

Фазовые переходы в оксофториде $(\text{NH}_4)_3\text{NbOF}_6$

© С.В. Мельникова, Н.М. Лапташ*, А.Л. Жогаль

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, laprash@ich.dvo.ru

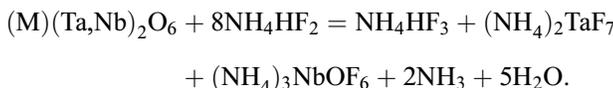
(Поступила в Редакцию 29 сентября 2006 г.)

Выращены монокристаллы $(\text{NH}_4)_3\text{NbOF}_6$, проведены поляризационно-оптические исследования и измерения двупреломления в интервале температур 90–500 К. Обнаружена последовательность структурных фазовых переходов первого рода при $T_{11} = 259.7$ К и $T_{21} = 257.7$ К с температурными гистерезисами $\delta T_1 = 0.9$ К и $\delta T_2 = 1.9$ К. Переходы сопровождаются двойникованием и изменением симметрии: кубическая \leftrightarrow тетрагональная \leftrightarrow моноклиная. При комнатной температуре обнаружена генерация второй оптической гармоники, указывающая на ацентричность симметрии кубической фазы. Предполагается, что фазовые переходы имеют сегнетоэластическую и сегнетоэлектрическую природу.

Работа выполнена при финансировании в рамках программы ОФН РАН „Новые материалы и структуры“ 2.5 и поддержана грантом НШ-4137.2006.2.

PACS: 61.50.Ks, 68.18.Jk, 68.35.Rh

Современная технология получения металлических тантала и ниобия и их соединений связана с переработкой фторидных соединений этих элементов [1]. Начальная стадия производства включает фторирование природного минерала колумбита-танталита $(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_6$. В качестве фторирующего агента предлагается использовать гидрофторид аммония (NH_4HF_2) , взаимодействие с которым при 200–350°C сопровождается образованием соответствующих аммонийно-фторидных комплексов [1]



Оксофторидный комплекс ниобия $(\text{NH}_4)_3\text{NbOF}_6$ известен с 1866 г. и впервые был описан Мариньяком [2]. Из раствора он выделяется при наличии большого избытка NH_4F [2,3]. Более сложный синтез этого вещества в среде метанола описан в [4] (здесь же приведены результаты его первых рентгеновских исследований). Авторы выбрали кубическую гранецентрированную ячейку с параметром решетки $a = 9.31$ Å и $Z = 4$. Позднее Горбуновой с соавторами [5] была предпринята попытка определения кристаллической структуры $(\text{NH}_4)_3\text{NbOF}_6$. На основании его изоструктурности с $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$ [6] была выбрана пространственная группа $Fm\bar{3}m$. При этом отмечено, что такая симметрия предполагает строение комплексного аниона $[\text{NbOF}_6]^{3-}$ в форме пентагональной бипирамиды. Этот вариант представляется дискуссионным из-за наличия anomalно коротких расстояний $\text{F}(\text{O})-\text{F}(\text{O})$, составляющих 2.03 Å. Атомы кислорода и фтора статистически перемешаны по двум позициям, что является следствием ориентационной неупорядоченности комплекса.

Среди многочисленных оксофторидов широко представлены неупорядоченные соединения, имеющие эль-

пасолитоподобную структуру, анионный каркас которой образован фторкислородными октаэдрами [7–9]. Высокотемпературная кубическая фаза этих веществ имеет пространственную группу симметрии $Fm\bar{3}m$ ($Z = 4$), которая изменяется при структурных фазовых переходах (сегнетоэластических и сегнетоэлектрических), обусловленных процессами упорядочения в анионной октаэдрической подрешетке. Принадлежность кристалла $(\text{NH}_4)_3\text{NbOF}_6$ к кубической симметрии при комнатной температуре [4,5] также предполагает возможность ее изменения в процессе охлаждения.

В настоящей работе выполнены поляризационно-оптические исследования и проведено измерение двупреломления кристалла $(\text{NH}_4)_3\text{NbOF}_6$ в широком интервале температур (80–450 К) с целью поиска и первичного исследования фазовых переходов в нем. Двупреломление исследовалось на пластинках среза $(100)_c$ методом компенсатора Берека с точностью $\cong 10^{-5}$. Исследования двойникования выполнены для трех кристаллографических направлений кубической решетки: $[001]_c$, $[110]_c$ и $[111]_c$.

1. Эксперимент

Монокристаллы $(\text{NH}_4)_3\text{NbOF}_6$ получены в результате медленного упаривания на воздухе раствора пентоксида ниобия в концентрированной HF с добавлением большого избытка (не менее 200%) концентрированного раствора (40%) NH_4F . После образования первой порции кристаллов маточный раствор отфильтровывали и использовали для получения более качественных и объемных монокристаллов комплекса в процессе последующих кристаллизаций. Выращенные монокристаллы представляли собой ограниченные прозрачные октаэдры с хорошо развитыми гранями $(111)_c$ (рис. 1). Такой га-

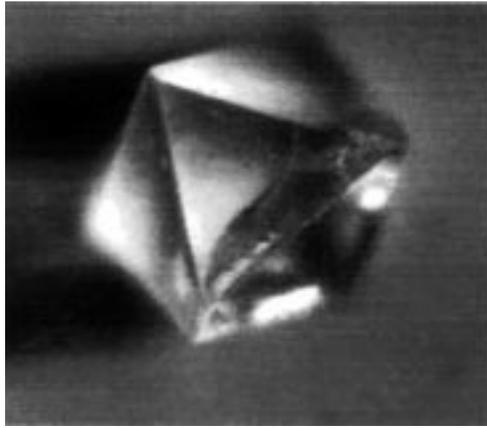


Рис. 1. Габитус кристаллов $(\text{NH}_4)_3\text{NbOF}_6$.

битус характерен для centrosymmetrichных кубических кристаллов класса $m\bar{3}m$.

Исследования в поляризованном свете показали, что при комнатной температуре кристалл действительно принадлежит к кубической симметрии (фаза G_1) (рис. 2, *a*). Однако в процессе охлаждения немного ниже температуры таяния льда обнаруживается нарушение оптической изотропии, и кристалл разбивается на полисинтетические двойники. Происходит фазовый переход с изменением сингонии вещества. В пластинке среза $(100)_c$ (вершина октаэдра) этот переход при температуре $T_1 \approx 260$ К сопровождается появлением полосчатых двойников с границами вдоль $[110]_c$ и четким погасанием всей системы по направлению $[100]_c$ (рис. 2, *b*). При дальнейшем небольшом понижении температуры до $T_2 \approx 258$ К происходит дополнительное изменение наблюдаемой двойниковой картины. Поверх прежней системы накладывается новая с границами вдоль $[100]_c$

(рис. 2, *c*). При этом погасание образца остается прежним — ровным и четким.

Замечено, что вид двойниковой картины зависит от предыстории образца и скорости изменения температуры в области переходов. На рис. 3, *a* представлены фотографии кристаллической пластинки среза $(100)_c$ сразу после полировки при медленном (~ 1 К/ч) температурном ходе. Ниже 260 К (фаза G_2) образец находится (за небольшим исключением) в монокристаллическом состоянии с хорошим погасанием и просветлением при повороте столика микроскопа. Ниже 258 К (фаза G_3) он разбивается на очень мелкие домены с одновременным четким погасанием. Совсем иной вид этот же образец имеет спустя неделю (рис. 3, *b*). Эти фотографии сделаны также при медленном температурном ходе. Кристалл не подвергался дополнительной обработке. В фазе G_2 он выглядит оптически изотропным (не просветляется), как и при комнатной температуре, а ниже 258 К такой образец разбивается на двойники с нечетким (мерцающим) погасанием вблизи направления $[100]_c$.

На рис. 4 представлены фотографии двойниковой картины в срезах $(111)_c$ и $(110)_c$ в разных фазах. На рис. 4, *a* в фазе G_2 четко видны три типа двойниковых границ, расположенных под углом 120° друг к другу. Погасание в разных областях происходит также через 120° . В нижней фазе система двойников резко усложняется.

То обстоятельство, что при медленном изменении температуры в области перехода можно добиться реализации монокристаллического состояния образца, позволило нам измерить температурные зависимости двупреломления кристалла $(\text{NH}_4)_3\text{NbOF}_6$. Результаты представлены на рис. 5 и 6. Двупреломление в кристалле возникает в области двух фазовых переходов, сразу достигая максимального значения, и затем постепенно уменьшается (рис. 5). На рис. 6 показаны эти же зависимости вблизи переходов. Согласно проведенным нами измерениям,

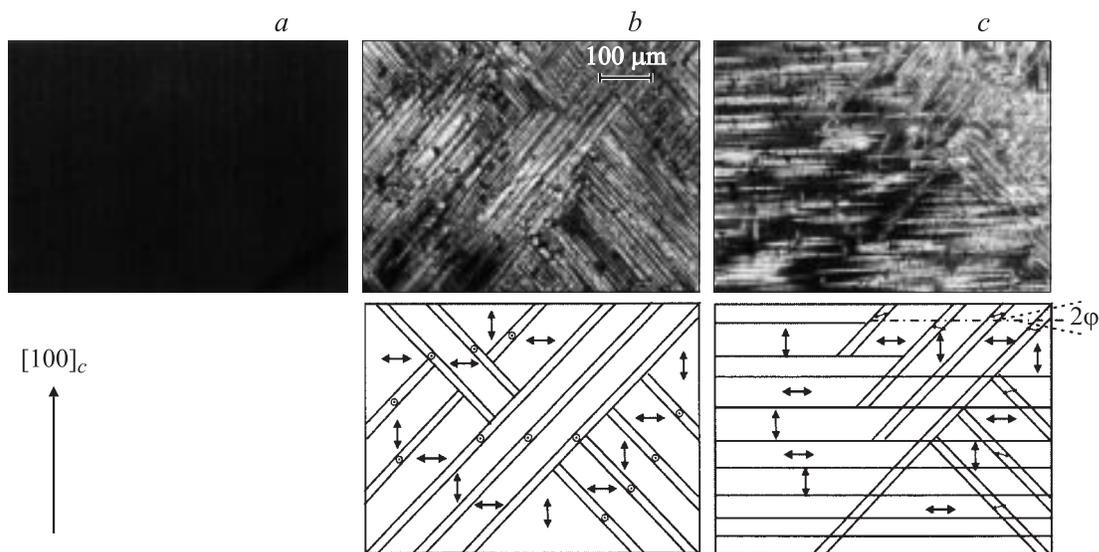


Рис. 2. Наблюдение двойникования в поляризованном свете и схема двойников в пластинках среза $(100)_c$ кристалла $(\text{NH}_4)_3\text{NbOF}_6$.

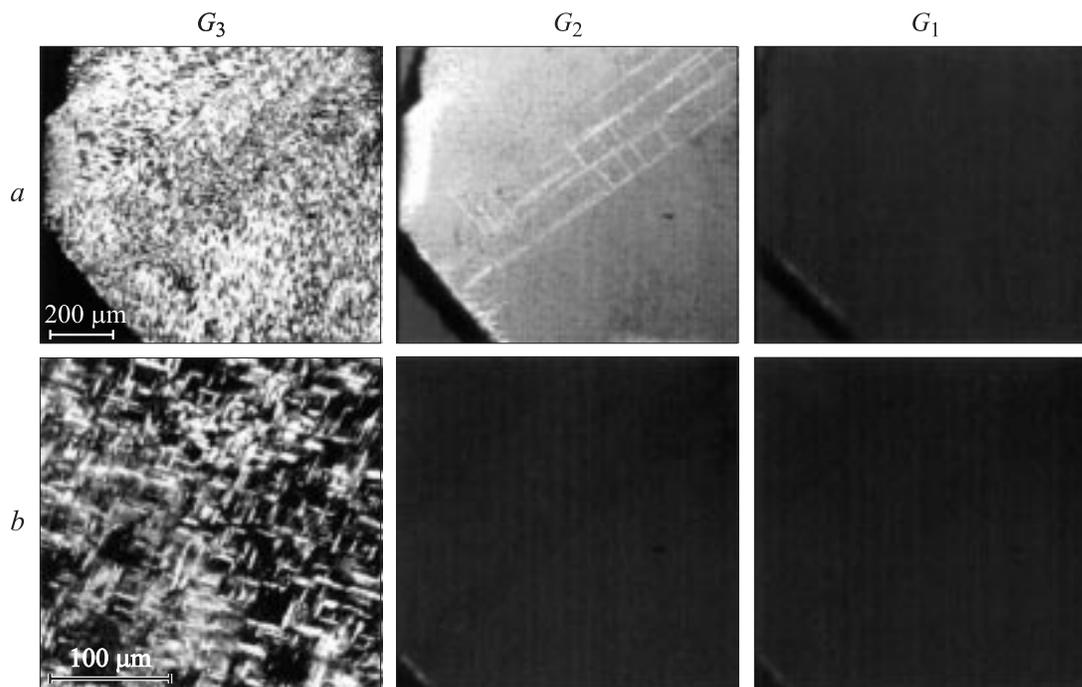


Рис. 3. Вид двойниковой картины для пластин среза $(100)_c$ при различных условиях эксперимента. *a* — образец после обработки, медленный температурный ход; *b* — неделю спустя, медленный температурный ход.

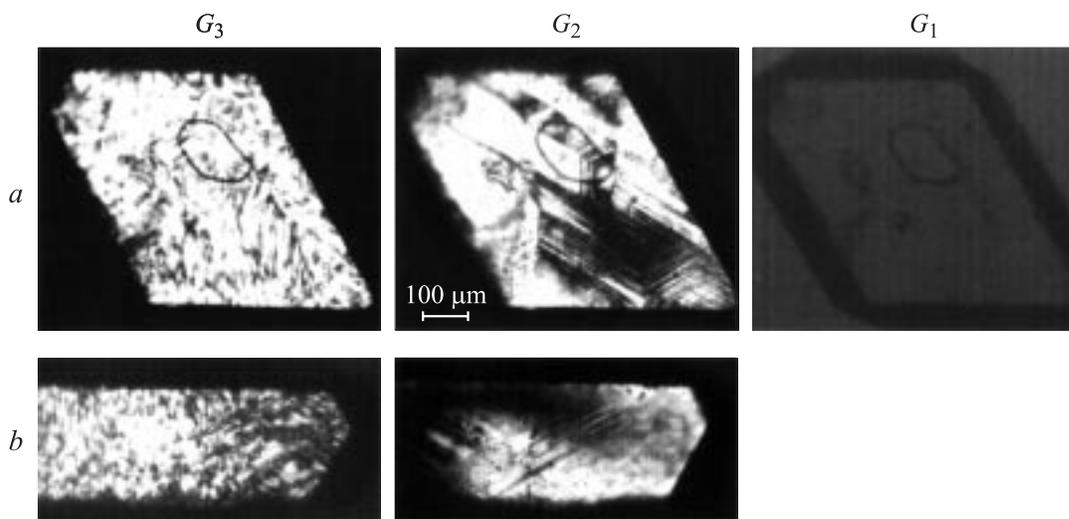


Рис. 4. Вид двойниковой картины в пластинах роста. *a* — $(111)_c$ (грань октаэдра) в разных фазах; *b* — $(110)_c$ (ребро октаэдра) в разных фазах.

оптическая анизотропия возникает скачком при температуре $T_{1\downarrow} = 259.7$ К. Второй фазовый переход при $T_{2\downarrow} = 257.7$ К сопровождается дополнительным скачкообразным изменением двупреломления и появлением анизотропии показателей преломления, характерной для низких сингоний (двупреломление в соседних двойниках различается по величине). В процессе нагревания фазовые переходы реализуются при более высоких температурах: $T_{2\downarrow} = 259.6$ К, $T_{1\uparrow} = 260.6$ К; таким образом, величины температурного гистерезиса составляют

$\delta T_1 = 0.9$ К и $\delta T_2 = 1.9$ К. Из-за различия этих величин ширина фазы G_2 в процессе нагревания в 2 раза уже, чем при охлаждении, и составляет всего один градус.

2. Обсуждение

Исследования, проведенные нами, указывают на наличие в кристалле $(\text{NH}_4)_3\text{NbOF}_6$ двух фазовых переходов сигнетоэластической природы при $T_{1\downarrow} = 259.7$ К

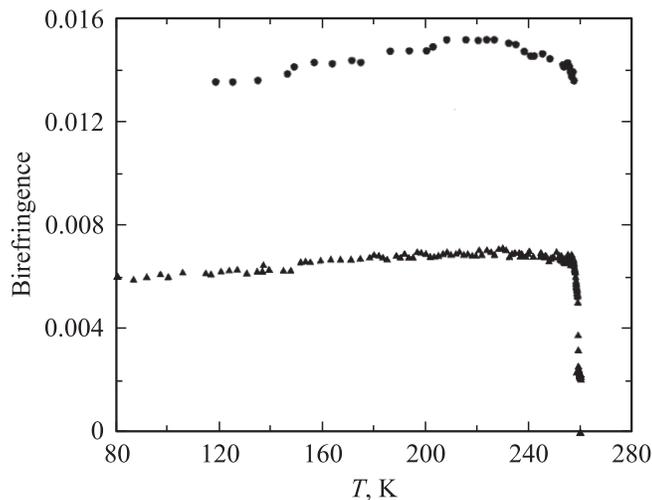


Рис. 5. Температурная зависимость двупреломления $(\text{NH}_4)_3\text{NbOF}_6$ в срезе (100).

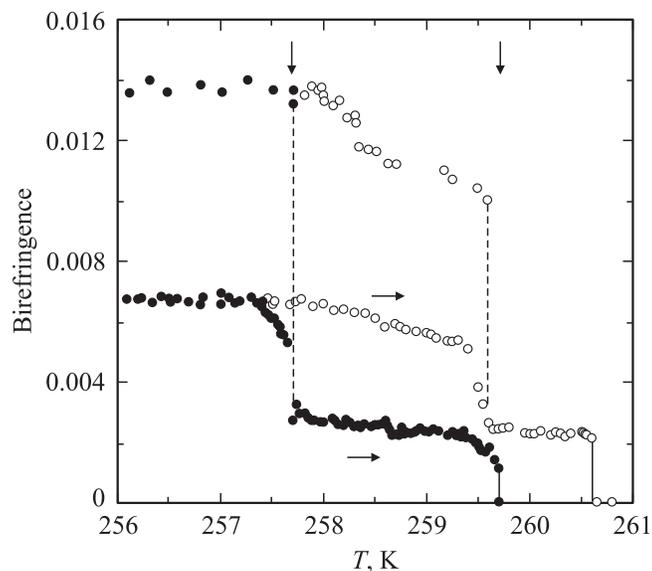


Рис. 6. Температурный гистерезис двупреломления кристалла $(\text{NH}_4)_3\text{NbOF}_6$ в области фазовых переходов.

и $T_{21} = 257.7 \text{ K}$. Переходы сопровождаются скачками двупреломления и температурными гистерезисами, характерными для переходов первого рода. Наблюдения в поляризованном свете показали, что симметрия высокотемпературной фазы действительно кубическая. Согласно рис. 4, а, при первом переходе теряются оси третьего порядка. Вследствие этого образуется характерная двойниковая структура в пластинке $(111)_c$. О симметрии фазы G_2 можно судить исходя из данных рис. 3. Видно, что в этой фазе кристалл оптически одноосный; в зависимости от механического состояния образца можно наблюдать различное расположение главной оси оптической индикатрисы в монодоменном состоянии. На рис. 3, а оптическая ось лежит в плоскости пластинки, а на рис. 3, б виден выход оптической оси. Этот факт

указывает на то, что фаза G_2 имеет тетрагональную симметрию, так как вдоль направления $[100]$ в кубической симметрии возможна только ось четвертого порядка. Подтверждением этого вывода также могут быть результаты измерения величины двупреломления в фазе G_2 . В соседних погасающих двойниках значение двупреломления одинаково („главное двупреломление“ одноосного кристалла), хотя условия измерения различаются.

В низкотемпературной фазе G_3 имеет место или прямое и четкое погасание вдоль направления $[100]_c$ (рис. 3, а), или погасание с небольшой разориентацией оптических индикатрис в соседних двойниках вокруг бывшей оси четвертого порядка (рис. 3, б). Это свидетельствует в пользу моноклинной симметрии фазы G_3 . При этом особое направление моноклинной ячейки (ось второго порядка или нормаль к плоскости) расположено вдоль бывшей оси четвертого порядка, и вокруг него допускается поворот оптической индикатрисы. Схема двойникового полидоменного образца $(\text{NH}_4)_3\text{NbOF}_6$ в разных фазах представлена на рис. 2. Кроме того, проведенные опыты указывают на то, что элементарная ячейка фазы G_3 (возможно, и G_2) кристалла $(\text{NH}_4)_3\text{NbOF}_6$ располагается параллельно осям ячейки кубической фазы. Этим исследуемый кристалл существенно отличается от чисто фтористых эльпасолитов и криолитов [10,11], где оси элементарной ячейки низкотемпературных фаз выбирались под углом 45° к бывшим осям кубической ячейки.

Все описанные выше эксперименты в поляризованном свете, а также октаэдрический габитус кристалла и рентгеновские данные [4,5] вполне согласуются друг с другом и указывают на то, что высокотемпературная фаза кристалла $(\text{NH}_4)_3\text{NbOF}_6$, подобно криолитам и эльпасолитам [10,11], принадлежит к centrosymmetric классу $Fm\bar{3}m$. Однако проведенный нами эксперимент по генерации второй оптической гармоники неожиданно дал положительный результат. Облучая порошкообразный образец кристалла $(\text{NH}_4)_3\text{NbOF}_6$ при комнатной температуре инфракрасным лазерным светом, мы обнаружили интенсивную генерацию в зеленой области спектра. Этот факт однозначно указывает на принадлежность кристалла к кубическим неcentrosymmetric классам $F\bar{4}3m$ и $F23$, габитус которых обычно образован не октаэдром (рис. 1), а татраэдром. При этом, если симметрией исходной фазы является $F23$, невозможно объяснить существование (хотя и в узкой области) фазы с тетрагональной симметрией, так как она не является подгруппой этой кубической фазы. Эти разногласия не позволяют сделать однозначный вывод о симметрии кристалла при комнатной температуре. Разумно предположить, что при комнатной температуре кристалл находится не в исходной фазе, а в промежуточной. Исходной же (G_0) является некая высокотемпературная „прафаза“ с высшей кубической симметрией $Fm\bar{3}m$. В этом случае кристалл, выросший в форме октаэдра, в фазе G_1 должен быть двойникованным, что

должно проявиться в рентгеновских экспериментах при расшифровке структуры. Объяснимо и существование тетрагональной фазы даже в случае симметрии $F23$ при комнатной температуре. Тогда должен существовать еще один переход между двумя кубическими фазами выше комнатной температуры. Однако поиск такого перехода оптическими методами малоинформативен и не увенчался успехом; кроме того, кристалл при нагревании разлагается уже при ≈ 500 К [3].

В результате проведенных экспериментов на кристалле $(\text{NH}_4)_3\text{NbOF}_6$ нами обнаружена последовательность фазовых переходов: моноклинная \leftrightarrow тетрагональная \leftrightarrow кубическая ($F\bar{4}3m$ или $F23$) фазы. Форма кристаллов указывает на то, что возможен переход в кубическую фазу $Fm\bar{3}m$ при высоких температурах. Наличие второй оптической гармоники при комнатной температуре и геометрия элементарной ячейки в низкотемпературных фазах свидетельствуют о том, что в отличие от чисто фтористых соединений [10,11] в $(\text{NH}_4)_3\text{NbOF}_6$ возможны иные механизмы переходов. В результате структурных изменений в искаженных фазах могут появиться не только новые компоненты спонтанной деформации (сегнетоэластик), но и спонтанная поляризация (сегнетоэлектрик).

Для получения более надежной информации о структуре кристалла при комнатной температуре, количестве фазовых переходов и их термодинамических характеристиках, а также о структурных изменениях при фазовых переходах в настоящее время проводятся рентгеновские исследования и измерения теплоемкости в широком интервале температур.

Список литературы

- [1] A.I. Agulyansky. In: Chemistry of tantalum and niobium fluoride compounds. Elsevier (2004). 407 p.
- [2] M.C. Marignac. Ann. Chim. Phys. **8**, 5 (1866).
- [3] Ю.А. Бусласев, Е.Г. Ильин, В.Д. Копанев, О.Г. Гавриш. Изв. АН СССР. Сер. хим. **6**, 1139 (1971).
- [4] A.E. Baker, H.M. Haendler. Inorg. Chem. **1**, 127 (1962).
- [5] Ю.Е. Горбунова, В.И. Пахомов, В.Г. Кузнецов, Е.С. Ковалева. Тез. докл. III Всесоюз. симп. по химии неорганических фторидов. Одесса (1972). С. 60.
- [6] H.J. Hurst, J.C. Taylor. Acta Cryst. B **26**, 417 (1970).
- [7] G. Paradeau, J. Ravez, P. Hagenmüller, H. Arend. Solid State Commun. **27**, 591 (1978).
- [8] J. Ravez, G. Paradeau, H. Arend, S.C. Abrahams, P. Hagenmüller. Ferroelectrics **28**, 767 (1980).
- [9] И.Н. Флёргов, М.В. Горев, В.Д. Фокина, М.С. Молокеев, Ф.В. Васильев, А.Ф. Бовина, Н.М. Лапташ. ФТТ **48**, 1473 (2006).
- [10] С.В. Мельникова, С.В. Мисюль, А.Ф. Бовина, М.Л. Афанасьев. ФТТ **42**, 336 (2000).
- [11] С.В. Мельникова, С.В. Мисюль, А.Ф. Бовина, М.Л. Афанасьев. ФТТ **44**, 1876 (2002).