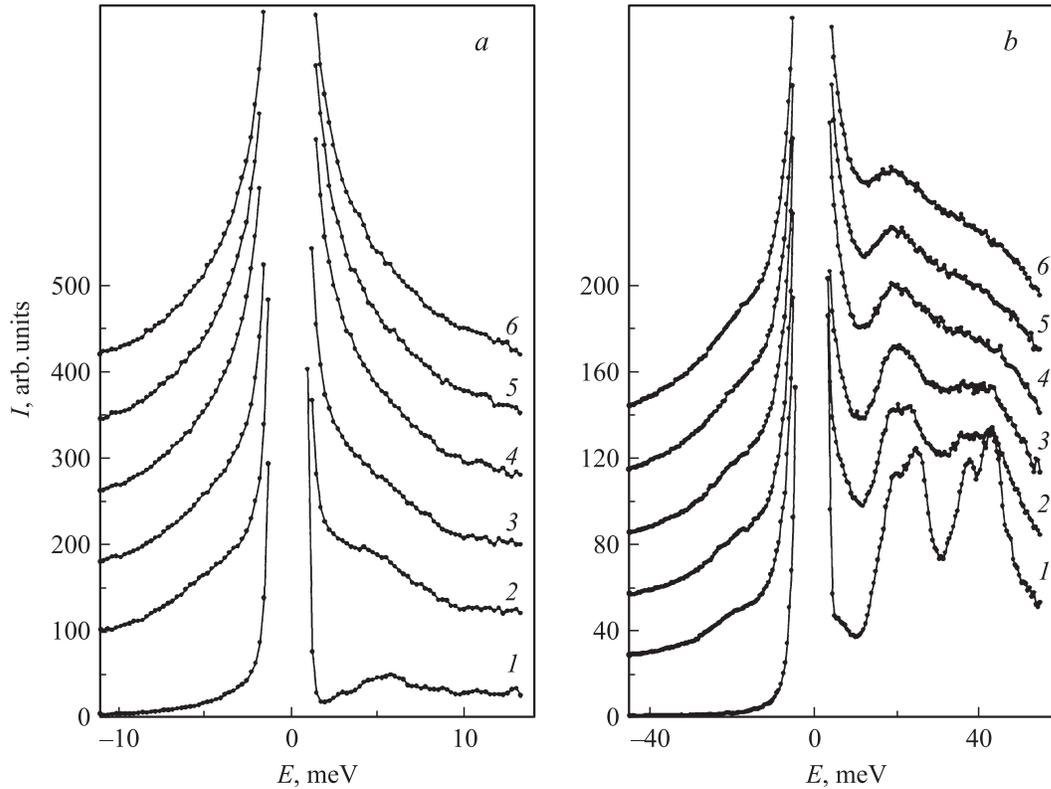
Измерения спектров ННРН выполнены на спектрометре высокого разрешения HRMECS Аргонской национальной лаборатории (ANL, USA) [11]. Использованы две начальные энергии $E_i = 15$ и 60 meV . Эксперименты проводились при шести температурах — 10, 140, 175, 210, 260 и 300 К с экспозицией в течение 16 h на одно измерение от образца в капсуле и по 8 h на измерение фона от пустой капсулы.

Результаты измерений спектров ННРН при $E_i = 15 \text{ meV}$ для разных температур представлены на рисунке, *a*. Спектр ННРН при 10 К не имеет вклада квазиупругого некогерентного рассеяния нейтронов (КНРН), и наблюдаемые максимумы на шкале переданной энергии приблизительно в интервале от 2.5 до 12 meV представляют водородные моды. В то же время уже при 140 К, т.е. ниже температуры фазового перехода при T_2 , появляется вклад КНРН, который при 175 К и более высоких температурах довольно быстро возрастает. В промежуточной фазе при 175 К и в исходной ромбической фазе *Стст* при 210 К вклады КНРН в спектры ННРН практически перекрываются с интенсивностями водородных мод.

Спектры ННРН, полученные при $E_i = 60 \text{ meV}$ при аналогичных температурах, представлены на рисунке, *b*. Спектр при 10 К дает информацию о парциальной вибрационной плотности состояний водородных мод в области переданной энергии приблизительно от 10 до 50 meV.

Максимумы на кривых спектров ННРН, полученных при $E_i = 15$ и 60 meV и температуре 10 К, дают возможность выделить и определить энергии аммонийных мод. Расположение спектров ННРН было выполнено путем аппроксимации пиков гауссианами. Полученные результаты представлены в таблице.

Результаты изучения методом инфракрасной (ИК) спектроскопии колебательных мод $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ при комнатной температуре [12] также представлены в таблице. Колебательные моды, определенные с помощью ИК-исследования, отличаются от водородных мод. Симметричное обозначение колебательных мод, полученных из ИК-исследований, соответствует анионному комплексу $[\text{WO}_2\text{F}_4]^{2-}$ [12]. Водородные моды с энергиями 36.1 и 43.4 meV могут быть приписаны либрационным модам ионов аммония. Естественно, что колебательные моды анионного комплекса не наблюдаются в спектрах ННРН.



Спектры ННРН от $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$, полученные с помощью нейтронов с начальными энергиями $E_i = 15$ (a) и 60 meV (b), при температурах 10 (1), 140 (2), 175 (3), 210 (4), 260 (5), 300 К (6).

Оценки множителей, входящих в выражение интенсивности ННРН, могут быть выполнены путем деления поперечного сечения некогерентного рассеяния нейтронов σ_{inc}^i для атома с номером i на массу атома M_i : $\Sigma_{\text{inc}}^i = \sigma_{\text{inc}}^i/M_i$ [13]. Величины Σ_{inc}^i определяют парциальный вклад каждого атома в интенсивность некогерентного рассеяния нейтронов. Для атомов N, W, O и F эти параметры принимают соответственно значения 0,8, 0,03, 0,53 и 0,45, которые оказываются

весьма незначительными по сравнению с величиной, характерной для атома H (81,7).

Таким образом, с помощью ННРН наблюдаются предпочтительно только водородные моды, в то время как в экспериментах с ИК зафиксированы только внутренние моды комплекса $[\text{WO}_2\text{F}_4]^{2-}$.

3. Обсуждение

В результате измерений неупругого некогерентного рассеяния нейтронов получена информация о водородных модах в $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ при температуре 10 К. В процессе повышения температуры при 140 К квазиупругое некогерентное рассеяние нейтронов вносит значительный вклад в интенсивность ННРН, перекрывающийся с пиками водородных мод. В области низких значений переданных энергий (2–10 meV) уже при температуре выше T_2 в температурном интервале от 175 до 300 К наблюдается преимущественно квазиупругое некогерентное рассеяние нейтронов. Значительный вклад КНРН указывает на уменьшение величины вращательного барьера, препятствующего переориентации ионов аммония в температурной области фазовых переходов при температурах T_2 и T_1 .

Неупругое некогерентное рассеяние нейтронов на ориентационных степенях свободы ионов аммония при повышении температуры сопровождается более бы-

Колебательные моды в $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$

Энергия, meV		Водородные моды
ННРН, $T = 10$ К	ИК, $T = 300$ К [12]	
2.9		NH_4 , решетка
4.5		NH_4 , решетка
5.9		NH_4 , решетка
7.7		NH_4 , решетка
10.8		NH_4 , решетка
18.9		NH_4 , ν_5
25.6		NH_4 , ν_5
	30.9	B_1 , ν_{11}
	32	A_1 , ν_5
	35	B_2 , ν_{14}
36.1		NH_4 , ν_6
43.4		NH_4 , ν_6
	47.8	A_1 , ν_4

стрым уширением пиков водородных мод по сравнению с ННРН на трансляционных степенях свободы водородных мод. С повышением температуры пики водородных либрационных мод с энергиями 36.1 и 43.4 meV исчезают раньше по сравнению с пиками от водородных трансляционных мод с энергиями 18.9 и 25.6 meV (см. рисунок, *b*).

Таким образом, изучение вибрационных свойств $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ с помощью некогерентного неупругого рассеяния нейтронов показало значительное участие ионов аммония в процессе обоих фазовых переходов. Однако более полное понимание этих фазовых переходов требует детального изучения кристаллических структур исходной и искаженных фаз путем нейтронографических исследований, позволяющих определить координаты и степень разупорядочения атомов водорода.

Совокупность структурных данных [9,10] и результаты исследований динамики $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ с помощью ННРН позволяют предложить объяснение вклада аммонийных тетраэдров в аномальное поведение теплоемкости на основе теории Полинга [14]. Присутствие в элементарной ячейке двух кристаллографически неэквивалентных групп N1H_4 и N2H_4 дает возможность предположить, что, имея разное окружение ближайших соседей, оба иона находятся в разных потенциальных полях, что и обуславливает наличие двух либрационных мод разной энергии, принадлежащих разным ионам аммония. При сравнительно высокой температуре, а именно выше первой критической температуры $T_1 = 201$ К, вращательный барьер к переориентации или активационная энергия не превосходят по величине обе энергии либрационных мод. По теории Полинга в таком случае оба иона аммония совершают переориентационные прыжки, что фиксируется с помощью квазиупругого некогерентного рассеяния нейтронов. С понижением температуры параметры кристаллической решетки уменьшаются, что сопровождается ростом вращательного барьера. При температуре T_1 вращательный барьер становится больше энергии либрационной моды 36.1 meV одного из ионов аммония, который перестает совершать переориентационные прыжки и становится упорядоченным. Можно допустить, что упорядочение октаэдра служит первичной причиной искажения структуры и является триггерным механизмом для упорядочения групп N1H_4 . В соответствии с [10] можно предполагать, что в низкотемпературной фазе ион N2H_4 с энергией либрационной моды 43.4 meV остается разупорядоченным. Его упорядочение может происходить постепенно при дальнейшем понижении температуры безотносительно к фазовым переходам. Такое обстоятельство встречается нередко; например, оно наблюдалось в аммонийных фторидах NH_4MF_3 ($M = \text{Mn}, \text{Co}$) со структурой перовскита [15].

В поддержку предложенной модели аномального поведения теплоемкости в области 160–201 К в $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ свидетельствуют следующие приближенные оценки. С одной стороны, разница между критическими температурами составляет ~ 40 К, с другой — разница между энергиями двух либрационных

мод, соответствующих двум ионам аммония, равна примерно 7 meV, что при переводе в температурную шкалу составляет приблизительно 70 К. Таким образом, кристаллографически независимые ионы аммония за счет ближайшего окружения находятся в потенциальных ямах с разными энергиями активации и барьерами переориентации, что определяет связь между температурами фазовых переходов, энергиями либрационных мод и последовательностью упорядочения при трансформации из высокотемпературной фазы в низкотемпературную.

Вернемся к рассмотрению величин энтропии при фазовых переходах, характера ее поведения в промежуточной фазе, а также изменения энтропии в точке превращения при температуре T_1 , т.е. скачка энтропии δS_1 [9]. Последняя величина легко определяется из данных по исследованию $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ методом квазистатических термограмм, который позволил установить величину скрытой теплоты перехода $\delta H_1 = 620$ J/mol [9]. Используя соотношение $\delta S_1 = \delta H_1/T_1$, связывающее скрытую теплоту и скачок энтропии, находим величину $\delta S_1 = 3.1$ J/mol · K $\approx R \ln 1.5$. Так как δS_1 оказывается меньше величины $R \ln 2$, с достаточной долей уверенности можно считать, что в точке высокотемпературного перехода не происходит полного упорядочения ни тетраэдрического катиона с меньшей либрационной энергией, ни октаэдрического аниона.

Плавное изменение энтропии в промежуточной фазе [9] можно интерпретировать как связанное с плавным постепенным нарастанием величины потенциальных барьеров, сопровождающимся постепенным изменением вероятности заселенностей позиций, соответствующих разупорядоченным состояниям групп $[\text{WO}_2\text{F}_4]^{2-}$ и NH_4^+ . Небольшая величина ΔS_2 свидетельствует об отсутствии каких-либо процессов упорядочения в структуре $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ при этой температуре и обусловлена, скорее всего, небольшим смещением каких-то атомов. Можно предположить, что таковыми являются атомы азота, меняющие свое положение равновесия в результате полного или частичного упорядочения тетраэдров.

4. Заключение

Выполнены исследования $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ методом неупругого некогерентного рассеяния нейтронов. Наблюдение нарастающего вклада квазиупругого некогерентного рассеяния нейтронов в интенсивность их некогерентного рассеяния при повышении температуры от 10 до 300 К, обусловленного ионами аммония, подтверждает справедливость гипотезы [9] об определяющем вкладе упорядочения тетраэдрических катионов в энтропию высокотемпературного фазового перехода. Для более глубокого понимания механизма обоих фазовых переходов необходимы исследования структуры исходной и искаженных фаз методом упругого рассеяния нейтронов как протонированного, так и дейтерированного соединения.

Список литературы

- [1] P.A. Maggard, S.N. Tiffany, C.L. Stern, K.R. Poeppelmeier. *J. Solid State Chem.* **175**, 27 (2003).
- [2] G. Pausewang, W. Rüdorff. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **364**, 69 (1969).
- [3] J. Ravez, G. Peraudeau, H. Frensd, S.C. Abrahams, P. Hagenmüller. *Ferroelectrics* **26**, 767 (1980).
- [4] M. Fouad, J.P. Chaminade, J. Ravez, P. Hagenmüller. *Rev. Chim. Miner.* **24**, 1 (1987).
- [5] I.N. Flerov, V.D. Fokina, A.F. Bovina, N.M. Laptash. *Solid State Sci.* **6**, 367 (2004).
- [6] И.Н. Флёров, В.Д. Фокина, А.Ф. Бовина, Е.В. Богданов, М.С. Молокеев, А.Г. Кочарова, Е.И. Погорельцев, Н.М. Лапташ. *ФТТ* **50**, 497 (2008).
- [7] С.В. Мельникова, В.Д. Фокина, Н.М. Лапташ. *ФТТ* **48**, 110 (2006).
- [8] С.В. Мельникова, Н.М. Лапташ. *ФТТ* **50**, 493 (2008).
- [9] И.Н. Флёров, В.Д. Фокина, М.В. Горев, А.Д. Васильев, А.Ф. Бовина, М.С. Молокеев, А.Г. Кочарова, Н.М. Лапташ. *ФТТ* **48**, 711 (2006).
- [10] N.M. Laptash, A.A. Udoenko, A.B. Slobodyuk, V.Ya. Kovun. *Abstracts of 14th Eur. Symp. on Fluorine Chemistry. Poznan, Poland (2004)*. P. 253.
- [11] A.I. Kolesnikov, J.N. Zanotti, C.-K. Loong. *Neutron News* **15**, 19 (2004).
- [12] А.В. Войт, А.А. Машковский, Н.М. Лапташ, В.Я. Кавун. *ЖСХ* **47**, 642 (2006).
- [13] M. Bée. *Quasielastic neutron scattering*. Adam Hilger, Bristol, Philadelphia (1988). 179 p.
- [14] L. Pauling. *Phys. Rev.* **36**, 430 (1930).
- [15] М. Длоуга, С. Вратислав, И. Натканец, Л.С. Смирнов. *Кристаллография* **43**, 237 (1998).