

Механизм и природа фазовых переходов в оксифториде $(\text{NH}_4)_3\text{MoO}_3\text{F}_3$

© И.Н. Флёрв, В.Д. Фокина, А.Ф. Бовина, Е.В. Богданов, М.С. Молокеев,
А.Г. Кочарова, Е.И. Погорельцев*, Н.М. Лапаш**

Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук,
660036 Красноярск, Россия

* Политехнический институт Сибирского федерального университета,

660074 Красноярск, Россия

** Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук,

690022 Владивосток, Россия

E-mail: flerov@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 18 июля 2007 г.)

Выполнены исследования температурных зависимостей теплоемкости, параметра элементарной ячейки и диэлектрической проницаемости криолита (пространственная группа $Fm\bar{3}m$) $(\text{NH}_4)_3\text{MoO}_3\text{F}_3$. Обнаружены структурные фазовые переходы при 297 и 205 К, природа которых оказалась соответственно сегнетоэлектрической и сегнетоэластической. Механизм структурных искажений обсуждается на основе энтропийных параметров, фазовых диаграмм температура–давление и карт распределения электронной плотности критических атомов. Выполнен анализ влияния размера и формы катионов на фазовые переходы в оксифторидах $A_2A'MO_3F_3$ ($A, A' = \text{NH}_4, \text{K}; M = \text{Mo}, \text{W}$).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 06-02-16102), гранта Президента РФ для поддержки ведущих научных школ РФ (НШ-4137.2006.2) и Сибирского отделения РАН (Лаврентьевский конкурс молодежных проектов, грант № 51).

PACS: 61.50.Ks, 65.40.Ba, 65.40.Gr

1. Введение

При калориметрических и структурных исследованиях фтор-кислородных соединений $A_2A'WO_3F_3$ ($A, A' = \text{K}, \text{NH}_4$) в [1,2] было обнаружено, что эти кристаллы характеризуются в высокотемпературной фазе кубической симметрией криолита-эльпасолита с пространственной группой $Fm\bar{3}m$ ($Z = 4$) и при понижении температуры испытывают последовательные и единичные фазовые переходы. Структура криолита $\text{K}_3\text{WO}_3\text{F}_3$ при комнатной температуре искажена (пространственная группа Cm) [3], и в процессе нагревания это соединение претерпевает два структурных превращения сегнетоэлектрической и сегнетоэластической природы при температурах $T_1 = 452 \text{ K}$ и $T_2 = 414 \text{ K}$ [4]. Каждый из переходов сопровождается относительно малым изменением энтропии ($\Delta S_1 = 0.52R$, $\Delta S_2 = 0.35R$), что свидетельствует о связи структурных искажений с небольшими смещениями атомов.

Присутствие тетраэдрического иона аммония в неэквивалентных кристаллографических позициях $8c$ и $4b$ приводит к существенному снижению температур устойчивости кубической и промежуточной фаз с одновременным резким сужением интервала существования последней в $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$: $T_1 = 200.1 \text{ K}$ и $T_2 = 198.2 \text{ K}$ [1]. Замещение калия на аммоний вызывает к тому же разупорядочение структурных элементов в исходной фазе, и искажения структуры $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$ в результате фазовых переходов сопровождаются значительным изменением энтропии ($R \ln 7.6$), характерным для прерываний типа порядок–беспорядок.

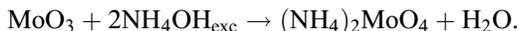
Сочетание сферических и тетраэдрических катионов (NH_4 — $8c$ и K — $4b$) в соединении $(\text{NH}_4)_2\text{KWO}_3\text{F}_3$ приводит к родственной структуре эльпасолита, характеризующейся той же пространственной группой $Fm\bar{3}m$ [2]. Однако в результате такого замещения одновалентных катионов происходит существенное изменение параметров структурного искажения: оксифторид $(\text{NH}_4)_2\text{KWO}_3\text{F}_3$ в отличие от криолитов испытывает один фазовый переход второго рода с небольшим изменением энтропии ($\Delta S_0 = 0.56R$). Помимо этого, оказалось, что температура потери устойчивости исходной фазы ($T_0 = 234.5 \text{ K}$) в эльпасолите выше, чем в криолите $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$, что не соответствовало закономерности, не нарушавшейся до сих пор в рядах оксифторидов $A_2A'MO_3F_3$ ($A, A' = \text{Cs}, \text{Rb}, \text{K}; M = \text{W}, \text{Mo}$) [4]. С целью выяснения вопроса, является ли причиной обнаруженного обстоятельства наличие катиона аммония в позиции $8c$, нами в [5] был исследован эльпасолит $(\text{NH}_4)_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$. Установлено, что замещение $\text{Mo} \rightarrow \text{W}$ привело к изменению рода перехода на первый, но мало повлияло на предел устойчивости кубической структуры $Fm\bar{3}m$ — молибденовый эльпасолит испытывает фазовый переход при 241.5 К. При этом величина энтропии перехода в $(\text{NH}_4)_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$ оказалась равной $\Delta S_0 = R \ln 4.8$, что значительно превышает энтропию перехода в вольфрамовом аналоге ($\Delta S_0 = R \ln 1.8$) и свидетельствует о процессах упорядочения в структуре в результате фазового перехода. К тому же при исследовании теплоемкости этого соединения были обнаружены необычные гистерезисные и релаксационные эффекты: температура фазового перехода в $(\text{NH}_4)_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$ су-

шественно зависела от предыстории образца. Перевести соединение в стабильное состояние можно было путем „отжига“ при комнатной температуре в течение 10–15 h. Области метастабильных состояний кристалла обнаружены и на фазовой $T-p$ -диаграмме в широких интервалах температур и давлений.

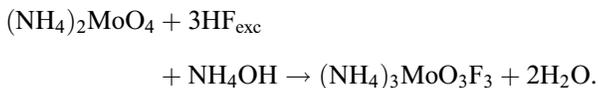
Так как подобных явлений ни при исследовании теплоемкости, ни на фазовых диаграммах родственных вольфрамовых оксифторидов нами не наблюдалось, можно было предположить, что упомянутые выше особенности связаны с присутствием атома молибдена в структуре. Это может показаться странным, так как ионные радиусы атомов вольфрама и молибдена очень близки по величине: 0.59 и 0.60 Å соответственно. Однако уже в работе [6] отмечалось, что при замещении атома вольфрама на молибден возрастает степень ковалентности связи $M-O$, и это существенно влияет, в частности, на температуру перехода из кубической фазы в криолитах $A_3MO_3F_3$ ($A = K, Rb, Cs$; $M = W, Mo$). Для подтверждения или опровержения этого предположения в настоящей работе выполнены исследования температурных зависимостей теплоемкости, параметра элементарной ячейки, фазовой $T-p$ -диаграммы и диэлектрической проницаемости аммонийного оксифторида $(NH_4)_3MoO_3F_3$.

2. Синтез, идентификация образцов и поисковые исследования

Исходным соединением для синтеза $(NH_4)_3MoO_3F_3$ служил молибдат аммония, который получался в соответствии с реакцией



После фильтрования и просушивания на воздухе $(NH_4)_2MoO_4$ смешивали с NH_4OH и при интенсивном перемешивании в смесь добавлялась с избытком HF. В результате бурной реакции был получен мелкодисперсный порошок искомого соединения:



Для получения монокристаллов использовался другой метод синтеза. Исходным соединением и в этом случае являлся $(NH_4)_2MoO_4$. При добавлении к его водному раствору концентрированного раствора NH_4F (40%) образовывался обильный белый осадок, представляющий собой смесь оксофторомолибдатов аммония — $(NH_4)_3MoO_3F_3$ и $(NH_4)_2MoO_3F_2$. Полученный осадок растворяли в воде с добавлением небольшого количества HF и избытка NH_4F . Раствор нагревали и гидролизовали раствором аммиака до появления белого осадка (pH = 7–8), представляющего собой уже чистый мелкокристаллический $(NH_4)_3MoO_3F_3$. Осадок отфильтровывался и из маточного раствора при медленном

упаривании на воздухе получали более крупные кристаллы комплекса в основном в форме гексагональных пластин. При дальнейших кристаллизациях образовывались небольшие по размерам монокристаллы в форме правильных октаэдров.

Кристаллические образцы $(NH_4)_3MoO_3F_3$ анализировались на содержание аммония, молибдена и фтора. Аммоний определялся по методу Кьельдаля, молибден и фтор — пирогидролизом (из одной навески). Рассчитанные и экспериментальные (в скобках) параметры соотносятся следующим образом (mass.%): NH_4 — 21.2 (21.2 ± 0.3); Mo — 37.6 (37.8 ± 0.5); F — 22.4 (22.0 ± 0.5).

Характеризация образцов проводилась на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2. Установлено, что при 291 К (температура окружающей среды во время исследований) соединение характеризуется кубической симметрией с параметром элементарной ячейки $a_0 = 9.131$ Å и принадлежит к семейству криолитов-эльпасолитов. Однако в результате поляризационно-оптических наблюдений установлено, что кристаллы при этой температуре не являются оптически изотропными и претерпевают фазовый переход в кубическую фазу при нагревании выше ~ 291–295 К.

Объяснение несоответствию результатов структурного и оптического экспериментов было найдено в исследованиях теплоемкости $(NH_4)_3MoO_3F_3$ методом дифференциального сканирующего микрокалориметра ДСМ-2М. Измерения осуществлялись в режимах нагрева и охлаждения (скорость сканирования 8 К/min) в интервале температур 110–350 К. Исследовались несколько образцов из каждой кристаллизации, выполненных разными методами, описанными выше. Масса образцов составляла 0.10–0.12 g. При исследовании в режиме нагрева для всех образцов была обнаружена аномалия теплоемкости в виде острого пика, температура максимума которого, интерпретируема как температура фазового перехода, варьировалась от образца к образцу в пределах $T_1 = 291–295$ К.

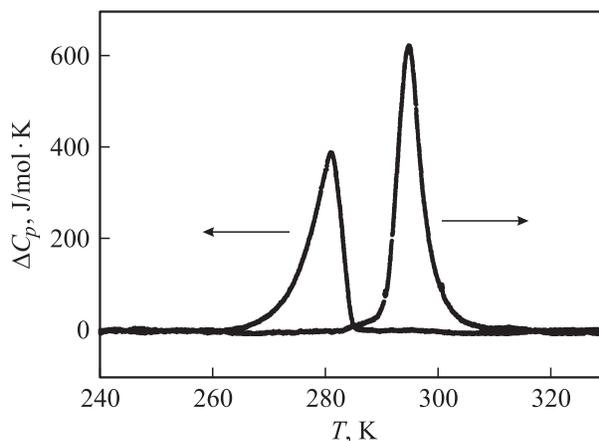


Рис. 1. Температурная зависимость избыточной теплоемкости $(NH_4)_3MoO_3F_3$, полученная методом ДСМ в режимах нагрева и охлаждения.

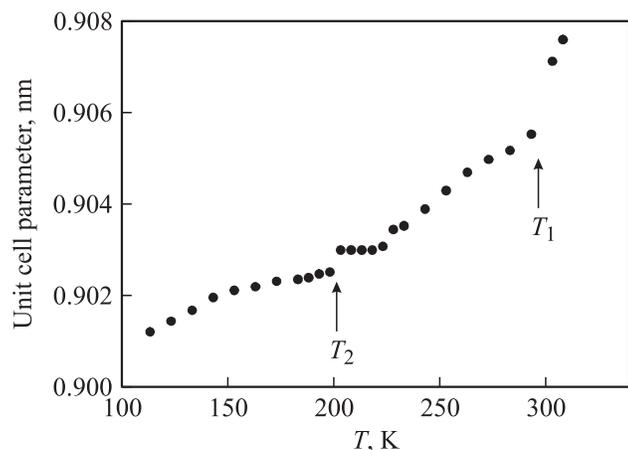


Рис. 2. Температурная зависимость параметра элементарной ячейки соединения $(\text{NH}_4)_3\text{MoO}_3\text{F}_3$.

На рис. 1 для одного из образцов представлены результаты измерений в виде температурной зависимости избыточной теплоемкости ΔC_p , определенной как разность между полной полярной теплоемкостью соединения и его решеточной составляющей. При термодинамическом циклировании обнаружен значительный гистерезис температуры максимума теплоемкости $\delta T_1 \approx 13$ К, что позволило отнести переход к превращениям первого рода. Путем интегрирования функции $\Delta C_p(T)$ была определена величина энтальпии, связанной с фазовым переходом, которая составила $\Delta H_1 = 3200 \pm 300$ Дж/моль.

При температурных рентгеновских исследованиях $(\text{NH}_4)_3\text{MoO}_3\text{F}_3$ заметных различий дифрактограмм исходной и низкотемпературной фаз не обнаружено. И именно это обстоятельство является главной причиной отнесения симметрии $(\text{NH}_4)_3\text{MoO}_3\text{F}_3$ к кубической при характеристике образца при комнатной температуре. Наличие фазового перехода было зафиксировано лишь по аномальному поведению параметра элементарной ячейки в районе 297 К (рис. 2). Из этих результатов также видно, что аномальное поведение параметра наблюдается и в области 205 К. Однако на полученной методом ДСМ температурной зависимости теплоемкости аномалий в этом интервале температур надежно зарегистрировать не удалось.

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

На втором этапе теплоемкость $(\text{NH}_4)_3\text{MoO}_3\text{F}_3$ исследовалась методом адиабатической калориметрии. Исследуемый образец массой 0.90 г упаковывался в медный контейнер. Затем вся система в инертной атмосфере гелия герметично запаивалась в индиевую капсулу, которая в свою очередь помещалась в фурнитуру с нагревателем. Измерения теплоемкости системы проводились в режимах непрерывных ($dT/dt = 0.15$ К/мин) и дискретных ($\Delta T = 2.5-3.0$ К) нагревов. Непосредственные

окрестности фазового перехода исследовались методом квазистатических термограмм со средними скоростями нагрева и охлаждения $|dT/dt| \approx 0.02$ К/мин. Измерения теплоемкости фурнитуры (нагревателя, медной и индиевой капсул) проводились в отдельном эксперименте.

Результаты калориметрических исследований $(\text{NH}_4)_3\text{MoO}_3\text{F}_3$ в виде температурной зависимости изобарной молярной теплоемкости представлены на рис. 3, а. Видно, что помимо обнаруженной при ДСМ-исследованиях значительной аномалии теплоемкости, соответствующей фазовому переходу из кубической фазы, наблюдается еще одна аномалия $C_p(T)$ в низкотемпературной области. Температура максимума этой аномалии хорошо согласуется с температурой аномального поведения параметра элементарной ячейки (рис. 2), что говорит в пользу существования при этой температуре второго фазового перехода, который не был надежно зафиксирован методом ДСМ в силу его меньшей чувствительности. Уточненные в измерениях с помощью адиабатического калориметра температуры переходов составили $T_1 = 297.14 \pm 0.05$ К, $T_2 = 205.4 \pm 0.2$ К.

Штриховыми линиями на рис. 3, а показана решеточная теплоемкость, которая определялась полиномиальной аппроксимацией экспериментальных данных вне области существования аномалий. Видно, что аномальный вклад в теплоемкость существует в широкой области температур ниже T_1 . Характерной особенностью поведения аномальной теплоемкости в промежуточной фазе является ее слабая температурная зависимость. Более того, из рис. 3, а отчетливо видно, что на зависимости $\Delta C_p(T)$ присутствует „бугрообразная“ аномалия в широкой области температур. Однако в рентгеновских экспериментах каких-либо заметных особенностей поведения параметра ячейки при этих температурах не обнаружено.

Указанные обстоятельства затрудняют однозначное определение величин энтальпий фазовых переходов. Однако соотношение между ними для превращений при T_1 и T_2 явно таково, что для вычисления ΔH_i можно

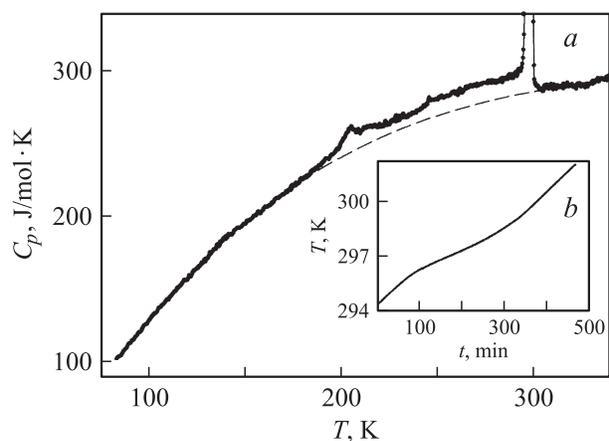


Рис. 3. Температурная зависимость теплоемкости оксифторида $(\text{NH}_4)_3\text{MoO}_3\text{F}_3$ (штриховая линия — решеточная теплоемкость) (а) и термограмма в режиме нагрева (б).

Таблица 1. Параметры сбора данных и уточнения структуры соединения $(\text{NH}_4)_3\text{MoO}_3\text{F}_3$

| Пространственная группа | a , Å | V , Å ³ | Интервал углов 2θ , deg | Число брэгговских рефлексов | Число уточняемых параметров | R_p , % | R_{wp} , % | R_B , % |
|-------------------------|-----------|----------------------|--------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------|--------------|-----------|
| $Fm\bar{3}m$ | 9.1315(1) | 761.42(1) | 15–110 | 41 | 7 | 22.4 | 25.3 | 6.99 |

Примечание. a и V — параметр и объем элементарной ячейки; факторы достоверности: R_p — профильный, R_{wp} — весовой профильный, R_B — брэгговский.

воспользоваться интегрированием функции $\Delta C_p(T)$ в интервалах температур 220–305 и 180–220 К. В этом случае изменения энтальпии оказываются следующими: $\Delta H_1 = 3800 \pm 240 \text{ J/mol}$ и $\Delta H_2 = 300 \pm 30 \text{ J/mol}$. Соответствующие энтропии определены интегрированием функции $(\Delta C_p/T)(T)$: $\Delta S_1 = 13.3 \pm 0.8 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$; $\Delta S_2 = 1.5 \pm 0.15 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$. Фазовый переход из кубической фазы в криолите оказался превращением первого рода, как это было обнаружено при исследовании теплоемкости методом ДСМ и параметров элементарной ячейки. Результаты исследования окрестностей этого перехода с малыми скоростями изменения температуры в режиме квазистатического термографирования (рис. 3, *b*) позволили уточнить величину гистерезиса $\delta T_1 = 6 \text{ K}$, которая хотя и оказалась меньше, чем в ДСМ-измерениях, но осталась сравнимой с величиной, установленной для эльпасолита $(\text{NH}_4)_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$ [5].

В поведении теплоемкости в окрестностях перехода при T_1 обнаружена особенность, связанная с отсутствием ее зависимости от скорости нагрева образца. При измерении теплоемкости методом квазистатических термограмм (скорость 0.02 K/min) ни форма, ни величина аномалии при T_1 не изменилась по сравнению с результатами, полученными при измерениях со скоростью 0.15 K/min. Это, скорее всего, является следствием невысокого качества исследованного образца. В пользу этого объяснения свидетельствует и размытие скрытой теплоты в очень широком интервале температур $\sim 3 \text{ K}$ (рис. 3, *b*), что позволяет ее определить лишь приблизительно $\delta H_1 \approx 2700 \text{ J/mol}$.

Влияние гидростатического давления на температуру и последовательность фазовых переходов в

$(\text{NH}_4)_3\text{MoO}_3\text{F}_3$ исследовались методом дифференциального термического анализа (ДТА) под давлением. Чувствительный элемент дифференциальной термопары состоял из последовательно соединенных электродов медь–германий–медь. Давление до 0.75 GPa создавалось в камере типа цилиндр–поршень, соединенной с мультипликатором. В качестве среды, передающей давление, использовалось трансформаторное масло. Давление в камере и температура исследуемого образца измерялись манганиновым манометром сопротивления и термопарой медь–константан (соответственно с погрешностью порядка $\pm 10^{-3} \text{ GPa}$ и $\pm 0.3 \text{ K}$). Положение фазовых границ на T – p -диаграмме регистрировалось в режимах роста и уменьшения давления с удовлетворительной воспроизводимостью.

На рис. 4 представлены результаты исследований в виде фазовой T – p -диаграммы. Использованный метод ДТА позволил надежно зафиксировать аномалии, связанные с фазовыми переходами при T_1 и T_2 , но особенностей в поведении ДТА-сигнала, связанных с „бугрообразной“ аномалией, наблюдавшейся на температурной зависимости изобарной теплоемкости, не обнаружено.

При увеличении давления температуры обоих переходов растут, и зависимости $T(p)$ описываются уравнениями $T_1 = 297.1 + 202p$ и $T_2 = 204.3 + 46p + 63p^2$. Как видно, начальные наклоны фазовых границ dT_1/dp и dT_2/dp существенно различаются. Таким образом, под давлением температурный интервал стабильности исходной кубической фазы сужается, тогда как интервалы существования искаженных фаз расширяются. Тройных точек на диаграмме не обнаружено.

4. Кристаллическая структура

Анализ кристаллографических параметров $(\text{NH}_4)_3\text{MoO}_3\text{F}_3$ выполнен аналогично проведенному в [5] для эльпасолита $(\text{NH}_4)_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$. В качестве исходных параметров модели структуры использовались данные о изоструктурном соединении $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$ [2]. Атом Мо замещает катион W в позиции (0; 0; 0). Атомы O(F), будучи статистически разупорядоченными по объему кристалла, находятся в положении $(x; 0; 0)$ с заселенностью позиции 0.5. Уточнение координаты x привело к значению $-0.1852(8)$. Тепловые параметры атомов Мо и N уточнялись изотропно. Координаты атома Н были фиксированы на расстоянии 0.8 Å от атома N и, также как и тепловой параметр, не уточнялись. Результаты уточнений структуры представлены в табл. 1.

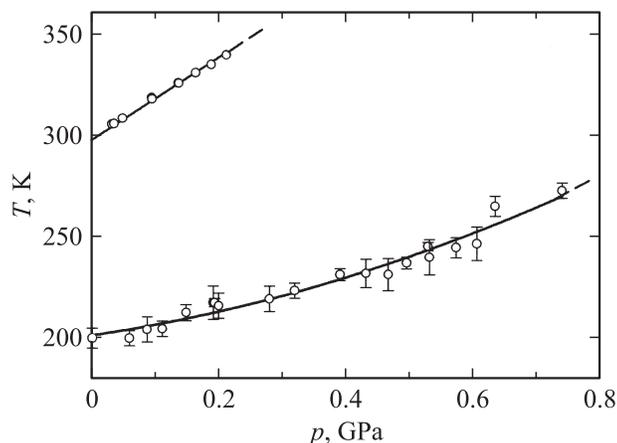


Рис. 4. Фазовая T – p -диаграмма оксифторида $(\text{NH}_4)_3\text{MoO}_3\text{F}_3$.

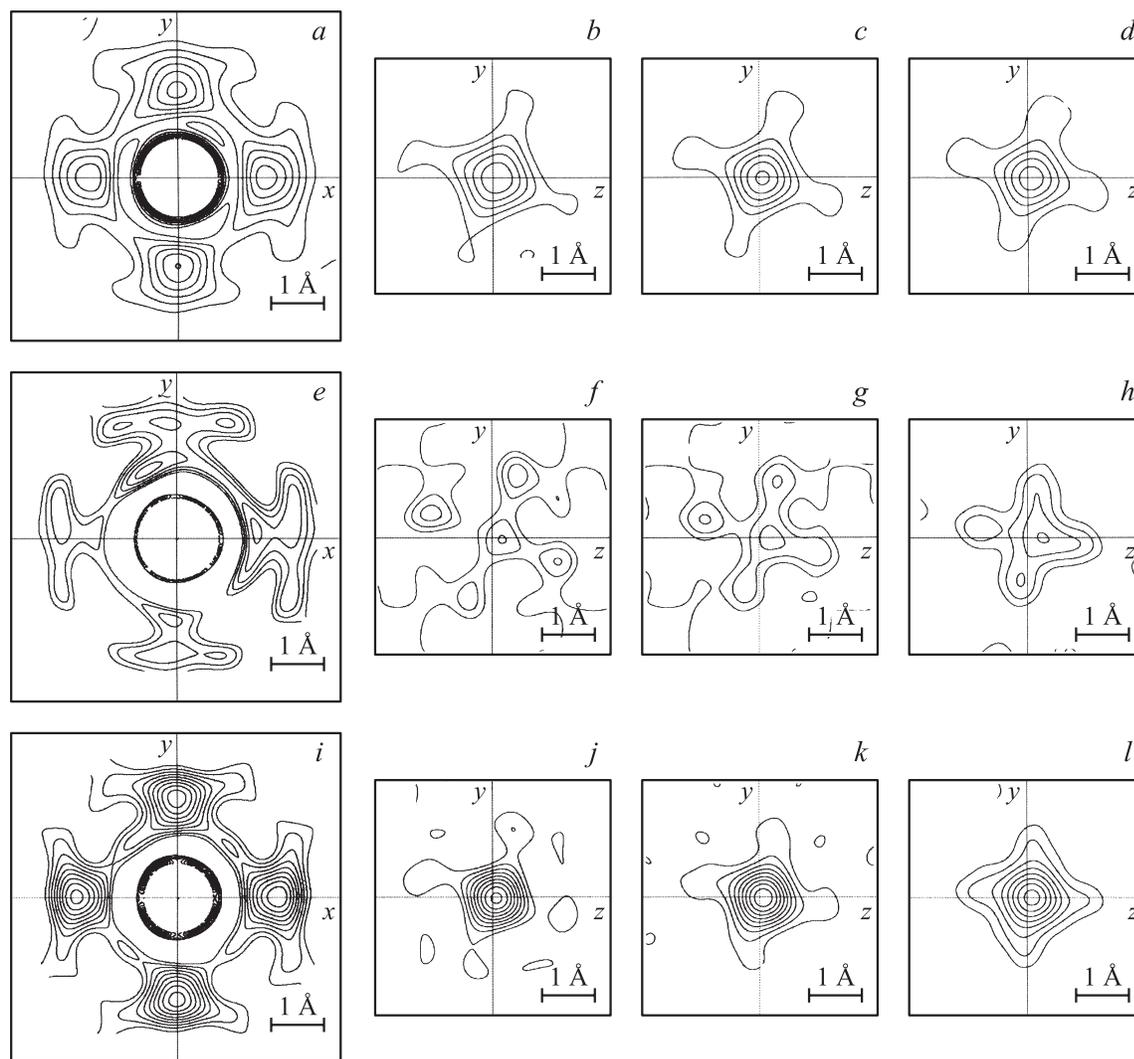


Рис. 5. Сечения электронной плотности (шаг $0.4 \text{ e}/\text{\AA}^3$) для $(\text{NH}_4)_3\text{MoO}_3\text{F}_3$ (a-d), $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$ [2] (e-h) и $(\text{NH}_4)_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$ [5] (i-l): через центр октаэдров MoO_3F_3 (a,i) и WO_3F_3 (e) ($z = 0$); через соответствующие координаты x атомов O(F) (c, g, k); $x - 0.02$ (b, f, j); $x + 0.02$ (d, h, l).

На рис. 5 представлено распределение электронной плотности центрального атома и лигандов, образующих октаэдр MoO_3F_3 в $(\text{NH}_4)_3\text{MoO}_3\text{F}_3$. Совокупность сечений, проходящих через центр октаэдра и только через его вершины, наглядно демонстрирует ярко выраженную анизотропию колебаний атомов F(O), и поэтому их тепловой параметр в дальнейшем уточнялся в соответствующем приближении. Параметры анизотропии колебаний лигандов равны $U_{11} = 0.026(1) \text{ \AA}^2$, $U_{22} = U_{33} = 0.045(1) \text{ \AA}^2$. Координаты атомов, изотропные тепловые параметры и заселенности позиций приведены в табл. 2.

Несомненно, представляет интерес сравнение характера распределения электронной плотности в $(\text{NH}_4)_3\text{MoO}_3\text{F}_3$ и в родственных соединениях $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$ [2] и $(\text{NH}_4)_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$ [5] (рис. 5). С одной стороны, оказывается, что обнаруженное нами в [5] существенное различие характера анизотропии

колебаний лигандов в молибденовом и вольфрамовом эльпасолитах остается свойственным и для криолитных структур. С другой стороны, очевидно, что в молибденовых эльпасолите и криолите эти различия минимальны.

Таблица 2. Координаты атомов $(\text{NH}_4)_3\text{MoO}_3\text{F}_3$, изотропные тепловые параметры (B_{iso}) и заселенности позиций (p)

| Атом | p | X | Y | Z | $B_{\text{iso}}, \text{\AA}^2$ |
|------|-----|-----------|-------|-------|--------------------------------|
| Mo | 1.0 | 0 | 0 | 0 | 5.6(1) |
| N | 1.0 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 4.7(3) |
| N | 1.0 | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 6.7(3) |
| H | 1.0 | 0.198 | 0.198 | 0.198 | 1.0 |
| F | 0.5 | 0.1852(8) | 0 | 0 | 12.9* |
| O | 0.5 | 0.1852(8) | 0 | 0 | 12.9* |

Примечание. * Тепловой параметр уточнялся анизотропно.

Сравнение ряда сечений молибденового и вольфрамового октаэдров (рис. 5) свидетельствует о разной степени ангармоничности колебаний атомов F(O) в криолитах. Подобная ситуация наблюдалась нами и при сравнении электронной плотности эльпасолитов [5].

5. Диэлектрические измерения

Как было сказано выше, $(\text{NH}_4)_3\text{MoO}_3\text{F}_3$ испытывает переход первого рода, в результате которого не происходит заметных изменений порошковых рентгенограмм. Нечто подобное наблюдалось нами при предварительных исследованиях фазовых переходов в $\text{K}_3\text{WO}_3\text{F}_3$: переход из кубической фазы в искаженную сегнетоэлектрическую не отражался на характере дифрактограммы [3]. Этот факт свидетельствовал о том, что возникновение поляризации не связано со значительной перестройкой структуры в $\text{K}_3\text{WO}_3\text{F}_3$. Указанные обстоятельства наталкивали на мысль о возможном появлении поляризации в результате фазового перехода и в $(\text{NH}_4)_3\text{MoO}_3\text{F}_3$. Именно поэтому были выполнены измерения температурной зависимости диэлектрической проницаемости этого криолита. Тем более что до сих пор подобные исследования на аммонийсодержащих оксифторидах не проводились.

Как было указано выше, нам не удалось получить $(\text{NH}_4)_3\text{MoO}_3\text{F}_3$ в виде объемных монокристаллов. В то же время приготовление керамических образцов с использованием традиционной технологии, включающей обжиг при высоких температурах, было невозможно из-за низкой температуры разложения соединения (~ 400 К). Оставалась единственная возможность попытаться исследовать „квасикерамические“ образцы в виде спрессованных таблеток без термической обработки. Для того чтобы убедиться в правомерности такого подхода к определению диэлектрической проницаемости нами были выполнены контрольные исследования на оксифториде $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$, выращенном в виде достаточно больших монокристаллов и испытывающем в районе 200 К, согласно [7,8], сегнетоэластический фазовый переход из ромбической фазы *Стт* в триклинную *P1*.

Пластинки толщиной ~ 1 мм были вырезаны параллельно плоскостям (100) (010) и (001) кристалла $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$. Медные электроды наносились путем вакуумного напыления. Измерения $\varepsilon(T)$ были проведены с помощью измерителя иммитанса E7-20 на частоте 1 kHz в интервале температур 100–300 К в режиме нагрева со скоростью ~ 1 К/min. На рис. 6 представлены температурные зависимости диэлектрической проницаемости, измеренной вдоль трех главных направлений кристаллической решетки.

В области температуры 200 К (температура сегнетоэластического фазового перехода) были обнаружены ступенчатые возрастания ε_a и ε_c , характерные, согласно [9], для несегнетоэлектрических фазовых переходов первого рода. Кроме того, отчетливо видно, что в

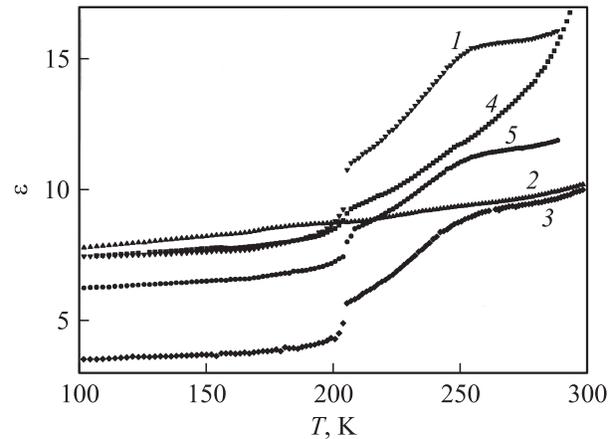


Рис. 6. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости ε монокристалла $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ вдоль направлений, перпендикулярных различным плоскостям (1 — (100), 2 — (010), 3 — (001)), и „квасикерамического“ образца (4). 5 — усредненное значение ε монокристалла.

области 250–270 К на зависимости $\varepsilon(T)$ (для двух срезов) наблюдается ярко выраженный перегиб. Эта особенность коррелирует с поведением теплоемкости [7] и двупреломления [8] и может быть связана с предпереходными явлениями.

На втором этапе из монокристаллов был приготовлен мелкодисперсный порошок, который затем был спрессован в виде цилиндрической таблетки диаметром 8 мм и высотой 2.5 мм. Прессование проводилось без связующих материалов под давлением ~ 0.1 ГПа. Как и для монокристаллических пластинок, в этом случае также использовались медные электроды.

Температурная зависимость ε „квасикерамического“ образца (кривая 4 на рис. 6) обнаруживает те же особенности поведения, что и $\varepsilon(T)$ монокристаллических образцов: „скачок“ при 200 К и перегиб в области 250–270 К. На рис. 6 (кривая 5) представлена также усредненная диэлектрическая проницаемость монокристалла $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$, определенная как средняя арифметическая величина — $\Sigma\varepsilon_i/3$. Очевидно, что поведение измеренной на „квасикерамическом“ образце диэлектрической проницаемости удовлетворительно согласуется с зависимостью $(\Sigma\varepsilon_i/3)(T)$, что подтверждает возможность диэлектрических исследований на спрессованных порошках без термообработки.

„Квасикерамика“ $(\text{NH}_4)_3\text{MoO}_3\text{F}_3$ была приготовлена по описанной выше технологии. Измерения $\varepsilon(T)$ проводились в интервале температур 100–315 К в режимах нагрева и охлаждения со скоростями 1–2 К/min. Из рис. 7,а видно, что по мере нагревания величина диэлектрической проницаемости ($\varepsilon = 8$ при 100 К) увеличивается во всем исследованном интервале температур и достигает максимума $\varepsilon_{\text{max}}^+ = 120$ при температуре 297 ± 0.2 К, которая удовлетворительно согласуется с температурой фазового перехода в кубическую фазу, установленной в калориметрическом эксперименте.

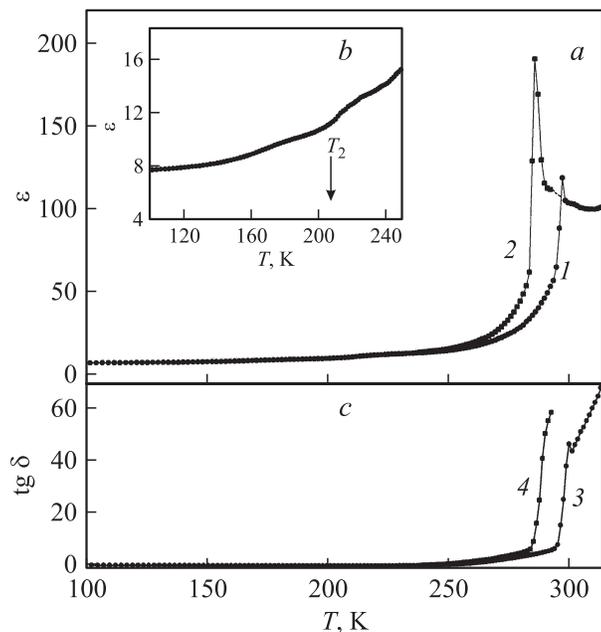


Рис. 7. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости ε $(\text{NH}_4)_3\text{MoO}_3\text{F}_3$ (*a* — в широком интервале температур, *b* — в области 100–250 К) и тангенса диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ (*c*). Кривые 1 и 3 — нагрев, 2 и 4 — охлаждение.

В кубической фазе величина ε убывает и при 310 К равна 100.

В режиме охлаждения пиковое значение диэлектрической проницаемости соответствует существенно большей величине $\varepsilon_{\text{max}}^- = 190$, что естественно для фазовых переходов первого рода [9]. В низкотемпературной фазе кривая охлаждения совпадает с кривой нагрева в районе 240 К. Обнаруженный гистерезис температуры перехода $\Delta T_1 = 11$ К удовлетворительно совпадает с величиной, определенной в ДСМ-измерениях, и оказывается намного больше, чем наблюдавшийся в термограммах с малыми скоростями изменения температуры.

Следует отметить, что в районе фазового перехода при T_1 отмечен рост диэлектрических потерь (рис. 7, *c*). Именно поэтому диэлектрические измерения выполнены только до 315 К.

Поведение ε оказалось аномальным и в области температур 200–210 К (рис. 7, *b*), что удовлетворительно согласуется с температурой T_2 низкотемпературного фазового перехода, обнаруженного нами при измерениях теплоемкости и параметра элементарной ячейки. Однако в интервале температур, где наблюдалась „бугрообразная“ аномалия теплоемкости, заметных изменений в поведении $\varepsilon(T)$ не отмечается.

6. Обсуждение результатов

В результате проведенных исследований было обнаружено, что, как и ожидалось, катионное замещение $\text{NH}_4 \rightarrow \text{K}$ в молибденовом эльпасолите не привело к

изменению структуры искаженной фазы $Fm\bar{3}m$. Следует отметить, что в обоих молибденовых соединениях $(\text{NH}_4)_3\text{MoO}_3\text{F}_3$ и $(\text{NH}_4)_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$ переход из кубической фазы характеризуется наличием скрытой теплоты. Более того, для них характерно практически одинаковое соотношение между скрытой теплотой и полным изменением энтальпии, которое составляет $\delta H_1/\Delta H_1 \approx 0.7$ и явно свидетельствует о значительной удаленности рассматриваемых переходов от трикритической точки.

Однако в поведении физических свойств криолита не обнаружено гистерезисных явлений, характерных для эльпасолита при циклировании по температуре и/или по давлению [5]. Кроме того, структурное искажение в молибденовом криолите осуществляется посредством последовательности двух фазовых превращений с гипотетической тройной точкой в области отрицательных давлений. Начальные наклоны границ между кубической и первой искаженной фазами значительно различаются не только по величине, но и по знаку, что явно свидетельствует о различии механизмов соответствующего фазового перехода.

Рассмотрим вопросы, связанные с природой фазовых переходов, обнаруженных в $(\text{NH}_4)_3\text{MoO}_3\text{F}_3$. В рамках представлений, вытекающих из термодинамической теории сегнетоэлектричества [9], поведение диэлектрической проницаемости в окрестностях фазовых переходов в несегнетоэлектрических кристаллах (например, в сегнетоэластиках) и сегнетоэлектриках существенно различается. Для сегнетоэластических переходов первого рода зависимость $\varepsilon(T)$ выглядит аналогично установленной нами для кристаллов $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ (переход при T_1) и $(\text{NH}_4)_3\text{MoO}_3\text{F}_3$ (переход при T_2) (рис. 6, 7). И если из поляризационно-оптических наблюдений было известно, что переход в $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ является сегнетоэластическим [8], то теперь можно сделать подобное заключение о природе низкотемпературного перехода в $(\text{NH}_4)_3\text{MoO}_3\text{F}_3$.

Экспериментально установленное поведение диэлектрической проницаемости $(\text{NH}_4)_3\text{MoO}_3\text{F}_3$ в широкой области температур и в непосредственных окрестностях T позволяет считать высокотемпературный фазовый переход сегнетоэлектрическим в соответствии с теоретическими представлениями [9]. Действительно, для $(\text{NH}_4)_3\text{MoO}_3\text{F}_3$ (рис. 7) как для сегнетоэлектрика характерно нарастание ε в сегнетоэлектрической фазе задолго до температуры перехода, ее резкое изменение при T_1 и спад при $T > T_1$. Аналогичное поведение $\varepsilon(T)$ наблюдалось и в классическом перовскитоподобном сегнетоэлектрике BaTiO_3 [10].

Наверное, можно было ожидать большего значения ε в точке высокотемпературного фазового перехода в $(\text{NH}_4)_3\text{MoO}_3\text{F}_3$, но нужно учитывать следующие обстоятельства. Во-первых, настоящие измерения выполнены на „квазикерамическом“ образце, т.е. вдоль некоего усредненного направления. Во-вторых, при T_1 имеет место ярко выраженный фазовый переход первого рода, и поэтому диэлектрическая проницаемость достигает

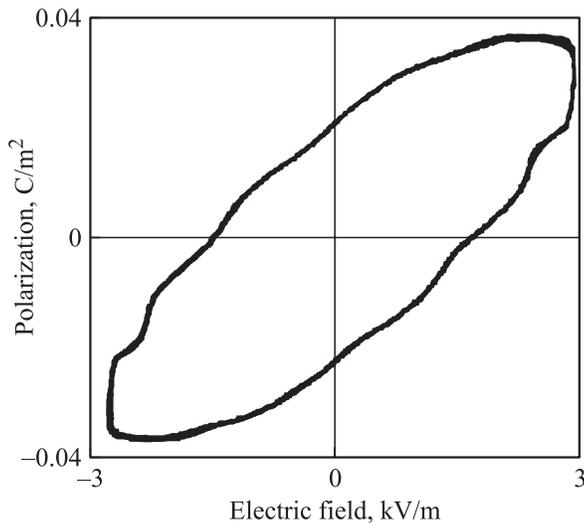


Рис. 8. Петля диэлектрического гистерезиса в криолите $(\text{NH}_4)_3\text{MoO}_3\text{F}_3$.

лишь значений $\sim 10^2$, так как происходит „срыв“ кристалла в низкосимметричную фазу. В-третьих, плотность „квасикерамического“ образца (1.87 g/mm^3) намного меньше теоретической, рассчитанной из рентгеновских данных (2.2 g/mm^3), и воздух, занимающий пустоты между зернами, безусловно, понижает диэлектрическую проницаемость.

На образце, использованном для исследования $\epsilon(T)$, были выполнены измерения поляризации на частоте 50 Hz при комнатной температуре, т.е. в непосредственной близости к фазовому переходу ($T_1 - 4 \text{ K}$). На рис. 8 показана петля диэлектрического гистерезиса. Некоторое искажение (скругление) вершин и достаточно большая площадь петли могут быть обусловлены следующими обстоятельствами: во-первых, низкой частотой измерений [11]; во-вторых, низкой плотностью образца; в-третьих, большими диэлектрическими потерями [12]. Все причины могут иметь место в исследованном нами „квасикерамическом“ образце, но главную роль, по-видимому, играет последнее обстоятельство. Это утверждение подтверждается зависимостью $\text{tg } \delta(T)$ (рис. 7, c): диэлектрические потери, небольшие по величине в широком интервале температур, в непосредственной окрестности T_1 резко возрастают.

Коэрцитивное поле составляет 1.75 kV/m , а остаточная и максимальная поляризации оказались соответственно равны 0.02 и 0.04 C/m^2 .

Дальнейшее рассмотрение полученных экспериментальных данных для $(\text{NH}_4)_3\text{MoO}_3\text{F}_3$ имеет смысл вести с точки зрения влияния на свойства и фазовые переходы эльпасолитов-криолитов замещений сферического катиона в позиции $4a$ на тетраэдрический и центрального атома ($4b$) в октаэдре MoO_3F_3 ($\text{Mo} \rightarrow \text{W}$).

Температура перехода из кубической фазы в $(\text{NH}_4)_3\text{MoO}_3\text{F}_3$ оказалась значительно выше по сравнению с ранее исследованным $(\text{NH}_4)_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$ [5]. Этот

экспериментальный факт удовлетворительно согласуется с закономерностью в соотношении между этими температурами для оксифторидов с одновалентными атомарными катионами в обеих кристаллографических позициях ($4a$ и $8c$) [4]: криолиты претерпевают переход при более высокой температуре, чем эльпасолиты. Таким образом, гипотеза о значительном влиянии ковалентности связи $\text{M}-\text{O}$ на температуру T_1 в оксифторидах с общей формулой $\text{A}_2\text{A}'\text{MO}_3\text{F}_3$ (Mo, W), предложенная в [6], по-видимому, применима и для структур, содержащих тетраэдрический катион, а явления, наблюдавшиеся в эльпасолите $(\text{NH}_4)_2\text{KWO}_3\text{F}_3$ [2], можно рассматривать как исключение.

Более того, влияние замещения центрального атома проявляется и в термодинамических свойствах, и в различии деталей механизмов структурных искажений. Из рис. 9 видно, что в отличие от вольфрамовых соединений в обоих молибденовых оксифторидах величины энтропии перехода из кубической фазы оказались близкими и характерными для процессов порядок-беспорядок $(\text{NH}_4)_3\text{MoO}_3\text{F}_3 - \Delta S_1 = R \ln 5$; $(\text{NH}_4)_2\text{KMoO}_3\text{F}_3 - \Delta S_0 = R \ln 4.8$ [5]. В то же время энтропия в молибдатах намного меньше, чем в криолите $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$ ($\Delta S = R \ln 7.6$) [1].

В соответствии с модельными представлениями о беспорядке в кубической фазе эльпасолита-криолита [12] энтропия перехода может быть обусловлена процессами упорядочения октаэдров MO_3F_3 и тетраэдров NH_4 , а также сферических катионов в позиции $8c$. Следует иметь в виду, что, поскольку сегнетоэлектрические переходы из кубической фазы, безусловно, связаны со смещениями центральных атомов, существует вклад в энтропию и от этих процессов.

Из анализа карт электронной плотности (рис. 5) следует, что атомы $\text{F}(\text{O})$ в $(\text{NH}_4)_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$ и $(\text{NH}_4)_3\text{MoO}_3\text{F}_3$, хотя и совершают анизотропные колебания, в среднем занимают положение на ребре ячейки с большей вероятностью, чем в родственных

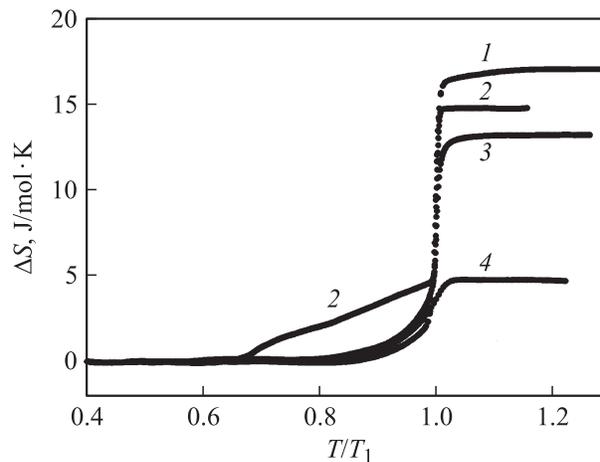


Рис. 9. Температурная зависимость энтропии фазовых переходов $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$ (1), $(\text{NH}_4)_3\text{MoO}_3\text{F}_3$ (2), $(\text{NH}_4)_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$ (3) и $(\text{NH}_4)_2\text{KWO}_3\text{F}_3$ (4).

соединениях $(\text{NH}_4)_2\text{KWO}_3\text{F}_3$ и $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$ [2], и в результате не могут, казалось бы, вносить значительного вклада в энтропию перехода. Однако известно, что симметрия искаженных фаз оксифторидов с атомарными катионами, как правило, очень низкая и, как установлено, например, для $\text{Na}_3\text{MoO}_3\text{F}_3$ [13], связана с суперпозицией поворотов типа $(\varphi\varphi\varphi)$ октаэдров MoO_3F_3 вокруг трех осей исходной кубической ячейки. В соответствии с [12] в этом случае связанное с искажением структуры изменение энтропии может достигать достаточно большой величины — $3\Delta S_i \approx 0.6R$. Нет оснований считать, что симметрия искаженных фаз в аммонийсодержащих кристаллах выше, чем моноклинная. По крайней мере, это было недавно показано в [3], где установлено, что кристаллы $(\text{NH}_4)_2\text{KWO}_3\text{F}_3$ и $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_3\text{F}_3$ испытывают переходы в фазу $P2_1/n$, модельное представление о которой, согласно [12], ассоциируется с искажением $(\varphi\varphi\psi)$. Таким образом, принимая во внимание изложенные соображения, можно считать, что вклад в величину ΔS_1 в молибдатах также может быть порядка $0.6R$.

Так как нами показано, что по крайней мере кристалл $(\text{NH}_4)_3\text{MoO}_3\text{F}_3$ претерпевает сегнетоэлектрический переход при T_1 , обязательно существует вклад в энтропию, связанный со смещением центральных атомов. Однако эта энтропия, как правило, невелика и составляет не более $\sim 0.1R$, как, например, в классическом сегнетоэлектрике BaTiO_3 [10].

Таким образом, для обоих молибдатов за вычетом энтропий, связанных с поворотами октаэдров ($0.6R$) и смещением центральных атомов ($0.1R$), остается вклад в энтропию перехода $\geq R \ln 2$. В соответствии с необходимостью разупорядочения тетраэдрического катиона в позиции $4b$ структуры криолита указанное изменение энтропии может быть связано с упорядочением этого структурного элемента. Но для $(\text{NH}_4)_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$ это объяснение неприменимо.

Напомним, что результаты рентгеновских исследований искаженных фаз молибденовых эльпасолита и криолита оказались различными: на рентгенограммах $(\text{NH}_4)_3\text{MoO}_3\text{F}_3$ не обнаружено расщепления структурных рефлексов, характерного для первого соединения. В то же время эти кристаллы существенно различаются восприимчивостью к внешним давлениям. Оба экспериментально обнаруженных факта, несомненно, свидетельствуют о различии деталей механизма структурных искажений. Вполне возможно, что это связано с различным соотношением тетраэдрических катионов в структуре. В криолите, как показано выше, аммонийный катион в позиции $4b$ обязательно разупорядочен, и в этом случае разупорядочение тетраэдра в позиции $8c$, скорее всего, затруднено. А в структуре эльпасолита аммонийный катион в позиции $8c$ также может вносить свой вклад в механизм структурных искажений. Его вершины лежат на осях третьего порядка; таким образом, связь $\text{N}-\text{H}\dots\text{F}(\text{O})$ может быть разупорядочена по трем положениям. В этом случае изменение энтропии должно составить $2R \ln 3 = 18.3 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$.

Однако такое рассуждение, безусловно, справедливо только для случая структуры эльпасолита $A_2A'MX_6$, в которой все атомы X одного сорта. В этом случае каждый ион аммония окружен 12 кристаллографически эквивалентными атомами X . Тогда все водородные связи $\text{N}-\text{H}\dots\text{X}$ эквивалентны и вероятность заселения каждого из трех положений атомов H одинакова. В рассматриваемых нами оксифторидах возможны два варианта расположения атомов F и O . В первом случае (*cis*-конфигурация) противоположные грани октаэдра образованы атомами одного сорта (симметрия C_{3v}), во втором (*trans*-конфигурация) — в каждой грани октаэдра лежат два атома одного сорта и один атом другого (симметрия C_{2v}). В силу статистического разупорядочения $\text{F}(\text{O})$ по структуре можно с большой вероятностью предполагать, что в кристалле $(\text{NH}_4)_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$ набор из 12 атомов $\text{F}(\text{O})$, окружающих тетраэдр, может быть случайным. И, как следствие, водородные связи, образуемые с атомами $\text{F}(\text{O})$, принадлежащими одной грани октаэдра, оказываются неэквивалентными, и связанное с их упорядочением изменение энтропии может быть, безусловно, много меньше предельной величины $2R \ln 3$. Конечно, это только гипотеза, и для ее проверки необходимо выполнить нейтронографические исследования структуры исходной и искаженной фаз.

7. Заключение

Выполненные в настоящей работе исследования теплофизических свойств и структуры кристалла $(\text{NH}_4)_3\text{MoO}_3\text{F}_3$ и сравнительный анализ совместно с полученными нами ранее данными для $(\text{NH}_4)_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$, $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$ и $(\text{NH}_4)_2\text{KWO}_3\text{F}_3$ позволили установить следующие факты.

В аммонийсодержащих молибденовых оксифторидах сохраняется кубическая симметрия с пространственной группой $Fm\bar{3}m$.

В молибденовых соединениях в отличие от вольфрамовых наличие в структуре тетраэдрического катиона не нарушает обнаруженного ранее при исследовании оксифторидов с атомарными катионами соотношения между температурами фазовых переходов из кубической фазы: в криолитах эта температура значительно выше, чем в эльпасолитах. В тому же $(\text{NH}_4)_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$ и $(\text{NH}_4)_3\text{MoO}_3\text{F}_3$ претерпевают переходы первого рода.

Процесс потери устойчивости кубической фазы в молибденовых эльпасолите и криолите сопровождается близкими по величине изменениями энтропии в отличие от вольфрамовых соединений, в которых энтропии соответствующих фазовых переходов различались весьма значительно.

Тепловые параметры и характер распределения электронной плотности атомов $\text{F}(\text{O})$ в молибденовых оксифторидах соответствуют варианту большей заселенности в позиции $24e$, чем в вольфрамовых, что удовлетворительно согласуется с калориметрическими данными.

Разный характер восприимчивости молибденовых кристаллов к гидростатическим давлениям свидетельствует о существенных особенностях механизмов фазовых переходов в структурах эльпасолита и криолита.

Экспериментально показана возможность получения достоверных результатов при измерении диэлектрической проницаемости на „квазикерамических“ образцах, приготовленных путем прессования порошков без последующей термической обработки.

Установлено, что фазовые переходы при T_1 и T_2 в криолите $(\text{NH}_4)_3\text{MoO}_3\text{F}_3$ являются соответственно сегнетоэлектрическим и сегнетоэластическим.

Анализ совокупности экспериментальных данных для вольфрамных и молибденовых оксифторидов позволяет считать, что соотношение вкладов тетраэдрического катиона и квазиоктаэдрического аниона в механизм структурных искажений в них различно.

Авторы выражают благодарность С.В. Мельниковой за выполнение поляризационно-оптических наблюдений.

Список литературы

- [1] И.Н. Флёрв, М.В. Горев, В.Д. Фокина, А.Ф. Бовина, Н.М. Лапгаш. ФТТ **46**, 888 (2004).
- [2] И.Н. Флёрв, М.В. Горев, В.Д. Фокина, М.С. Молокеев, Ю.В. Бойко, В.Н. Воронов, А.Г. Кочарова. ФТТ **48**, 99 (2006).
- [3] V.D. Fokina, I.N. Flerov, M.V. Gorev, M.S. Molokeev, A.D. Vasiliev, N.M. Laptash. Ferroelectrics **347**, 60 (2007).
- [4] J. Ravez, G. Peraudeau, H. Arend, S.C. Abrahams, P. Hagenmüller. Ferroelectrics **26**, 767 (1980).
- [5] И.Н. Флёрв, М.В. Горев, В.Д. Фокина, А.Ф. Бовина, М.С. Молокеев, Е.И. Погорельцев, Н.М. Лапгаш. ФТТ **49**, 136 (2007).
- [6] G. Peraudeau, J. Ravez, P. Hagenmüller, H. Arend. Solid State Commun. **27**, 591 (1978).
- [7] И.Н. Флёрв, В.Д. Фокина, М.В. Горев, А.В. Васильев, А.Ф. Бовина, М.С. Молокеев, А.Г. Кочарова, Н.М. Лапгаш. ФТТ **48**, 711 (2006).
- [8] С.В. Мельникова, В.Д. Фокина, Н.М. Лапгаш. ФТТ **48**, 110 (2006).
- [9] Б.А. Струков, А.П. Леванюк. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. Наука, М. (1983). 240 с.
- [10] Ф. Иона, Д. Ширане. Сегнетоэлектрические кристаллы. Мир, М. (1965). 555 с.
- [11] A. Guyomar, G. Sebald, B. Guihard, L. Seveyrat. J. Phys. D: Appl. Phys. **39**, 4491 (2006).
- [12] I.N. Flerov, M.V. Gorev, K.S. Aleksandrov, A. Tressaud, J. Grannec, M. Couzi. Mater. Sci. Eng. B **24**, 81 (1998).
- [13] F.J. Brink, L. Noren, D.J. Goossens, R.L. Withers, Y. Liu, C.-N. Xu. J. Solid State Chem. **174**, 450 (2003).