

Фазовые переходы в ромбическом оксофториде $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$

© С.В. Мельникова, Н.М. Лапташ*

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: msv@iph.krasn.ru, laptash@icp.dvo.ru

(Поступила в Редакцию 25 июня 2007 г.)

Выращены монокристаллы $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$, проведены поляризационно-оптические исследования, выполнены измерения двупреломления в диапазоне температур 90–350 К. Обнаружена последовательность изменения фаз: $G_0 \leftrightarrow G_1 \leftrightarrow G_2$. Установлено, что фазовый переход при $T_{01} \approx 267$ К первого рода с температурным гистерезисом $\delta T_{01} \approx 0.6$ К. Найдена слабая аномалия $\Delta n(T)$ при $T_{02} \approx 180$ К. Показано, что кристалл в процессе фазовых переходов сохраняет ромбическую симметрию.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ (грант НШ-4137.2006.2) и РФФИ (грант № 08-02-00091).

PACS: 61.66.Fn, 77.80.Bh, 78.20.Fm

Полярные нецентросимметричные оксофторидные анионы $\text{MO}_x\text{F}_{6-x}^-$ ($M = \text{Nb}, \text{Mo}, \text{W}$; $x = 1, 2, 3$) потенциально являются прекрасными строительными блоками для создания полярных структур, обладающих рядом ценных физических свойств (пиро-, сигнето- и пьезоэлектричество, генерация второй оптической гармоники) [1]. Их вхождение в нецентросимметричную кристаллическую решетку обеспечивает возможность предотвращения нейтрализации дипольных моментов отдельных октаэдров [2]. Однако на практике многие, если не большинство, оксофторидные соединения переходных металлов, содержащих такие полярные анионы, оказываются ориентационно неупорядоченными, с полным фтор-кислородным беспорядком и отсутствием результирующей полярности [1]. Относительно большое семейство разупорядоченных неполярных оксофторидов $\text{A}_2\text{BMO}_3\text{F}_3$ ($A, B = \text{K}, \text{Rb}, \text{Tl}, \text{Cs}, \text{NH}_4$; $M = \text{Mo}, \text{W}$), содержащих локально полярную псевдооктаэдрическую единицу: кристаллизуется в структурном типе эльпосолита (кубическая симметрия, пространственная группа $Fm\bar{3}m$, число молекул в элементарной ячейке $Z = 4$). С понижением температуры они испытывают структурные фазовые переходы (ФП) сегнетоэлектрической или сегнетоэластической природы, обусловленные процессами упорядочения в анионной подрешетке [3]. Размер центрального в октаэдре атома M существенно влияет на температуру перехода из кубической фазы. В соединениях с молибденом переход происходит при температуре на 50–70 К выше, чем в вольфраматах [3–5].

В настоящей работе проведен сравнительный анализ ФП в родственных оксофторидных соединениях молибдена и вольфрама $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$.

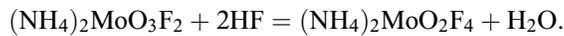
Согласно [6], $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ кристаллизуется в ромбической сингонии $Cmcm$ ($Z = 4$), $a = 5.952(1)$ Å, $b = 14.441(1)$ Å, $c = 7.157(1)$ Å с разупорядочением одного из кислородов и трех фторов в экваториальной плоскости октаэдра. Беспорядок в структуре этого ком-

плекса имеет динамическую природу и связан с реориентацией октаэдров WO_2F_4 вокруг псевдооси четвертого порядка [7]. Недавно [8,9] в этом кристалле обнаружен структурный ФП первого рода при $T_{01} = 202$ К с температурным гистерезисом $\delta T_{01} \approx 6$ –12 К. Переход сопровождается двойникованием и изменением симметрии $Cmcm \leftrightarrow \bar{1}$. Найдена слабая дополнительная аномалия ДСМ-сигнала при $T_{02} \approx 170$ К. Суммарный тепловой эффект обеих аномалий составляет $\Sigma \Delta H_i = 3200 \pm 400$ J/mol, $\Sigma \Delta S_i = 16.5 \pm 2.0$ J/mol·К. Фазовый переход при T_{01} был отнесен к превращениям типа порядок–беспорядок. Аномалии двупреломления и теплоемкости при $T_{02} \approx 170$ К связаны с дополнительной реориентацией в тетраэдрическом комплексе.

Оксофторомолибдат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ является основным продуктом взаимодействия исходных оксидных соединений молибдена (триоксида MoO_3 или парамолибдата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) с гидродифторидом аммония (NH_4HF_2) [10–12]. Соединение впервые было описано в 1867 г. [13], но данные о его кристаллической структуре отсутствуют.

Мы выполнили поляризационно-оптические исследования и измерение двупреломления кристалла $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ в широком интервале температур с целью поиска и первичного исследования ФП в нем. Двупреломление исследовалось на пластинках срезов (001), (010) и (100) с использованием компенсатора Берека с точностью $\cong 10^{-5}$ и компенсатора Сенармона с чувствительностью не ниже $\cong 10^{-7}$ на длине волны 6328 Å. Первый метод использовался для определения абсолютного значения измеряемой величины, второй позволял исследовать ее температурную зависимость. Все опыты выполнялись в интервале температур от 90 до 350 К. Поляризационно-оптические, кристаллооптические наблюдения и измерение показателей преломления проводились с помощью поляризационного микроскопа Axiolab.

Для выращивания объемных монокристаллов $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ в качестве расходного материала использовали $(\text{NH}_4)_3\text{MoO}_3\text{F}_3$, полученный путем взаимодействия раствора молибдата аммония и концентрированного раствора NH_4F (40%) с образованием обильного белого осадка. Молибдат может быть легко получен простым растворением триоксида молибдена в аммиаке. В белом осадке кроме $(\text{NH}_4)_3\text{MoO}_3\text{F}_3$ может содержаться примесь $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_3\text{F}_2$. Оба этих комплекса легко растворимы в HF с образованием водного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$:



В результате медленного испарения полученного раствора на воздухе образуются крупные монокристаллы $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ в виде призм или толстых пластин. Рентгеновские дифрактограммы порошков этих двух кристаллов при комнатной температуре оказались идентичными с малыми отличиями в значениях параметров элементарной ячейки.

Форма выросших кристаллов подобна $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ [8], однако в молибдате оси элементарной ячейки расположены иным образом по отношению к огранке. Монокристаллы $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ имеют наименьший размер вдоль кристаллографического направления [010] ($b = 14.486 \text{ \AA}$). Вдоль длины кристалла элементарная ячейка имеет самый малый параметр ($a = 5.966 \text{ \AA}$), а направление [001] ($c = 7.112 \text{ \AA}$) расположено вдоль среднего размера призмы. Кристаллы обладают совершенной плоскостью спайности (010), что в значительной степени усложнило задачу изготовления тонких пластинок поперечных срезов.

Исследования в поляризованном свете показали, что при комнатной температуре в пластинках прямых кристаллографических направлений $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ наблюдается ровное и прямое погасание, характерное для ромбической симметрии. Однако эллипсоид показателей преломления (оптическая индикатриса) имеет иную форму по сравнению с вольфрамовым соединением: плоскость оптических осей расположена по (100), угол оптических осей близок к 90° . Соотношение показателей преломления таково: $n_c = n_g \approx 1.59$; $n_a = n_m \approx 1.57$; $n_b = n_p \approx 1.56$. Форма эллипсоида соответствует оптически положительному кристаллу. При низких температурах (100 К) форма индикатрисы изменяется и кристалл становится оптически отрицательным. Плоскость оптических осей меняет ориентацию на (010), в направлении [100] виден выход острой биссектрисы, соотношение показателей преломления изменяется: $n_c = n_g$; $n_b = n_m$; $n_a = n_p$.

Результаты исследования температурных зависимостей двупреломления Δn_a , Δn_b и Δn_c кристалла $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ представлены на рис. 1. Кристалл обладает большой анизотропией показателей преломления, и, как следствие этого, его можно отнести к числу

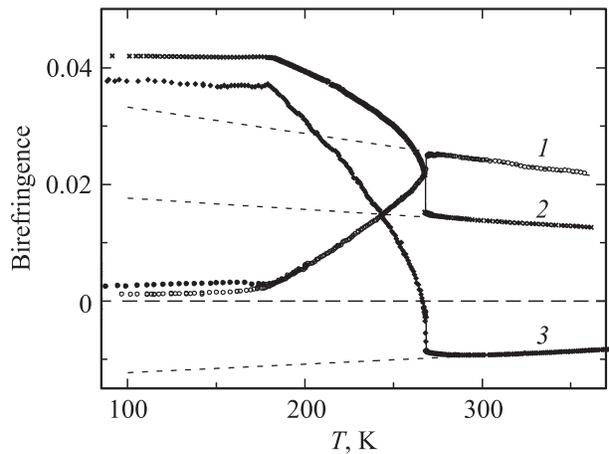


Рис. 1. Температурная зависимость двупреломления $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$. 1 — Δn_a , 2 — Δn_b , 3 — Δn_c .

сильно двупреломляющих веществ. При комнатной температуре наибольшее значение величины двупреломления ($\Delta n_a = 0.023$) обнаруживается в направлении [100], наименьшее — по [001] ($\Delta n_c = 0.009$). При распространении света вдоль [010] двупреломление кристалла составляет $\Delta n_b = 0.014$. Зависимость двупреломления от температуры в области 370–280 К имеет линейный характер, а ниже наблюдается небольшое отклонение от линейности. При 267 К обнаруживается резкий скачок величины двупреломления. В процессе дальнейшего охлаждения двупреломление в направлении [010] плавно возрастает, достигнув насыщения ($\Delta n_b \approx 0.041$) при 170 К, а вдоль [100] оно также плавно уменьшается до значения $\Delta n_a = 0.0011$ – 0.0015 . Наибольшее изменение двупреломления наблюдается при распространении света вдоль [001]: в области перехода оптическая анизотропия скачком уменьшается почти до нуля, затем изменяет знак и плавно возрастает с понижением температуры. В области $T \approx 180 \text{ К}$ заметен перегиб в зависимостях $\Delta n(T)$ (рис. 1). Кроме того, эта температура характерна тем, что здесь существенно изменяются условия наблюдения. При $T > 180 \text{ К}$ измерения проходят при хороших условиях: четкая компенсация, узкие линии, хорошая повторяемость. Ниже 170 К перечисленные условия наблюдения резко ухудшаются, и результаты не повторяются при новых циклах измерений. Этот факт показан на примере зависимости $\Delta n_a(T)$, где темные и светлые кружки относятся к разным циклам измерений.

На рис. 1 штриховыми линиями показана экстраполированная зависимость температурного хода двупреломления из исходной фазы. Видно, что в исследованном кристалле в широком интервале температур выше ФП наблюдается строгая линейная температурная зависимость. Ниже $T \approx 267 \text{ К}$ наблюдается ФП, сопровождающийся скачком двупреломления и температурным гистерезисом $\delta T_{01} \approx 0.6 \text{ К}$ (рис. 2). Температура ФП в процессе охлаждения $T_{01\downarrow} = 267.2 \text{ К}$, при нагревании $T_{01\uparrow} = 267.8 \text{ К}$.

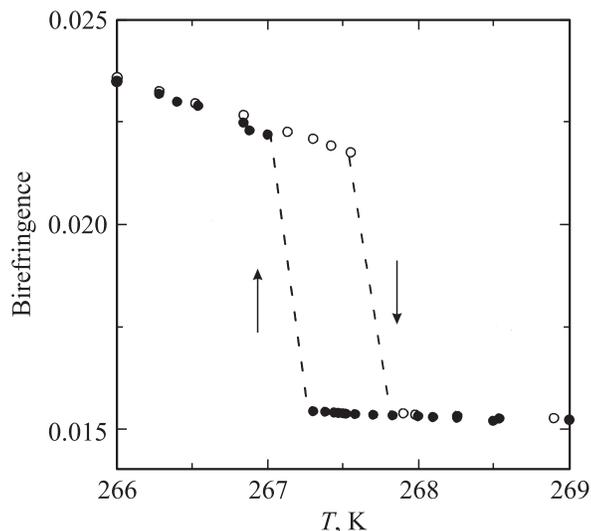


Рис. 2. Поведение двупреломления $\Delta n_b(T)$ вблизи T_{01} .

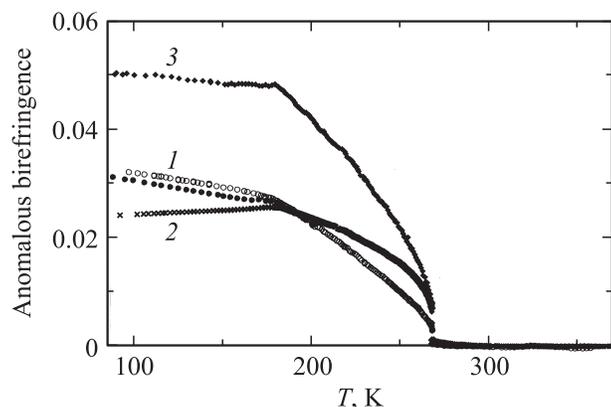


Рис. 3. Зависимость аномальной части двупреломления кристалла $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ от температуры. 1 — Δn_a , 2 — Δn_b , 3 — Δn_c .

Из наблюдений в поляризованном свете кристаллических образцов различной толщины установлено, что во всем исследованном интервале температур погасание пластинок срезов (100), (010) и (001) остается ровным и прямым, двойников не видно. Изменение знака двупреломления по оси [001] сопровождается появлением, сменой и исчезновением цветов интерференции немного ниже перехода T_{01} . Вдоль оси [100], где при комнатной температуре наблюдается наибольшая оптическая анизотропия, ниже 180 К видна интерференционная окраска, говорящая о слабой оптической анизотропии.

На рис. 3 изображена аномальная часть двупреломления $\delta n(T)$, представляющая собой отклонение измеряемой величины от экстраполированной линейной зависимости (рис. 1). Видно, что в отличие от вольфрамата [8] здесь слабо выражены предпереходные явления. Аномальная часть двупреломления возникает скачком при T_{01} , составляющим около 10% от максимального значения, затем плавно нарастает. В области 180 К наклон

кривой изменяется. Таким образом, исследованную температурную область можно разделить на три части: исходная ромбическая фаза G_0 , фазы G_1 (267–180 К) и G_2 (ниже 180 К). Температурное поведение двупреломления в фазе G_1 хорошо описывается теорией Ландау для переходов первого рода, близких к трикритической точке. Как показано в [14], для количественных расчетов аномалий физических свойств, сопровождающих такие переходы, необходимо учитывать член шестого порядка в разложении термодинамического потенциала. И тогда при условии $\delta n \sim \eta^2$ должна выполняться линейная зависимость $(\delta n - 2/3\delta n_0)^2 \sim (T_{01} - T)$. Здесь δn_0 — величина скачка двупреломления при переходе, η — параметр порядка. Из рис. 4 следует, что ФП в $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ действительно близок к трикритической точке: в области фазы G_1 все экспериментальные данные укладываются на прямые 1–3, а величина $T_{cr} - T_{01} \approx 0.4$ К.

Несмотря на внешнюю схожесть температурных зависимостей $\Delta n(T)$ в молибдате (рис. 1) и вольфрамите [8] (переходы первого рода, сопровождающиеся скачками двупреломления), в этих кристаллах наблюдается много различий. Во-первых, уже при комнатной температуре кристаллы отличаются формой оптической индикатрисы, что указывает на возможные небольшие отличия в структурах этих веществ. Во-вторых, в $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ выше ФП в широком интервале температур имеют место сильные предпереходные „хвосты“ двупреломления, величина которых составляет до 30% от скачка при T_{01} , характерные для переходов типа порядок–беспорядок и указывающие на существенное упорядочение структурных элементов в результате ФП [9]. В молибдате наблюдается строгая линейная зависимость $\Delta n(T)$ в исходной фазе вплоть до температуры перехода (рис. 1). Этот факт свидетельствует о том, что при переходе T_{01} имеет место смещение структурных элементов.

Наибольшее различие между кристаллами состоит в том, что при переходе T_{01} в вольфрамите изме-

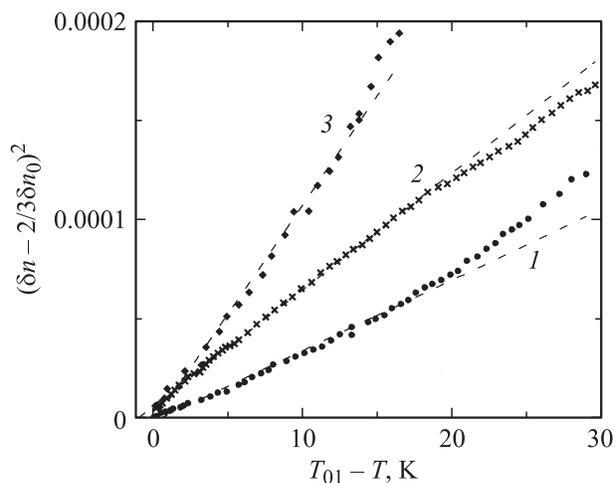


Рис. 4. Температурная зависимость квадрата аномальной части двупреломления $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$. 1 — Δn_a , 2 — Δn_b , 3 — Δn_c .

няется сингония кристалла ($C_{3v} \leftrightarrow \bar{1}$), появляются сдвиговые компоненты тензора спонтанной деформации и переход имеет сегнетоэластическую природу. Кристалл разбивается на оптически различимые двойники. В $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ ниже T_{01} такие двойники не обнаружены, что с большой степенью вероятности указывает на то, что кристалл остается в ромбической симметрии. Кроме того, в этих кристаллах ниже перехода имеют место абсолютно разные зависимости двупреломлений вдоль осей [100] и [010]. Так, в $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ вдоль [100] ниже T_{01} двупреломление резко уменьшается, тогда как в соединении с W оно скачком возрастает. Вдоль [010] $\Delta n_b(T)$ скачком возрастает в молибдате, тогда как в вольфрамите уменьшается. Все эти наблюдения указывают как на различие симметрии кристаллов в фазе G_1 , так и на разную природу ФП при T_{01} . Вполне допустимо предположить, что кристалл $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ в результате ФП теряет или только центр инверсии и испытывает превращение $mmm \leftrightarrow mm2(222)$, или обнаруживает изменение трансляционной симметрии без изменения точечной группы. В первом случае он может быть сегнетоэлектриком при температурах ниже T_{01} .

Аномалии двупреломления в области температур 170–180 К очень похожи в обоих кристаллах. Это слабые перегибы кривых $\Delta n(T)$. Они сопровождаются ухудшением условий эксперимента и нестабильностью результатов измерений в фазе G_3 .

Температура ФП кристалла $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ на 65 К выше, чем в изоморфном вольфрамите [8]. Таким образом, в ромбических аммонийных кристаллах $\text{A}_2\text{MO}_2\text{F}_4$ наблюдается та же закономерность, что и в эльпасолитах [3–5]. Несмотря на небольшое различие в величине ионных радиусов молибдена (0.6 Å) и вольфрама (0.59 Å), наблюдается значительная разница в температурах ФП. Возможно, правы авторы [15], предполагающие, что на температуру перехода в оксифторидах может оказать влияние возрастание степени ковалентности связи М–О при замещении $W \rightarrow \text{Mo}$. Это же может быть причиной различия симметрии искаженных фаз.

Проведенные нами исследования $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ позволили обнаружить две температуры, где зависимости $\Delta n(T)$ испытывают аномалии. При $T_{01} \approx 267$ К происходит ФП, сопровождающийся скачком двупреломления и температурным гистерезисом $\delta T_{01} \approx 0.6$ К, характерными для переходов первого рода. Температурное поведение двупреломления в фазе G_1 хорошо описывается теорией Ландау для переходов первого рода, близких к трикритической точке, величина $(T_{\text{cr}} - T_{01}) \approx 0.4$ К. Переход при 180 К сопровождается слабой аномалией $\Delta n(T)$, и фаза G_2 характеризуется нестабильностью результатов измерений и ухудшением условий эксперимента. Кристалл в процессе ФП сохраняет ромбическую симметрию.

Авторы благодарят А.Д. Васильева за любезно предоставленные данные о параметрах элементарной ячейки кристалла при комнатной температуре.

Список литературы

- [1] R.L. Withers, F.J. Brink, Y. Liu, L. Noren. *Polyhedron* **26**, 290 (2007).
- [2] P.A. Maggard, S.N. Tiffany, C.L. Stern, K.R. Poeppelmeier. *J. Solid State Chem.* **175**, 27 (2003).
- [3] J. Ravez, G. Pereudeau, H. Arend, S.C. Abrahams, P. Hagenmüller. *Ferroelectrics* **26**, 767 (1980).
- [4] И.Н. Флёрров, М.В. Горев, В.Д. Фокина, А.Ф. Бовина, М.С. Молокеев, Ю.В. Бойко, В.Н. Воронов, А.Г. Кочарова. *ФТТ* **48**, 99 (2006).
- [5] И.Н. Флёрров, М.В. Горев, В.Д. Фокина, А.Ф. Бовина, М.С. Молокеев, Е.И. Погорельцев, Н.М. Лапташ. *ФТТ* **49**, 136 (2007).
- [6] N.M. Laptash, A.A. Udovenko, A.B. Slobodyuk, V.Ya. Kavun. *Abstr. 14 Europ. Symp. Fluorine Chem. Poznan (Poland)* (2004). P. 253.
- [7] Е.И. Войт, А.В. Войт, А.А. Машковский, Н.М. Лапташ, В.Я. Кавун. *ЖСХ* **47**, 661 (2006).
- [8] С.В. Мельникова, В.Д. Фокина, Н.М. Лапташ. *ФТТ* **48**, 110 (2006).
- [9] И.Н. Флёрров, 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] Л.К. Маринина, Э.Г. Раков, В.Д. Братишко, Б.В. Громов, С.А. Коканов. *ЖНХ* **15**, 3279 (1970).
- [11] G. Pausewang. *Z. Naturforsch.* **266**, 1218 (1971).
- [12] Л.К. Маринина, Э.Г. Раков, Б.В. Громов, Б.В. Минаев, С.А. Коканов. *Тр. МХТИ им. Д.И. Менделеева* **67**, 83 (1970).
- [13] D. Delafontaine. *Archives Phys. Natur.* **30**, 232 (1867).
- [14] С.В. Мельникова, И.Н. Флёрров, К.С. Александров. *ФТТ* **23**, 246 (1981).
- [15] G. Péraudeau, J. Ravez, P. Hagenmüller, H. Arend. *Solid State Commun.* **27**, 591 (1978).