

11,09

## Оптические исследования фазовой ( $T-x$ )-диаграммы твердых растворов оксифторидов $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4-\text{Rb}_2\text{MoO}_2\text{F}_4$

© С.В. Мельникова<sup>1</sup>, Н.М. Лапаш<sup>2</sup><sup>1</sup> Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск, Россия<sup>2</sup> Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

E-mail: msv@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 15 декабря 2014 г.)

Выращены монокристаллы твердых растворов  $(\text{NH}_4)_{2-x}\text{Rb}_x\text{MoO}_2\text{F}_4$  (включая индивидуальный комплекс  $\text{Rb}_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ ). Проведено их исследование методами поляризационной оптики. Измерено двупреломление  $\Delta n(T)$  в интервале температур 100–400 К. Построена полная фазовая ( $T-x$ )-диаграмма твердых растворов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ для поддержки ведущих научных школ РФ (НШ-924.2014.2).

### 1. Введение

Кристаллическая структура оксифторидов с эмпирической формулой  $A_2\text{MO}_2\text{F}_4$  ( $A = \text{NH}_4, \text{Rb}; M = \text{Mo}, \text{W}$ ) состоит из изолированных полярных октаэдрических групп  $[\text{MO}_2\text{F}_4]^{2-}$  и катионов  $A$ , половина которых закреплена на плоскостях симметрии. Полярность комплексов  $\text{MO}_2\text{F}_4$  привлекает возможностью получить новые функциональные нецентросимметричные материалы с широким диапазоном прозрачности. Однако большинство этих соединений кристаллизуется в центросимметричных пространственных группах вследствие ориентационного разупорядочения структурных элементов. В процессе охлаждения в этих веществах реализуются различные варианты упорядочения структурных групп в результате фазового перехода (ФП)  $T_1$ .

Аммонийные соединения  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ , несмотря на близкие ионные радиусы атомов  $\text{Mo}$  и  $\text{W}$ , различаются многими параметрами, в том числе и физической природой искаженных фаз. В  $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$  при сегнетоэластическом переходе ( $T_{1\uparrow} = 202 \text{ K}$ ) с температурным гистерезисом  $\delta T_1 \approx 6-12 \text{ K}$  ( $Cmcm \leftrightarrow P\bar{1}$ ) происходит полное упорядочение  $\text{O}$  и  $\text{F}$  и частичное упорядочение аммонийных групп [1]. В  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$  при антисегнетоэлектрическом [2] переходе ( $T_{1\uparrow} = 267.8 \text{ K}$ ) с  $\delta T_1 \approx 0.6 \text{ K}$  ( $Cmcm \leftrightarrow Pnma$ ) установлено частичное упорядочение лигандов и полное упорядочение аммонийных групп с образованием водородных связей типа  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{F}(0)$  [3]. В  $\text{Rb}_2\text{MoO}_2\text{F}_4$  ( $Cmcm$ ,  $Z = 4$ ,  $a = 5.972 \text{ \AA}$ ,  $b = 14.273 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.084 \text{ \AA}$ ) при комнатной температуре существует частичное разупорядочение  $\text{F}$  и  $\text{O}$  [4]. Согласно оптическим исследованиям [5,6], в аммонийных кристаллах фазовый переход первого рода  $T_1$  сопровождается сильными аномалиями двупреломления, значительно различающимися по величине. В  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$

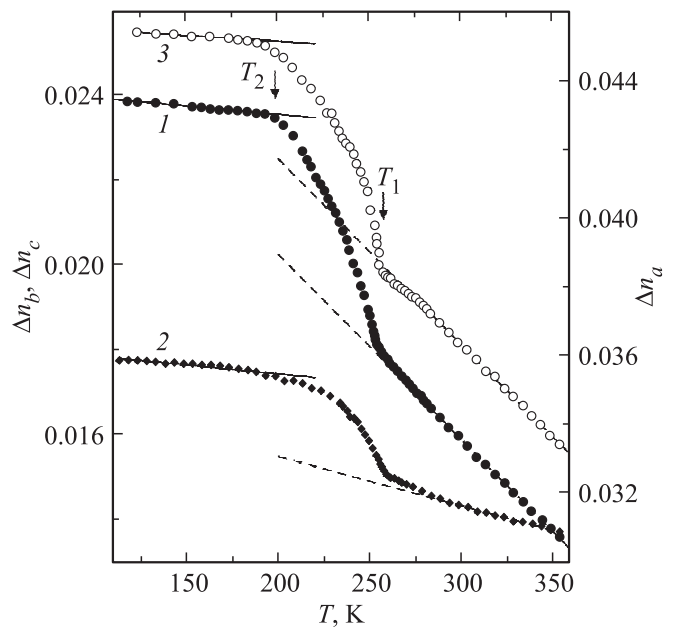
аномальная часть двупреломления в 2 раза больше, чем в  $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ , что может быть связано с разными механизмами структурных искажений [1,3]. Оптические исследования соединения с атомарным катионом  $\text{Rb}_2\text{MoO}_2\text{F}_4$  не проводились, но наличие ФП второго рода ( $Cmcm \leftrightarrow P\bar{1}$ ) в нем установлено [7]. Перечисленные выше кристаллы  $A_2\text{MO}_2\text{F}_4$  выявляют еще одну особую температуру  $T_2 \approx 180-200 \text{ K}$ , при которой наблюдаются дополнительные аномалии теплоемкости [5,8] и двупреломления [5,6], не связанные с изменением симметрии. Природа этих аномалий не выяснена, хотя в  $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$  [9] объясняется дополнительным упорядочением аммонийных групп. Для выявления роли структурных комплексов  $[\text{NH}_4]$  и  $[\text{MO}_2\text{F}_4]$  в ФП при  $T_1$  и  $T_2$  безусловный интерес представляет исследование вещества с атомарным катионом ( $\text{Rb}_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ ), а также влияния постепенного замещения  $\text{NH}_4 \rightarrow \text{Rb}$ . Фазовая ( $T-x$ )-диаграмма твердых растворов  $(\text{NH}_4)_{2-x}\text{Rb}_x\text{MoO}_2\text{F}_4$  исследовалась в [7] с помощью теплофизических измерений только в области  $x = 0-1$ . Было показано, что в данных соединениях имеет место ФП без изменения сингонии ( $Cmcm \leftrightarrow Pnma$ ).

В настоящей работе выращены монокристаллы твердых растворов  $(\text{NH}_4)_{2-x}\text{Rb}_x\text{MoO}_2\text{F}_4$  ( $x = 0.52, 0.84, 1.01, 1.50, 1.76$ ), а также  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$  ( $x = 0$ ) и  $\text{Rb}_2\text{MoO}_2\text{F}_4$  ( $x = 2$ ). Методика выращивания и определения состава кристаллов твердых растворов описана в [7]. На выращенных монокристаллах проведены поляризационно-оптические исследования, измерено двупреломление  $\Delta n(T)$  в области температур 100–400 К, построена полная фазовая ( $T-x$ )-диаграмма твердых растворов. Эксперименты выполнены на базе поляризационного микроскопа „Axioskop-40“ с использованием температурной камеры „Linkam LTS 350“. Двупреломление измерено по методу компенсатора Берека „Leica“ с точностью  $\pm 0.0001$ .

## 2. Экспериментальные результаты

Габитус и расположение кристаллографических осей выросших монокристаллов твердых растворов  $(\text{NH}_4)_{2-x}\text{Rb}_x\text{MoO}_2\text{F}_4$  одинаковы для всех  $x$  и совпадают с внешними параметрами  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$  [6]. Это призматические кристаллы с удлинением вдоль  $[100]$  и совершенной плоскостью спайности  $(010)$ . Кристаллографическое направление  $[010]$  расположено вдоль короткого размера кристалла, как в вольфрамовом и молибденовом соединениях [5,6], а направление  $[001]$  расположено вдоль среднего размера призмы. Эллипсоид показателей преломления (оптическая индикатриса) кристаллов  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$  всех составов ( $x = 0-2$ ) при комнатной температуре имеет форму и расположение, подобные наблюдаемым в  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$  [6]: оптические оси лежат в плоскости  $(100)$ , угол оптических осей близок к  $45^\circ$ .

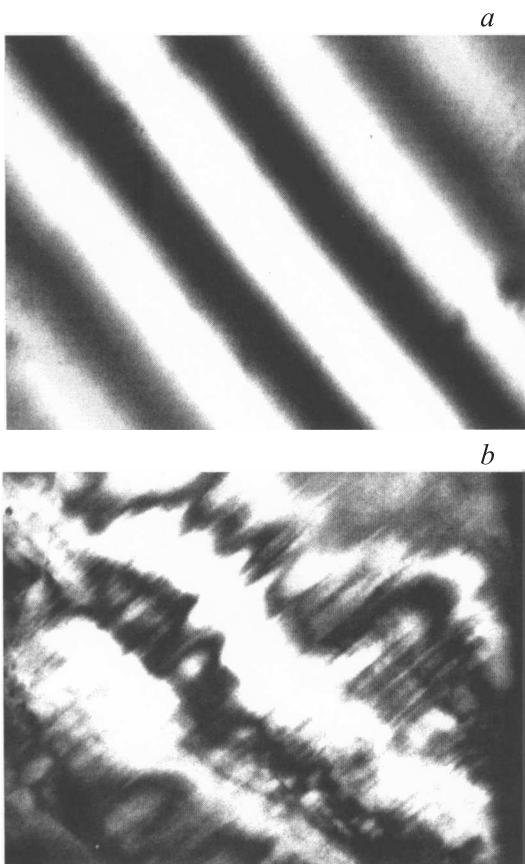
Наблюдения в поляризованном свете показали, что в пластинках трех ортогональных направлений с составом  $x = 0-1.5$  в области температур  $100-400$  К имеет место ровное и прямое погасание, характерное для ромбической симметрии [6]. Но исследования  $\text{Rb}_2\text{MoO}_2\text{F}_4$  ( $x = 2$ ) выявили другую картину. В процессе охлажде-



**Рис. 2.** Температурные зависимости двупреломления в  $\text{Rb}_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ . 1 —  $\Delta n_a(T)$ , 2 —  $\Delta n_b(T)$ , 3 —  $\Delta n_c(T)$ .

ния ниже температуры  $280$  К в образцах  $(100)$  появляются оптические неоднородности. В положении погасания они видны в виде звездочек на темном фоне. Ниже  $T_1 = 255$  К на эту картину накладывается система мелких полосчатых двойников с „плывущим“ погасанием. В пластинках  $(001)$  ниже  $T_1 = 255$  К полосчатые двойники хорошо выявляются при введении компенсатора Берка (рис. 1). На фотографии видно „размытие“ интерференционных полос компенсатора на двойниковых границах. В образцах  $(010)$  ниже  $T_1 = 255$  К отсутствует четкое погасание образца и наблюдается „размытие“ компенсационных полос. К сожалению, исследования состава с  $x = 1.76$  ограничились только ростовыми пластинками  $(010)$  вследствие очень малой их толщины ( $\sim 50-60 \mu\text{m}$ ), но хорошее погасание и четкие компенсационные полосы во всем интервале температур свидетельствуют в пользу ромбической симметрии кристалла. Никаких дополнительных изменений наблюдаемой картины в области  $T_2$  не наблюдалось.

Результаты исследования температурных зависимостей двупреломления  $\Delta n_a, \Delta n_b$  и  $\Delta n_c$  кристалла  $\text{Rb}_2\text{MoO}_2\text{F}_4$  ( $x = 2$ ) представлены на рис. 2. При комнатной температуре наибольшее значение имеет двупреломление при распространении света вдоль  $[100]$  ( $\Delta n_a = 0.033$ ), наименьшее ( $\Delta n_b = 0.014$ ) — вдоль  $[010]$ . При направлении света вдоль  $[001]$  оптическая анизотропия кристалла составляет ( $\Delta n_c = 0.019$ ). Температурные зависимости этих оптических характеристик кристалла  $\text{Rb}_2\text{MoO}_2\text{F}_4$  имеют линейный характер в области  $370-280$  К, при  $280-255$  К наблюдаются небольшие отклонения от линейности. В процессе дальнейшего охлаждения двупреломление  $\Delta n_{a,b,c}$  плавно возрастает, фор-



**Рис. 1.** Визуализация полосчатых двойников в пластинках  $(010)$  и  $(001)$  кристалла  $\text{Rb}_2\text{MoO}_2\text{F}_4$  с помощью компенсатора Берка. *a* — четкие компенсационные полосы при  $T = 260$  К, *b* — размытие полос при  $T = 250$  К.

мируя две аномалии  $\Delta n_i(T)$  при  $T_1 = 255$  К и  $T_2 \approx 200$  К. В области температур ниже  $T_2$  зависимость  $\Delta n_i(T)$  становится линейной. Форма аномалии двупреломления вблизи  $T_2$  зависит от скорости изменения температуры и направления теплового процесса. Наиболее четко виден перегиб кривой  $\Delta n_i(T)$  при  $T_2$  в процессе медленного нагревания (рис. 2, кривая 1).

Для исследования фазовой ( $T-x$ )-диаграммы твердых растворов проведены температурные измерения  $\Delta n_b$  для разных  $x$ . Такой выбор ориентации образцов объясняется двумя причинами: 1) кристаллы вырастают с развитой гранью (010), что дает возможность воспользоваться пластинками роста; 2) величина и температурное поведение двупреломления  $\Delta n_b(T)$  в высокотемпературной области одинаковы для кристаллов  $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$  [5],  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$  [6] и  $\text{Rb}_2\text{MoO}_2\text{F}_4$  (рис. 2, кривая 2). Результаты температурных исследований двупреломления твердых растворов  $(\text{NH}_4)_{2-x}\text{Rb}_x\text{MoO}_2\text{F}_4$  представлены на рис. 3. Видно, что в процессе замещения  $\text{NH}_4 \rightarrow \text{Rb}$  наблюдается постепенное и очень значительное (более чем в 10 раз) уменьшение аномалии двупреломления ниже температуры перехода  $T_1$ . При этом при температуре  $T_2$  для всех значений  $x$  наблюдается выход зависимости  $\Delta n_b(T)$  на насыщение. Более четко перегиб  $\Delta n_b(T)$  при  $T = T_2$  проявляется в процессах нагревания (рис. 3, кривые 1, 2, 5). Особые температурные точки  $T_1$  и  $T_2$  изменяются от состава к составу, формируя ( $T-x$ )-

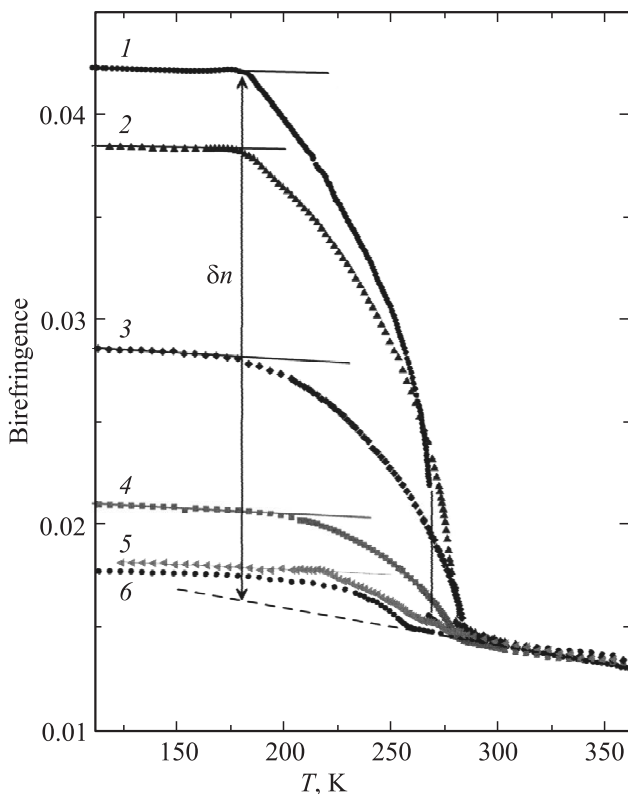


Рис. 3. Температурное поведение двупреломления  $\Delta n_b(T)$  в кристаллах  $(\text{NH}_4)_{2-x}\text{Rb}_x\text{MoO}_2\text{F}_4$ .  $x$ : 1 — 0, 2 — 0.52, 3 — 1.01, 4 — 1.5, 5 — 1.76, 6 — 2.

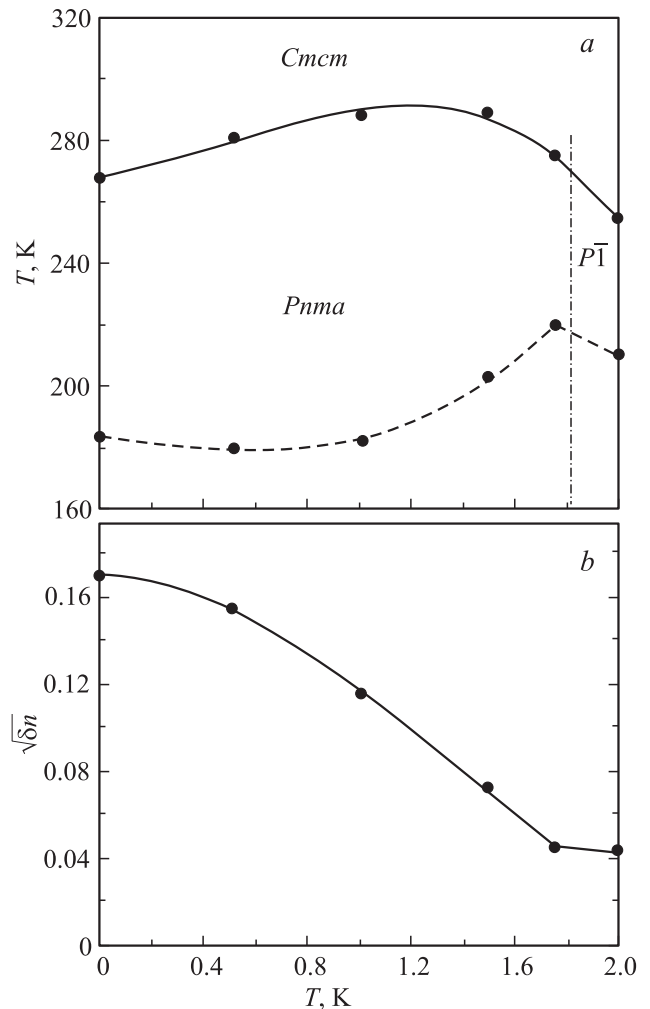
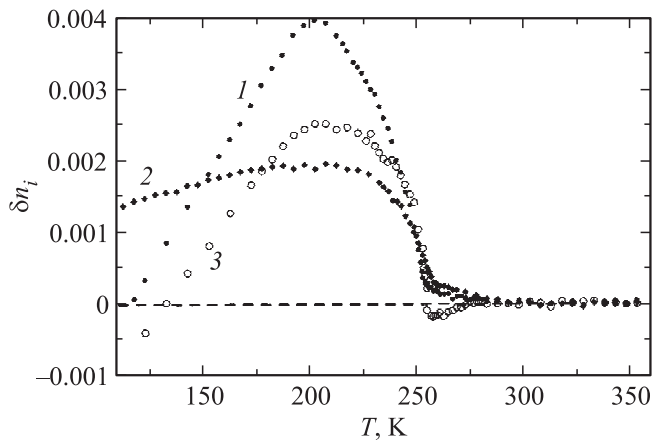


Рис. 4. Фазовая ( $T-x$ )-диаграмма твердых растворов  $(\text{NH}_4)_{2-x}\text{Rb}_x\text{MoO}_2\text{F}_4$  (a) и зависимость  $\sqrt{\delta n}(x) \propto \eta(x)$  вблизи температуры  $T_2$  (b).

фазовую диаграмму (рис. 4, a). Левая часть диаграммы полностью совпадает с полученной ранее в [7] при исследованиях теплоемкости.

### 3. Обсуждение результатов

Поляризационно-оптические наблюдения кристаллических образцов различной ориентации показали, что в области температур  $T < T_1$  погасание пластинок с составами  $x = 0-1.76$  остается ровным и прямым, как при комнатной температуре. Это свидетельствует в пользу ромбической симметрии кристаллов в низкотемпературной области, как в случае  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$  [6]. В  $\text{Rb}_2\text{MoO}_2\text{F}_4$  ( $x = 2$ ) при  $T < T_1$  обнаружена мелкая ( $\sim 1 \mu\text{m}$ ) двойниковая структура с плывущим положением погасания в срезе (100), а также нечеткое погасание в пластинках (010) и (001). Это указывает на низкую симметрию кристалла в области температур  $T < T_1$ . Таким образом, подобно  $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$  [5] в  $\text{Rb}_2\text{MoO}_2\text{F}_4$  при



**Рис. 5.** Температурные зависимости anomальной части двупреломления в  $\text{Rb}_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ . 1 —  $\Delta n_a(T)$ , 2 —  $\Delta n_b(T)$ , 3 —  $\Delta n_c(T)$ .

$T_1$  имеет место сегнетоэластический ФП в триклинную фазу ( $Cmct \leftrightarrow P\bar{1}$ ), что согласуется с [7]. Из фазовой ( $T-x$ )-диаграммы (рис. 4, *a*) видно, что такой переход осуществляется в очень узкой области вблизи  $x = 2$ . Во всей остальной области значений  $x$  при  $T_1$  имеет место изменение симметрии ( $Cmct \leftrightarrow Pnma$ ) подобно  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ . Похожая картина наблюдалась при исследованиях постепенного замещения центрального атома в твердых растворах  $(\text{NH}_4)_2\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_2\text{F}_4$  [8]. Было показано, что наиболее устойчивым, т.е. энергетически более выгодным, является антисегнетоэлектрическое состояние, реализующееся при низких температурах и концентрациях молибдена  $x > 0.3$ . И только в узкой области значений  $x < 0.3$  в этом твердом растворе реализуется ФП в сегнетоэластическое состояние.

На рис. 5 представлены температурные зависимости anomальной части двупреломления  $\Delta n_i(T)$  для трех направлений распространения света в  $\text{Rb}_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ , полученные вычитанием из экспериментальных кривых  $\Delta n_i(T)$  (рис. 2) экстраполированного температурного хода двупреломления исходной фазы (штриховые линии). Видно, что в этом кристалле в области  $T-T_1 \approx 25$  К имеются предпереходные явления, достигающие 10% от максимального значения anomалии (подобно  $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ ), что, возможно, является косвенным признаком сегнетоэластической природы ФП при  $T_1$ .

Основная anomалия  $\Delta n_i(T)$  при  $T_1 = 255$  К характерна для ФП второго рода. Обращает на себя внимание то, что величина anomальной части двупреломления ( $\Delta n_i$ ) в кристалле с рубидием намного меньше, чем у аммонийных соединений [5,6]. Так, вблизи температуры  $T \geq T_2$  сумма anomальных частей двупреломления  $\sum |\Delta n_i|$  в кристалле  $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$  [5] составляет 0.054, в  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$  [6] — 0.098, а в настоящей работе для рубидиевого оксифторида получено значение  $\sum |\Delta n_i| = 0.008$ . При этом, согласно [1,3], ниже  $T_1$  в  $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$  происходит частичное, а в  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$  — полное упорядочение аммонийных

групп. Таким образом, прослеживается взаимосвязь между степенью упорядочения аммонийного катиона и величиной anomалии двупреломления вещества, сопровождающей ФП.

В  $\text{Rb}_2\text{MoO}_2\text{F}_4$  на фоне слабой (по сравнению с аммонийными кристаллами [5,6]) anomалии при  $T_1$  более ярко проявляется вторая особенность  $\Delta n_i(T)$  вблизи  $T_2$  (рис. 5), по величине сравнимая с первой. Следует заметить, что во всех трех кристаллах  $A_2\text{MO}_2\text{F}_4$  дополнительные изменения оптической анизотропии, связанные с  $T_2$ , приблизительно одинаковы по величине.

Anomальная часть двупреломления, измеренного в ромбической установке, пропорциональна квадрату параметра перехода и поэтому отражает его температурную зависимость:  $\Delta n(T) \propto \eta^2(T)$ . Учитывая эту взаимосвязь, можно определить температурное поведение параметра перехода  $\eta(T)$  или  $\eta(x)$  в области  $T_1 > T > T_2$ . На рис. 4, *b* показана зависимость  $\sqrt{\Delta n(x)} \propto \eta(x)$ , полученная из данных рис. 3 при температурах чуть выше  $T_2$ . Видно, что в процессе замещения  $\text{NH}_4 \rightarrow \text{Rb}$  параметр перехода изменяется линейно в области значений  $0.4 < x < 1.75$ . В остальной части значений  $x$  замена аммония на рубидий не приводит к сильным изменениям двупреломления. Согласно [3], аммонийные тетраэдры занимают две кристаллографически разные позиции в структуре  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$  и ниже  $T_1$  образуют или не образуют водородные связи с октаэдром. Поэтому исходя из вида кривой на рис. 4, *b* мы предполагаем, что при постепенном замещении  $\text{NH}_4 \rightarrow \text{Rb}$  разные позиции молекул заполняются неравномерно. Вначале замещается аммоний, не имеющий водородных связей с октаэдром. Электронная поляризуемость изменяется слабо. В центральной части фазовой диаграммы происходит замещение в позиции, дающей сильный отклик в оптических свойствах вследствие наличия водородной связи. И при больших значениях  $x$  вновь замещение  $\text{NH}_4 \rightarrow \text{Rb}$  слабо влияет на оптические свойства.

## 4. Заключение

Проведенные поляризационно-оптические исследования и измерения температурных зависимостей двупреломления кристаллов твердых растворов  $(\text{NH}_4)_{2-x}\text{Rb}_x\text{MoO}_2\text{F}_4$ , включая индивидуальные комплексы  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$  ( $x = 0$ ) и  $\text{Rb}_2\text{MoO}_2\text{F}_4$  ( $x = 2$ ), показали, что все составы имеют схожую последовательность двух фазовых переходов. Ниже температуры ФП  $T_1$  в пластинках трех ортогональных направлений с составами  $x = 0-1.76$  наблюдается ровное погасание в поляризованном свете, двойников не видно, т.е. кристаллы остаются в ромбической сингонии подобно  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$  ( $Cmct \leftrightarrow Pnma$ ). В  $\text{Rb}_2\text{MoO}_2\text{F}_4$  ( $x = 2$ ) при  $T < T_1$  видна мелкая двойниковая структура, указывающая на ФП в триклинную фазу ( $Cmct \leftrightarrow P\bar{1}$ ), как в  $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ . Таким образом, в низкотемпературной области наиболее устойчивым,

т. е. энергетически более выгодным, является антисегнетоэлектрическое состояние, реализующееся в твердых растворах в широком интервале концентраций рубидия ( $x = 0-1.8$ ). В процессе замещения  $\text{NH}_4 \rightarrow \text{Rb}$  наблюдается постепенное и очень значительное (в 12 раз) уменьшение аномальной части двупреломления.

Анализ изменений двупреломления при фазовых переходах у трех представителей семейства  $\text{A}_2\text{MO}_2\text{F}_4$  показал большое различие в их величине. Однако последовательность двух фазовых переходов в соединениях с аммонийным и атомарным катионами:  $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$  и  $\text{Rb}_2\text{MoO}_2\text{F}_4$  — позволяет предполагать, что первопричиной структурных ФП является постепенное упорядочение октаэдрических групп. Частичное или полное упорядочение лигандов О и F благодаря образовавшимся при  $T_1$  водородным связям изменяет поляризуемость аммония, что приводит к более сильным откликам физических свойств (аномалии двупреломления и теплоемкости) в аммонийных кристаллах, чем в  $\text{Rb}_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ .

## Список литературы

- [1] A.A. Udovenko, N.M. Laptash. *Acta Cryst.* В **64**, 645 (2008).
- [2] В.Д. Фокина, Е.В. Богданов, Е.И. Погорельцев, В.С. Бондарев, И.Н. Флёрв, Н.М. Лапташ. *ФТТ* **52**, 1, 148 (2010).
- [3] A.A. Udovenko, A.D. Vasiliev, N.M. Laptash. *Acta Cryst.* В **66**, 34 (2010).
- [4] В.С. Сергиенко, М.А. Порай-Кошиц, Т.С. Ходашова. *ЖСХ* **13**, 3, 461 (1972).
- [5] С.В. Мельникова, В.Д. Фокина, Н.М. Лапташ. *ФТТ* **48**, 1, 110 (2006).
- [6] С.В. Мельникова, Н.М. Лапташ. *ФТТ* **50**, 3, 493 (2008).
- [7] Е.В. Богданов, А.Д. Васильев, И.Н. Флёрв, Н.М. Лапташ. *ФТТ* **53**, 2, 285 (2011).
- [8] Е.В. Богданов, Е.И. Погорельцев, С.В. Мельникова, М.В. Горев, И.Н. Флёрв, М.С. Молокеев, А.В. Карташев, А.Г. Кочарова, Н.М. Лапташ. *ФТТ* **55**, 2, 366 (2013).
- [9] A.S. Krylov, S.V. Goryainov, N.M. Laptash, A.N. Vtyurin, S.V. Melnikova, S.N. Krylova. *Cryst. Growth Des.* **14**, 374 (2014).