

Фазовые переходы в оксифториде $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$

© С.В. Мельникова, В.Д. Фокина, 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

(Поступила в Редакцию 3 февраля 2005 г.
В окончательной редакции 18 апреля 2005 г.)

Выращены монокристаллы $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$, проведены поляризационно-оптические и ДСМ-исследования, измерено двупреломление в интервале температур 90–350 К. Обнаружен структурный фазовый переход первого рода при $T_{01\uparrow} = 202$ 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 $\sum \Delta H_i = 3200 \pm 400$ Дж/моль, $\sum \Delta S_i = 16.5 \pm 2.0$ Дж/моль · К. Фазовый переход при T_{01} относится к превращениям типа порядок–беспорядок.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия отечественной науке, Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 03-02-16079), гранта Президента РФ по поддержке научных школ (грант НШ 939.2003.2), Красноярского краевого фонда науки (грант 14G110).

PACS: 64.70.Kb, 65.40.Ba, 78.20.Fm

Оксифторидные соединения с общей формулой $A_2\text{MO}_2\text{F}_4$ ($A = \text{Na}, \text{Rb}, \text{Cs}$ или молекулярный катион, $M = \text{W}, \text{Mo}$) активно исследуются различными физическими методами на протяжении ряда лет [1–7]. Интерес к этим кристаллам объясняется возможностью получить новые функциональные материалы с ацентричной симметрией и широким диапазоном прозрачности, так как структура этих веществ состоит из катионов A и изолированных полярных октаэдрических групп $\text{MO}_2\text{F}_4^{2-}$. Однако большинство этих соединений кристаллизуется в centrosymmetric пространственных группах вследствие ориентационного разупорядочения структурных элементов. Для достижения желаемого результата необходимо понять природу ориентационного беспорядка оксифторидных анионов.

В зависимости от размера и формы катионов A в указанном семействе образуются структуры как различной симметрии, так и с разной степенью упорядочения ионных групп $\text{MO}_2\text{F}_4^{2-}$. Полярную симметрию вещества удалось реализовать в кристаллах с двумя различными многоатомными органическими катионами [5–7]. Структура $\text{Cs}_2\text{WO}_2\text{F}_4$ ($P\bar{3}m1$) характеризуется полным фторкислородным разупорядочением [3], $\text{Rb}_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ ($Cmcm$) — частичным упорядочением [1], а в $\text{Na}_2\text{WO}_2\text{F}_4$ ($Pbcn$) [2] атомы лигандов полностью упорядочены. Вопросы о температурной области устойчивости реализующихся фаз, а тем более об изменении степени упорядочения лигандов в результате фазовых переходов (ФП) в соединениях $A_2\text{MO}_2\text{F}_4$ до сих пор не обсуждались, и сведений о структурных изменениях в них, насколько нам известно, в литературе нет.

Согласно [8], кристалл $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ при комнатной температуре частично упорядочен, имеет симметрию $Cmcm$ ($Z = 4$), а параметры его элементарной ячейки составляют $a = 5.9510$ Å, $b = 14.441$ Å, $c = 7.1571$ Å.

В настоящей работе выполнены поляризационно-оптические исследования, измерения теплоемкости и двупреломления кристалла $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ в широком интервале температур с целью поиска и первичного исследования ФП в нем.

Исследования теплоемкости были проведены на дифференциальном сканирующем микрокалориметре ДСМ-2М в интервале температур 120–370 К. Измерения осуществлялись в режимах нагрева и охлаждения со скоростью сканирования 8 К/мин. Для повышения достоверности результатов эксперименты выполнялись на серии образцов, полученных в различных кристаллизациях. Массы образцов варьировались в пределах 0.15–0.20 г. Двупреломление исследовалось на пластинах срезов (001), (010) и (100) методами 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. Поляризационно-оптические наблюдения проводились с помощью поляризационного микроскопа Axiolab. Все опыты выполнялись в интервале температур от 90 до 350 К.

1. Результаты эксперимента

Бесцветные прозрачные монокристаллы $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ объемом до 0.5 см³ были выращены путем медленного испарения насыщенного фторидного водного раствора соли, полученной в результате взаимодействия паравольфрамата аммония с концентрированной HF (40 wt.%), или фторированием CaWO_4 с использованием NH_4HF_2 при 473 К и последующим выщелачиванием спека водой. На

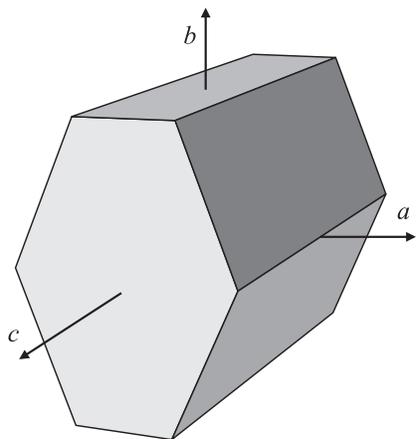


Рис. 1. Габитус кристаллов $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$.

первый взгляд форма выросших кристаллов различна: шестигранные пластинки или удлиненные прямоугольники. Однако при внимательном изучении определен габитус кристалла (рис. 1): это шестигранные призмы с углами между гранями 136 и 112° (в соответствии с соотношением a/b параметров элементарной ячейки).

Исследования в поляризованном свете показали, что при комнатной температуре в пластинах прямых кристаллографических срезов $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ наблюдается ровное и прямое погасание, характерное для ромбической симметрии. Форма оптической индикатрисы соответствует оптически отрицательному кристаллу. Выше комнатной температуры в срезе (001) виден выход острой биссектрисы с плоскостью оптических осей (010) и следующим соотношением показателей преломления: $n_c = n_p$, $n_a = n_g$, $n_b = n_m$. Ниже комнатной температуры плоскость оптических осей изменяет ориентацию на (100): $n_c = n_p$, $n_a = n_m$, $n_b = n_g$.

Температурные зависимости ДСМ-сигнала, полученные в результате термоциклирования, представлены на рис. 2. В режиме нагрева наблюдается anomalous поведение сигнала (острый пик с максимумом при $T_{01} = 202 \pm 1$ К), свидетельствующее о наличии ФП в $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ при этой температуре. В процессе охлаждения обнаружен гистерезис температуры перехода $\delta T_{01} = 9 \pm 1$ К. Кроме этого пика на кривой ДСМ-сигнала, записанной в режиме нагрева, в области температуры $T_{02} = 170$ К наблюдается еще одна слабо выраженная аномалия. Наличие обеих аномалий подтверждено многократными повторными исследованиями, выполненными на шести разных образцах.

Результаты исследования температурных зависимостей двупреломления Δn_a , Δn_b и Δn_c кристалла $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ представлены на рис. 3. При комнатной температуре величины двупреломления в направлениях [100] (Δn_a) и [010] (Δn_b) приблизительно одинаковы (≈ 0.02), а вдоль [001] значение Δn_c близко к нулю. На длине волны $\lambda = 6328 \text{ \AA}$ точка оптической изотропии в срезе (001) наблюдается при $T = 284$ К. Дальнейшее нагревание или охлаждение приводит к смене знака двупреломления. Зависимость двупреломления от тем-

пературы в процессе охлаждения в области 350–260 К имеет линейный характер, а ниже наблюдается отклонение от линейности по срезам (100) и (001). На рис. 3 штриховыми линиями показана экстраполированная линейная зависимость температурного хода двупреломления. Видно, что в исследованном кристалле в широком интервале температур выше ФП наблюдаются сильные предпереходные явления, растянутые на ≈ 70 К. Ниже ~ 200 К наблюдается ФП, сопровождающийся скачком двупреломления и температурным гистерезисом, величина которого различна в разных экспериментах (рис. 3). Температура ФП в процессе охлаждения не постоянна и может изменяться в интервале значений $T_{01\downarrow} = 190\text{--}196$ К для разных образцов. Фазовый пере-

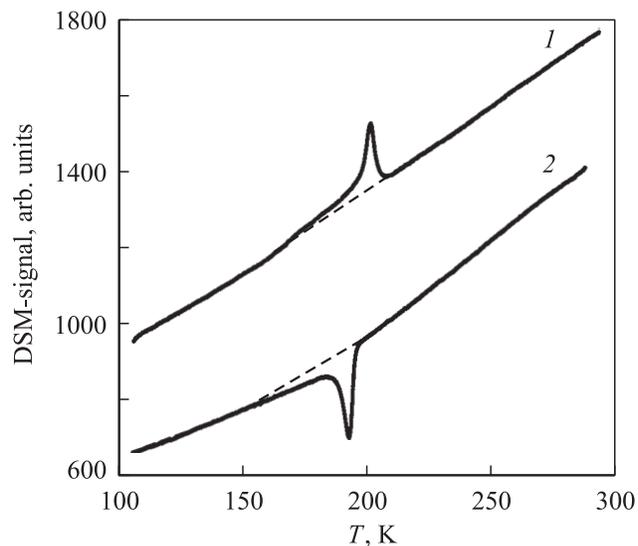


Рис. 2. Температурная зависимость ДСМ-сигнала в режимах нагрева (1) и охлаждения (2). Штриховая линия — результат аппроксимации полиномом регулярного вклада в сигнал за пределами аномальной области.

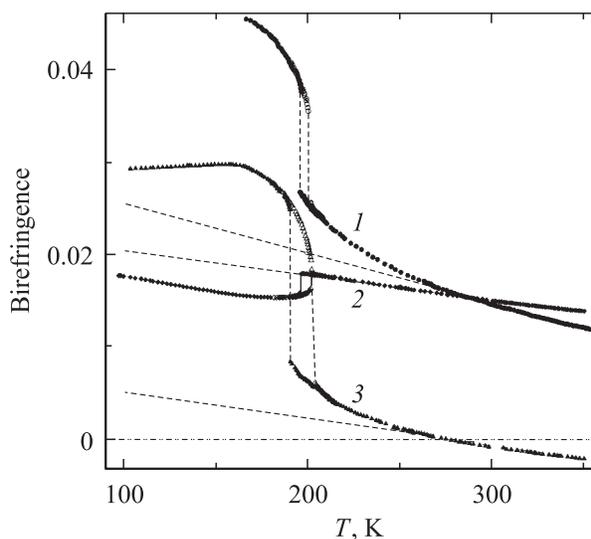


Рис. 3. Температурная зависимость двупреломления $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$. 1 — Δn_a , 2 — Δn_b , 3 — Δn_c .

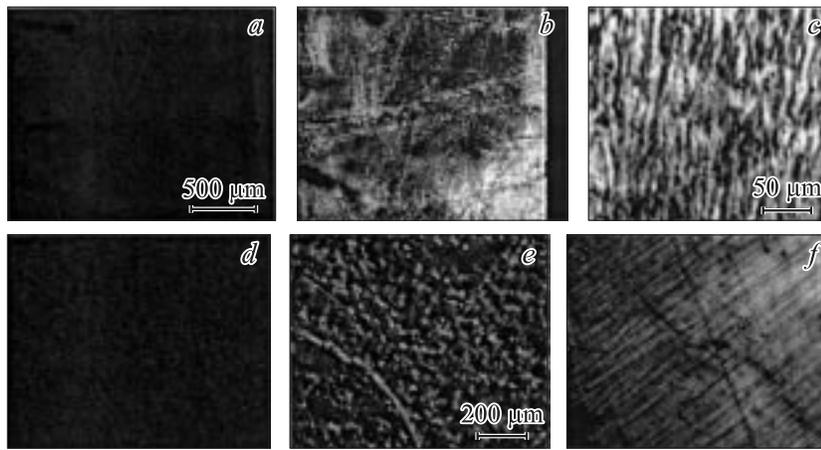


Рис. 4. Погасание кристаллических пластин $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ в поляризованном свете. *a, b* — толстые образцы среза (100) в положении погасания выше и ниже фазового перехода соответственно; *c* — тонкий образец среза (100) при $T = 150$ К; *d* — хорошее погасание тонких срезов (010) и (001) при 150 К; *e, f* — визуализация двойниковой структуры при повороте на небольшой угол $\pm \varphi \approx 1-2^\circ$ от положения погасания на тонких срезах (010) (*e*) и (001) (*f*).

ход при нагревании всегда происходит при одной температуре $T_{01\uparrow} = 202$ К, поэтому температурный гистерезис в разных экспериментах имеет различную величину $\delta T_{01} \approx 6-12$ К. Переход сопровождается растрескиванием образцов. В области $T_2 \approx 170$ К виден небольшой перегиб на зависимости $\Delta n_c(T)$, эта же температура стала нижним пределом в измерениях $\Delta n_a(T)$ из-за сильного рассеяния света.

При наблюдении в поляризованном свете для кристаллических образцов толщиной $\sim 1-2$ мм обнаружено, что во всем исследованном интервале температур погасание пластин срезов (010) и (001) остается ровным, двойников нет. В срезе (100) погасание также хорошее (рис. 4, *a*), однако ниже $T \approx 200$ К его четкость постепенно ухудшается, появляются зернистые неоднородности. При дальнейшем охлаждении контрастность картины увеличивается, пятна приобретают окраску, но никакой систематической структуры не видно (рис. 4, *b*). В процессе нагревания описанная картина повторяется с некоторым температурным гистерезисом.

На тонких (~ 100 μм) пластинах ниже T_{01} наблюдается несколько иная картина. В срезе (100) при сильных увеличениях удалось зафиксировать мелкую иглоподобную систематическую структуру (рис. 4, *c*) с компонентами, положение погасания которых различается на сравнительно большой угол $2\varphi \approx 10-14^\circ$. В тех срезах, где на толстых образцах наблюдалось четкое погасание, на тонких погасание остается также хорошим (рис. 4, *d*). Однако при небольшом отклонении от положения погасания проявляется очень слабая „мерцающая“ двойниковая структура с малыми углами разориентации оптических индикатрис $2\varphi \approx 2-3^\circ$. В срезе (010) (рис. 4, *e*) эта структура представляет собой чередующиеся светлые и темные пятна, в срезе (001) — клинообразные полосы (рис. 4, *f*).

Никаких изменений в погасаниях пластин различных срезов в области $T_2 \approx 170$ К не обнаружено. При при-

ложении сжимающего напряжения X_4 не обнаружено заметного влияния на описанную выше картину. Не найдено и генерации второй оптической гармоники в указанном выше температурном интервале.

2. Обсуждение результатов

Исследования, проведенные нами, указывают на наличие ФП в кристалле $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ при $T_{01\uparrow} = 202$ К. ФП сопровождается тепловой аномалией, скачком двупреломления и температурным гистерезисом, характерным для переходов первого рода. Согласно наблюдениям в поляризованном свете, симметрия высокотемпературной фазы ромбическая. Визуализация мелкой двойниковой структуры при $T < T_{01}$ по всем трем ортогональным направлениям и разориентация оптических индикатрис в соседних двойниках указывает на то, что в результате перехода происходит потеря всех плоскостей симметрии и осей второго порядка, существовавших в кристалле при комнатной температуре. Отсутствие второй оптической гармоники при низких температурах позволяет сделать предположение о наличии центра симметрии, а также о том, что при $T_{01} \approx 202$ К происходит ФП первого рода с изменением симметрии $Smct \leftrightarrow \bar{1}$. Наблюдаемые ниже перехода оптические неоднородности на сравнительно „толстых“ образцах являются результатом суммарного оптического эффекта на мелкой двойниковой структуре.

Попытки зафиксировать структурные изменения при температуре ниже T_{01} с помощью рентгеновского порошкового дифрактометра оказались безуспешными: заметных различий в дифрактограммах высоко- и низкотемпературной фаз, полученных соответственно при 290 и 120 К, не обнаружено. Таким образом, можно предположить, что, несмотря на ярко выраженный ФП первого рода при T_{01} , значительные изменения двупреломления и симметрии, искажения ромбической элементарной ячейки кристалла $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ в результате ФП невелики.

Оптические исследования не позволили найти каких-либо доказательств изменения симметрии при $T = T_2$. Однако комплекс проведенных исследований позволяет сделать предположение, что исследуемый оксифторид испытывает последовательность из двух фазовых превращений при T_{01} и T_{02} .

Для выделения аномального вклада в теплоемкость, связанного с ФП, участки температурной кривой ДСМ-сигнала, далекие от температур T_{01} и T_{02} и представляющие собой регулярную часть, аппроксимировались полиномом (рис. 2). Аномальный вклад определялся путем вычитания регулярного вклада из данных о полном сигнале ДСМ и пересчитывался в температурную зависимость теплоемкости с использованием сведений о теплоемкости корунда, применявшегося в качестве эталона. В результате была получена информация о температурной зависимости избыточной теплоемкости ΔC_p кристалла $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ (рис. 5). В таком представлении наличие низкотемпературной аномалии более очевидно, однако только на кривой нагрева. Менее ярко выраженное аномальное поведение ΔC_p в окрестности $T_{02\downarrow}$ при охлаждении может быть связано со значительным различием величин гистерезиса температур обоих переходов, приводящим к слиянию аномалий теплоемкости.

По результатам измерения теплоемкости были получены интегральные характеристики ФП в $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$. Величины изменений энтальпии ΔH и энтропии ΔS определялись путем интегрирования по температуре функций $\Delta C_p(T)$ и $(\Delta C_p/T)(T)$ соответственно. Поскольку на данном этапе исследований не представлялось возможным разделить аномальные вклады в теплоемкость, связанные с каждым из переходов, мы приводим суммарные величины $\sum \Delta H_i = 3200 \pm 400 \text{ J/mol}$ и $\sum \Delta S_i = 16.5 \pm 2.0 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$. Из температурной зависимости избыточной теплоемкости (рис. 5) очевидно, что подавляющий вклад в величину $\sum \Delta S_i$ обусловлен изменением энтропии при T_{01} . Отсюда следует, что по крайней мере этот ФП можно отнести к превра-

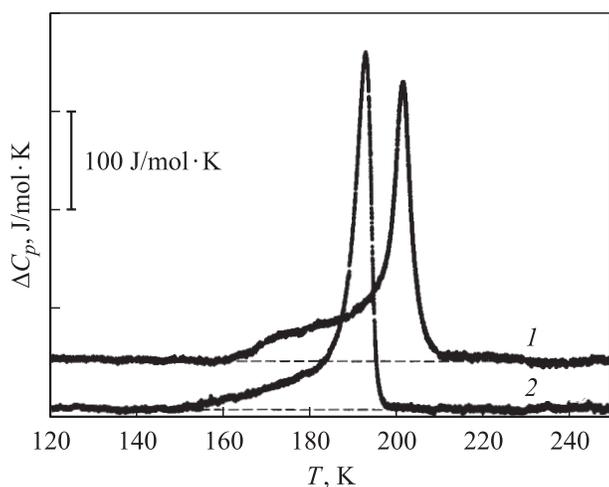


Рис. 5. Температурная зависимость аномальной теплоемкости $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ в режимах нагрева (1) и охлаждения (2).

щениям типа порядок–беспорядок, так как величина $\sum \Delta S_i = 1.98R = R \ln 7.3$ явно свидетельствует о наличии разупорядочения некоторых структурных элементов в ромбической фазе. Наблюдающиеся в кристалле сильные предпереходные „хвосты“ двупреломления, величина которых составляет до 30% от скачка при переходе (рис. 3), также характерны для переходов типа порядок–беспорядок.

В соответствии с [8] структура $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ состоит из аммонийных катионов (тетраэдры) и изолированных октаэдров. Именно эти структурные элементы довольно часто являются критическими, так как их упорядочение приводит к искажениям структуры, что, например, неоднократно наблюдалось во фторидах и оксифторидах с кубической кристаллической решеткой [9–11]. При исследовании $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ методом ЯМР установлено [8], что движение частично упорядоченных октаэдров выше 230 К характеризуется динамическим ориентационным беспорядком, связанным с их свободным вращением вокруг оси, на которой лежат атомы $\text{O} = \text{W} - \text{F}$ (межатомные расстояния $d_{\text{W-O}} = 1.737 \text{ \AA}$, $d_{\text{W-F}} = 2.018 \text{ \AA}$). Однако уточнить координаты атомов водорода в [8] не удалось. Данное обстоятельство позволяет предполагать, что эти атомы разупорядочены в исходной фазе и их упорядочение при переходе может привести к столь существенному изменению энтропии.

Для получения более надежной информации о числе ФП и их термодинамических характеристиках, структурных изменениях при ФП, а также о фазовой диаграмме температура–давление в настоящее время проводятся структурные исследования искаженных фаз на монокристаллах и измерения теплоемкости методами адиабатического калориметра и ДТА под гидростатическим давлением.

Список литературы

- [1] В.С. Сергиенко, М.А. Порай-Кошиц, Т.С. Ходашова. ЖСХ **13**, 3, 461 (1972).
- [2] M. Vlasse, J.M. Moutou, M. Cervera-Marsal, J.-P. Chaminade, P. Hagenmuller. Rev. Chimie Minerale **19**, 58 (1982).
- [3] A.M. Srivastava, J.F. Ackerman. J. Solid State Chem. **98**, 144 (1992).
- [4] K.R. Heier, A.J. Norquist, C.G. Wilson, C.L. Stern, K.R. Poeppelmeier. Inorg. Chem. **37**, 76 (1998).
- [5] K.R. Heier, A.J. Norquist, P.S. Halasyamani, A. Duarte, C.L. Stern, K.R. Poeppelmeier. Inorg. Chem. **38**, 762 (1999).
- [6] M.E. Welk, A.J. Norquist, C.L. Stern, K.R. Poeppelmeier. Inorg. Chem. **40**, 5479 (2001).
- [7] P.A. Maggard, A.L. Kopf, C.L. Stern, K.R. Poeppelmeier. Inorg. Chem. **41**, 4852 (2002).
- [8] N.M. Laptash, A.A. Udovenko, A.B. Slobodyuk, V.Ya. Kavun. Abstracts of 14th European Symp. on Fluorine Chemistry. Poznan, Poland (2004). P. 253.
- [9] I.N. Flerov, M.V. Gorev, K.S. Aleksandrov, A. Tressaud, J. Grannee, M. Couzi. Mater. Sci. Eng. R **24**, 3, 81 (1998).
- [10] A.A. Udovenko, N.M. Laptash, I.G. Maslennikova. J. Fluorine Chem. **124**, 5 (2003).
- [11] И.Н. Флёрв, М.В. Горев, В.Д. Фокина, А.Ф. Бовина, Н.М. Лапташ. ФТТ **46**, 5, 888 (2004).