

10,11

Исследование фазовых диаграмм фторкислородной системы сегнетоэластик–антисегнетоэлектрик $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ – $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$

© Е.В. Богданов^{1,4}, Е.И. Погорельцев^{1,2}, С.В. Мельникова¹, М.В. Горев^{1,2}, И.Н. Флёров^{1,2},
М.С. Молокеев¹, А.В. Карташев¹, А.Г. Кочарова¹, Н.М. Лапташ³

¹ Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН,
Красноярск, Россия

² Институт инженерной физики и радиоэлектроники,
Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

³ Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

⁴ Институт энергетики и управления энергетическими ресурсами,
Красноярский государственный аграрный университет,
Красноярск, Россия

E-mail: evbogdanov@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 10 июля 2012 г.)

Выполнены теплофизические, структурные, оптические и диэлектрические исследования твердых растворов оксифторидов $(\text{NH}_4)_2\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_2\text{F}_4$ (x : 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.6, 0.8, 1). Путем анализа фазовых диаграмм температура–давление, объем ячейки–давление и температура–состав установлен характер влияния химического и гидростатического давлений на устойчивость исходной (пр.гр. *Стсм*) и искаженных сегнетоэластической и антисегнетоэлектрической фаз. На основе данных о структурных, энтропийных, барических и диэлектрических параметрах обсуждаются особенности природы и механизма фазовых переходов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 12-02-31566 мол_а) и гранта Президента РФ для поддержки ведущих научных школ РФ (НШ-4828.2012.2.)

1. Введение

Наличие в кристаллической решетке фторкислородных анионных полиэдров $[\text{MeO}_3\text{F}_3]^{n-}$, $[\text{MeO}_2\text{F}_4]^{n-}$ или $[\text{MeOF}_5]^{n-}$, в которых центральный атом смещен в направлении атомов кислорода, позволяет реализовать полярные материалы, обладающие сегнето-, пиро- или пьезоэлектрическими свойствами [1,2]. Эти свойства могут проявляться в результате упорядочения структурных элементов, реализующегося либо в исходной фазе после кристаллизации [3], либо в искаженных фазах, возникающих вследствие фазовых превращений. Однако нередко и структура низкотемпературных фаз оксифторидов является центросимметричной. Такая ситуация наблюдается, например, в соединениях $(\text{NH}_4)_2\text{MeO}_2\text{F}_4$ (Me : W, Mo) с исходной ромбической структурой (пространственная группа *Стсм*, $Z = 4$), состоящей из изолированных октаэдров $[\text{MeO}_2\text{F}_4]^{2-}$ и двух кристаллографически неэквивалентных аммонийных групп [4,5]. Несмотря на незначительное отличие ионных радиусов центральных атомов (Mo — 0.59 Å, W — 0.60 Å), их индивидуальные особенности повлияли на характер разупорядочения октаэдров. И соответственно вероятность заселенности двух кристаллографических позиций 4(*c*) и 16(*h*) этими атомами оказалась разной: для октаэдра $[\text{WO}_2\text{F}_4]^{2-}$ — 0.143(6) и 0.214(2), а для $[\text{MoO}_2\text{F}_4]^{2-}$ — 0.43(6) и 0.14(2) соответственно.

Подробные исследования $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ показали, что при температуре $T_1 = 201$ К исходная структура оксифторида теряет устойчивость [6,7]. Отсутствие генерации второй гармоники ниже температуры T_1 говорит о наличии центра симметрии, а характер оптического двойникования свидетельствует о сегнетоэластической природе фазового перехода, происходящего с изменением симметрии $\text{Стсм} \leftrightarrow P\bar{1}$. В результате искажения исходной структуры происходит полное упорядочение фторкислородных октаэдров, но аммонийные группы остаются частично разупорядоченными [4,5]. Исследования температурной зависимости теплоемкости и восприимчивости к гидростатическому давлению показали, что фазовый переход является превращением первого рода и характеризуется значительным изменением энтропии $\Delta S_1 = R \ln 9.8$ и небольшим барическим коэффициентом $dT_1/dp = 13.4$ К/ГПа. Исходя из модели искажения структуры, а также результатов исследования дейтерированного соединения $(\text{ND}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ сделан вывод, что основной вклад в изменение энтропии ΔS_1 вносит упорядочение анионов $[\text{WO}_2\text{F}_4]^{2-}$ [8].

Замещение центрального атома Mo \rightarrow W привело к резкому возрастанию температуры потери устойчивости исходной фазы (пр.гр. *Стсм*) — $T_1 = 270$ К и к изменению симметрии искаженной фазы (пр.гр. *Pnma*, $Z = 4$), которая оказалась антисегнетоэлектрической [5,9,10]. Существенным отличием от вольфрамового соединения оказалось то, что в $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ ниже температу-

ры T_1 произошло полное упорядочение двух неэквивалентных аммонийных групп, т.е. все атомы водорода были локализованы, однако фторкислородные октаэдры остались частично разупорядоченными. Фазовый переход в $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ при температуре T_1 остался превращением первого рода типа порядок–беспорядок ($\Delta S_1 = R \ln 8.9$). При этом барический коэффициент увеличился почти в 7 раз — $dT_1/dp = 92.7 \text{ K/GPa}$. Основной вклад в энтропию фазового перехода связан с частичным упорядочением анионов $[\text{MoO}_2\text{F}_4]^{2-}$, что подтверждается, в частности, исследованиями роли одновалентного катиона на примере твердых растворов $(\text{NH}_4)_{2-x}\text{A}_x\text{MoO}_2\text{F}_4$ (A: K, Rb, Cs) [11]. Частичное замещение тетраэдрического катиона на сферический позволяет регулировать род фазового перехода, пределы устойчивости исходной фазы (пр. гр. *Стсм*) по отношению к изменению как температуры, так и давления. При этом происходит существенное уменьшение изменения энтропии. Например, в $\text{Rb}_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ величины изменения энтропии ΔS_1 соотносятся как 9.2/18.2, что свидетельствует о важной роли аммонийного катиона в механизме фазового перехода типа порядок–беспорядок. Однако изменение энтропии в рубидиевом оксифториде еще достаточно велико, следовательно, исходная структура остается разупорядоченной и в отсутствие тетраэдрического катиона.

В низкотемпературной области при температуре T_2 во всех исследованных соединениях $(\text{NH}_4)_{2-x}\text{A}_x\text{MeO}_2\text{F}_4$ обнаружено также anomальное поведение теплоемкости $C_p(T)$, теплового расширения $\beta(T)$, диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$ и двупреломления $\Delta n(T)$ [6–12]. Так как на рентгенограммах, полученных ниже T_2 , изменений не обнаружено [4,5], то можно предположить, что, по всей видимости, низкотемпературное превращение связано с весьма небольшими смещениями каких-либо структурных элементов.

В настоящей работе для более детального выяснения роли центрального атома в механизме и природе фазовых переходов в оксифторидах с ромбической симметрией (пр. гр. *Стсм*) выполнены исследования фазовых диаграмм температура–состав, объем ячейки–состав и температура–давление для системы твердых растворов $(\text{NH}_4)_{2-x}\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_2\text{F}_4$. С этой целью изучены теплоемкость, энтропия, тепловое расширение, восприимчивость к внешнему давлению, диэлектрическая проницаемость и двупреломление.

2. Синтез и рост кристаллов, структура

Для синтеза твердых растворов $(\text{NH}_4)_{2-x}\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_2\text{F}_4$ ($x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$) были использованы соответствующие стехиометрические навески исходных оксофторометаллатов аммония $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$, методика выращивания которых в виде монокристаллов подробно описана в [4,5].

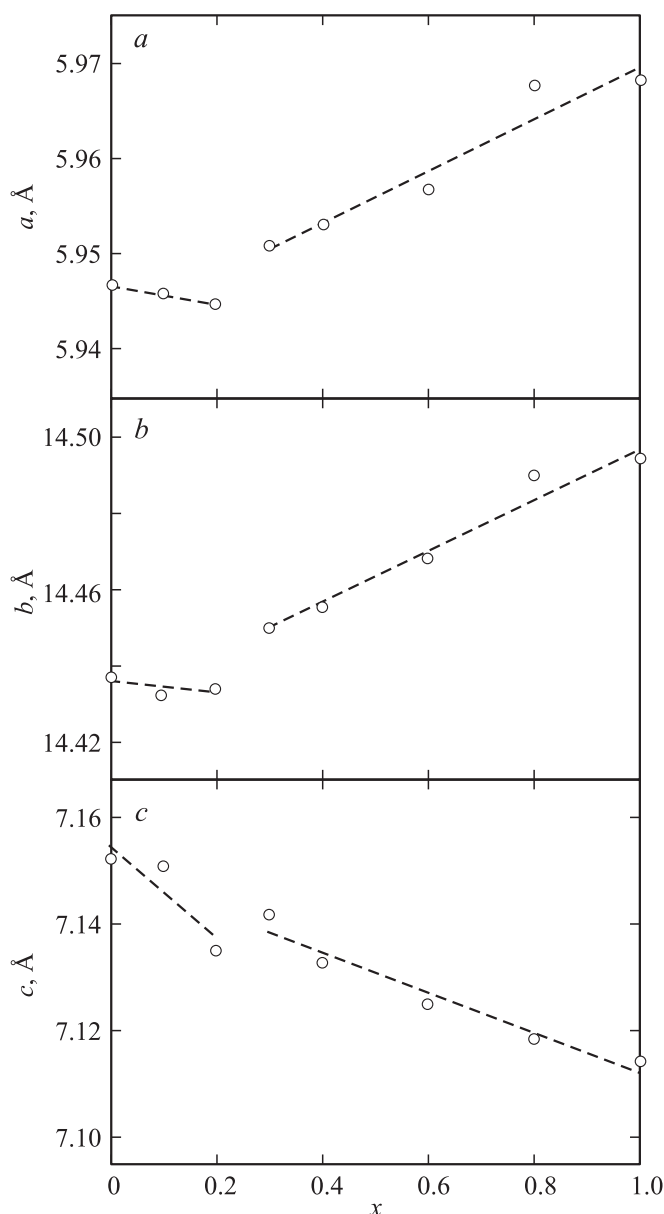


Рис. 1. Температурные зависимости параметров элементарной ячейки $(\text{NH}_4)_2\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_2\text{F}_4$.

Смесь исходных компонентов в необходимых соотношениях (масса смеси составляла 10–15 г.) растворяли в воде с добавлением нескольких капель концентрированной HF (40%) для предотвращения гидролиза. Раствор слегка упаривали на водяной бане и фильтровали. В дальнейшем протекала спонтанная кристаллизация за счет медленного испарения раствора на воздухе.

Состав образующихся кристаллов контролировали по содержанию молибдена и вольфрама, определяемому методом атомной абсорбции. Следует отметить, что для соотношения $x = 0.2$ реальный состав кристаллов (в пределах ошибки анализа) соответствовал $x = 0.18–0.185$. В случае соотношения $x = 0.8$ результаты анализа оказались близки к рассчитанному составу.

Кристаллы с $x = 0.1$ и 0.3 выращивались путем смешивания вольфрамата аммония $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \times \text{H}_2\text{O}$ с фтористоводородной кислотой HF в необходимых стехиометрических количествах. Полученные бесцветные кристаллы $\text{NH}_4[\text{W}_x\text{O}_2\text{F}_3] \times \text{H}_2\text{O}$ растворялись в аммиачной воде NH_4OH с добавлением оксида молибдена Mo_xO_3 и плавиковой кислоты HF в соответствующих соотношениях. В результате медленного упаривания на воздухе образовывались монокристаллы $(\text{NH}_4)_2\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_2\text{F}_4$ ($x = 0.1, 0.3$).

Линейные размеры полученных разными методами монокристаллов варьировались в пределах $0.1\text{--}5\text{ mm}$. Поэтому рентгеновские исследования выполнялись как на порошковом (D8 Advance Bruker), так и на монокристалльном (Smart Apex II) дифрактометрах. При комнатной температуре все твердые растворы характеризуются ромбической симметрией (пр. гр. *Smm*), как и исходные оксифториды. На рис. 1 представлены температурные зависимости параметров элементарной ячейки. Обнаружено, что последовательное замещение $\text{Mo} \rightarrow \text{W}$ сопровождается нелинейным изменением всех параметров. На первой стадии, в области составов с концентрацией молибдена $x \leq 0.2$, производная $d(a, b, c)/dx$ — отрицательная, а при дальнейшем росте концентрации молибдена параметры a и c увеличиваются, а параметр b уменьшается. В процессе уточнения структуры был определен действительный состав твердых растворов, который в большинстве случаев оказался весьма близким (± 0.01) к определенному путем химического анализа.

Элементный состав соединений $(\text{NH}_4)_2\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_2\text{F}_4$ ($x = 0.2, 0.3, 0.4$) определялся с помощью рентгенофлуоресцентного анализа на приборе S4 Pioneer Bruker. Обнаружено удовлетворительное согласие экспериментально определенных и рассчитанных, исходя из химической формулы, концентраций отдельных элементов.

3. Теплоемкость, тепловое расширение и фазовая T - p -диаграмма

Все синтезированные твердые растворы $(\text{NH}_4)_2\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_2\text{F}_4$, включая исходные оксифториды, были исследованы с помощью дифференциального сканирующего калориметра ДСМ — 10 (ДСМ) для получения сведений о наличии фазовых переходов, их температурах, теплоемкости и интегральных энергетических параметрах. Измерения проводились в широком интервале температур $120\text{--}400\text{ K}$ со скоростью 8 K/min в режимах нагрева и охлаждения на образцах массой $\sim 0.2\text{ g}$.

Установлено, что теплоемкость всех образцов характеризуется аномальным поведением при двух характеристических температурах, которое обусловлено последовательностью из двух фазовых превращений. В дальнейшем нас будут интересовать только теплофизические

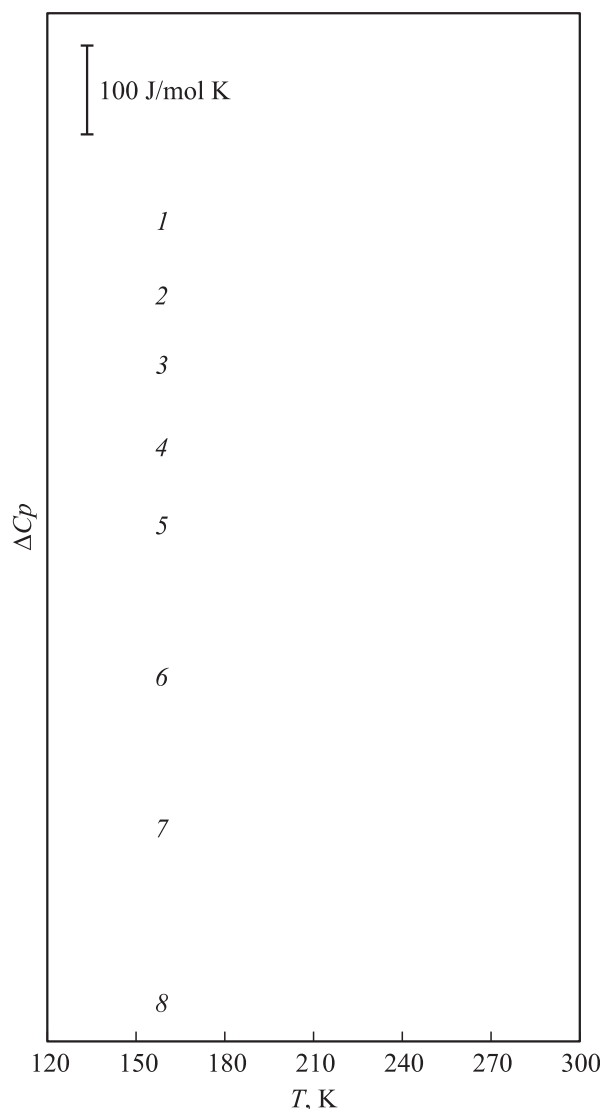


Рис. 2. Температурные зависимости аномальной теплоемкости $\Delta C_p(T)$ $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ (1), $(\text{NH}_4)_2\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_2\text{F}_4$ $x = 0.1$ (2), $x = 0.2$ (3), $x = 0.3$ (4), $x = 0.4$ (5), $x = 0.6$ (6), $x = 0.8$ (7), $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ (8).

параметры, связанные со структурными искажениями, поэтому на рис. 2 представлены температурные зависимости аномальной теплоемкости $\Delta C_p(T)$. Для ее определения участки температурной кривой полной теплоемкости $C_p(T)$, далекие от области фазовых переходов и представляющие собой регулярную часть C_{reg} , аппроксимировались полиномом. Аномальный вклад определялся как $\Delta C_p = C_p - C_{\text{reg}}$. Из рис. 2 видно, что характер поведения теплоемкости, как и величины аномалий, зависят от соотношения концентраций центральных атомов. Основные количественные термодинамические параметры представлены в таблице. Исходное соединение $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ характеризуется потерей устойчивости исходной фазы (пр. гр. *Smm*) при температуре $T_1 = 201\text{ K}$, которая хорошо согласуется с данными

Термодинамические параметры последовательных фазовых переходов при T_1 и T_2 в твердых растворах $(\text{NH}_4)_2\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_2\text{F}_4$, определенные из данных исследования методом ДСМ

x	T_1, K	T_2, K	$\Sigma\Delta H_i, \text{J/mol} \cdot \text{K}$	$\Sigma\Delta S_i, \text{J/mol} \cdot \text{K}$	$dT_1/dp, \text{K/GPa}$	$dT_2/dp, \text{K/GPa}$
0	201.2	160	2690	13.8	13.4 [6]	41.7 [6]
0.1	199.1	170.1	2600	13.3	—	—
0.2	186.2	165	1980	9.8	3.0	-210.6
0.3	180.5	150	120	0.8	—	—
0.4	202.8	186	880	4.5	—	—
0.6	223.4	191	1300	6.6	71.7	52.3
0.8	243.8	183	3100	13.4	—	—
1	267.9	191.2	3210	13.2	92.7 [10]	16.8 [12]

ранее проведенных исследований [6]. На начальной стадии замещения центрального атома $\text{Mo} \rightarrow \text{W}$ ($x \leq 0.3$) наблюдается понижение температуры T_1 и уменьшение суммарной энтальпии $\Sigma\Delta H_i$, связанной с последовательностью фазовых переходов и определяемой интегрированием аномальной теплоемкости $\Delta C_p(T)$. Твердый раствор $(\text{NH}_4)_2\text{W}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_2\text{F}_4$ характеризуется минимальной величиной $\Sigma\Delta H_i \approx 120 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$, которая оказалась почти в 25 раз меньше величины, определенной для исходного соединения $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ (таблица). При дальнейшем увеличении концентрации молибдена ($x > 0.3$) температура перехода $\text{Стст} \rightarrow \text{Pnta}$ растет вплоть до температуры $T_1 = 270 \text{ K}$, характерной для $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ [10], и при этом увеличивается суммарная энтальпия. Характер изменения суммарной энтропии следует поведению $\Sigma\Delta H_i(x)$. Изменение температуры между искаженными фазами имеет менее выраженную зависимость от концентрации молибдена.

Измерения теплового расширения выполнены на dilatометре NETZSCH DIL-402C в температурном диапазоне 120–350 K в динамическом режиме со скоростью нагрева $\sim 3 \text{ K/min}$. Исследования проводились в проточной атмосфере гелия при расходе $\sim 50 \text{ ml min}^{-1}$. Для калибровки прибора и учета теплового расширения измерительной системы использовались эталоны из плавленого кварца. Образцы исследуемых оксифторидов были приготовлены в виде таблеток диаметром 8 mm и высотой $\sim 4\text{--}6 \text{ mm}$ только путем прессования при давлении $\sim 2 \text{ GPa}$. Мы не имели возможности приготовить керамические образцы по классической технологии, из-за присутствия в них аммония, не позволявшего выполнить высокотемпературное спекание. Правомерность использования в экспериментах необожженных образцов, была подтверждена удовлетворительным согласием температурных зависимостей деформации и коэффициентов объемного теплового расширения монокристаллического и квазикерамического оксифторида $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ (рис. 3).

Результаты измерения температурных зависимостей объемной деформации в широком интервале температур представлены на рис. 4 для исходных соединений

$(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ и трех твердых растворов с концентрацией молибдена $x = 0.2, 0.3$ и 0.8 . Скорость нарастания величины $\Delta V/V_0$ при увеличении температуры убывает с ростом концентрации молибдена (кривые 1, 2, 4, 5). Однако исключением является соединение $(\text{NH}_4)_2\text{W}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_2\text{F}_4$ (кривая 3), для которого средняя величина $d(\Delta V/V_0)/dT$ в интервале от 140 до 300 K больше, чем для образца с концентрацией $x = 0.2$. Обсуждению этой особенности, которая, как будет видно далее, проявляется и в поведении других свойств, мы вернемся при сопоставлении влияния химического и гидростатического давлений.

Для всех образцов обнаружены аномалии в поведении величин $\Delta V/V_0$ вблизи температур двухфазовых переходов, определенных ранее в ДСМ-исследованиях. Более наглядно аномальное поведение проявляется при рас-

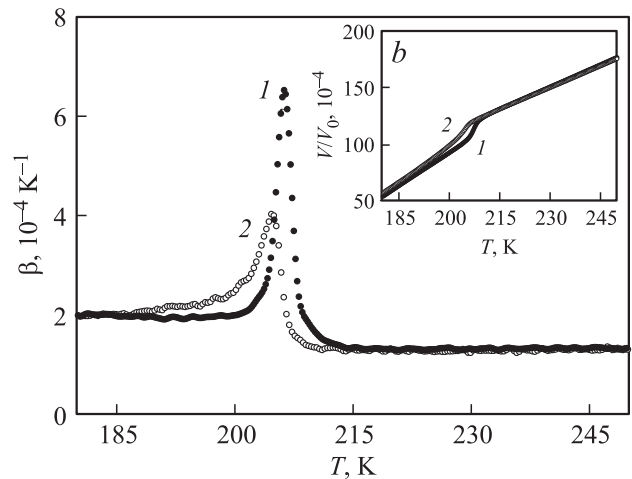


Рис. 3. Зависимости $\beta(T)$ (a) и $\Delta V/V_0$ (b) для монокристаллического (1) и квазикерамического (2) образцов оксифторида $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$.

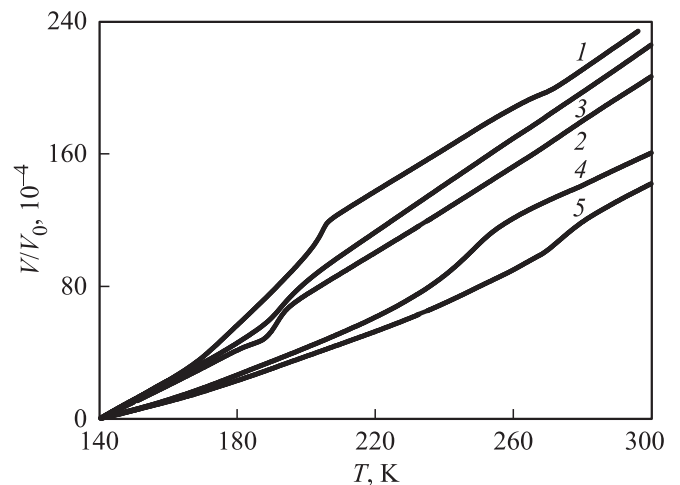


Рис. 4. Температурные зависимости деформации $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ (1), $(\text{NH}_4)_2\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_2\text{F}_4$ $x = 0.1$ (2), $x = 0.3$ (3), $x = 0.8$ (4), $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ (5).

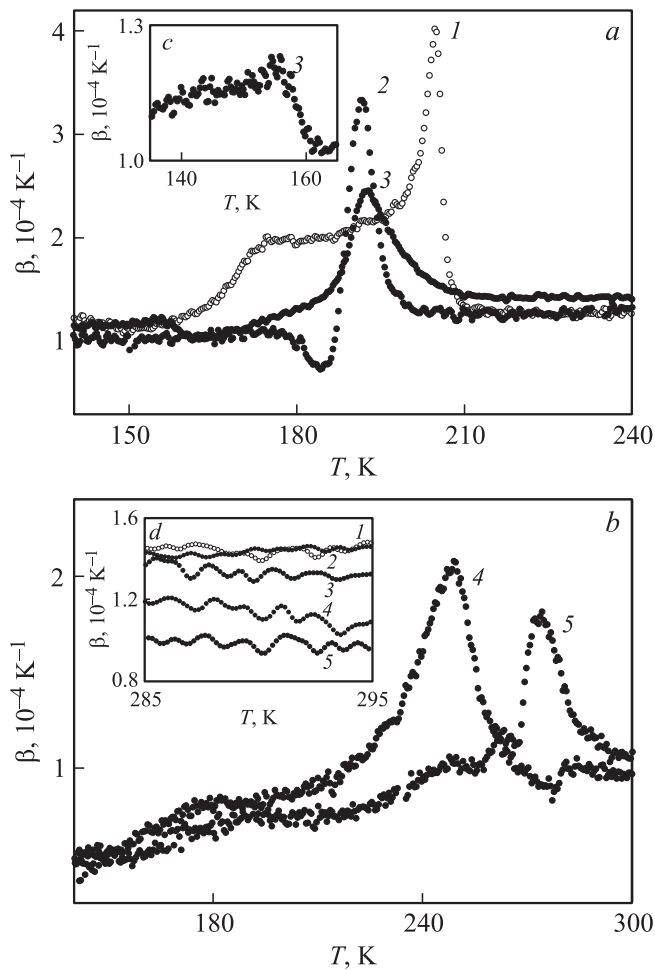


Рис. 5. Температурные зависимости коэффициентов объемного теплового расширения в широком интервале температур (а) и (b), и в окрестности $T \approx 290$ К (d) — $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ (1), $(\text{NH}_4)_2\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_2\text{F}_4$ $x = 0.2$ (2), $x = 0.3$ (3), (b) — $x = 0.8$ (4), $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ (5). Рисунок (c) — функция $\beta(T)$ для $(\text{NH}_4)_2\text{W}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_2\text{F}_4$ в области T_2 .

смотрении температурных зависимостей коэффициентов объемного расширения (рис. 5).

Исследования восприимчивости оксифторидов к гидростатическому давлению выполнены методом дифференциально-термического анализа (ДТА) при помощи медь-германиевой термопары в качестве рабочего элемента. Порошковые образцы массой 0.02–0.03 г упаковывались в медный контейнер, прикрепленный к одному из спаев термопары. Рабочий элемент помещался в камеру высокого давления типа цилиндр–поршень, заполненную силиконовым маслом. Измерения барических коэффициентов dT/dp проведены на двух твердых растворах с концентрациями молибдена $x = 0.2$ и 0.6. Методика эксперимента была аналогична использованной в [13].

Результаты измерений совместно с полученными нами ранее данными о барических коэффициентах для исходных кристаллов [7,10] представлены на фазовых

диаграммах температура–давление (рис. 6) и в таблице. Для большей наглядности изменения температур фазовых переходов T_i в зависимости от концентрации компонентов и давления рассматриваются на рис. 6 по отношению к T_1 и T_2 , характерным для исходного соединения $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ ($(T/T_1)_{p=0} = 1$ и $(T/T_2)_{p=0} = 1$).

Положительные и практически постоянные в исследованном интервале давлений значения dT_1/dp свидетельствуют о сужении температурного интервала существования исходной фазы (пр.гр. *Smcm*) во всех исследованных соединениях (рис. 6,а). Так в случае $(\text{NH}_4)_2\text{W}_{0.4}\text{Mo}_{0.6}\text{O}_2\text{F}_4$ барический коэффициент dT_1/dp значительно больше, чем в исходном вольфрамовом соединении и приближается к значению определенному для $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ (табл. 1). Однако и здесь есть исключение — на начальной стадии замещения $\text{Mo} \rightarrow \text{W}$ величина dT_1/dp убывает и при концентрации молибдена $x = 0.2$ оказывается значительно меньше, чем для исходного оксифторида $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$.

Из рис. 6, b и таблицы видно, что строгой закономерности в зависимости величины dT_2/dp от концентрации x не обнаружено. Если в соединениях с $x = 0, 0.6$ и 1.0 стабильность первых искаженных фаз уменьшается с ростом давления ($dT_1/dp > 0$), хотя и не системати-

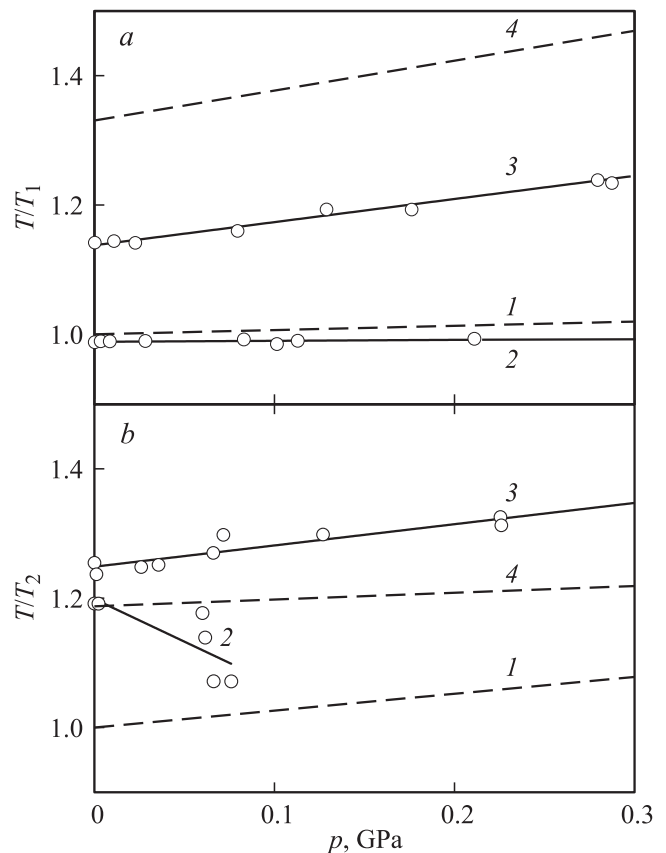


Рис. 6. Фазовые диаграммы температура–давление в окрестности температур T_1 (а) и T_2 (b) — $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ (1), $(\text{NH}_4)_2\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_2\text{F}_4$ $x = 0.2$ (2), $x = 0.6$ (3), $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ (4).

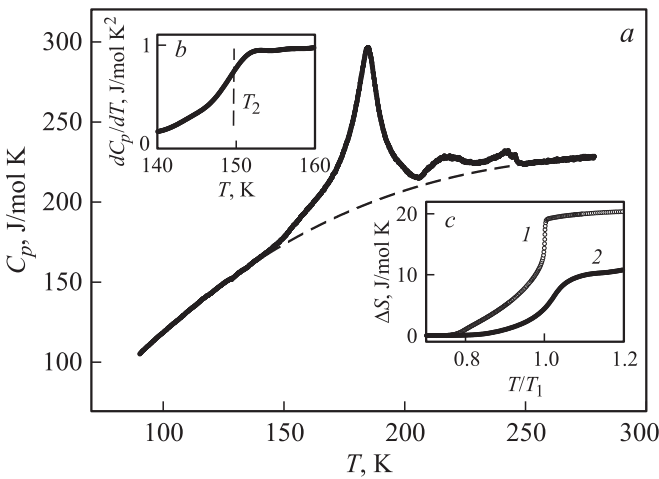


Рис. 7. Температурные зависимости молярной теплоемкости $(\text{NH}_4)_2\text{W}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_2\text{F}_4$ (a) и аномальной энтропии (c) $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ (1) и $(\text{NH}_4)_2\text{W}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_2\text{F}_4$ (2). Рисунок (b) — функция dC_p/dT в области T_2 .

чески, то для твердого раствора $(\text{NH}_4)_2\text{W}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_2\text{F}_4$ восприимчивость к давлению оказалась отрицательной и весьма значительной. К тому же, с ростом давления ДТА-аномалия при T_2 быстро уменьшается и при давлениях $p \sim 0.08$ GPa уже не регистрируется.

Особенности поведения некоторых свойств образцов с малой величиной x стимулировали исследования теплоемкости методом адиабатического калориметра твердого раствора $(\text{NH}_4)_2\text{W}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_2\text{F}_4$. Измерения проводились в режимах дискретных ($\Delta T = 1-2$ K) и непрерывных ($dT/dt = 0.02-0.2$ K/min) нагревов по методике, использованной в [14]. Исследуемый образец массой 0.28 г герметично упаковывался в алюминиевый контейнер, теплоемкость которого определялась в отдельном эксперименте.

Температурная зависимость молярной теплоемкости представлена на рис. 7, a. В отличие от данных ДСМ (таблица) аномальное поведение теплоемкости наблюдается при четырех температурах $T_1 = 181.4 \pm 0.1$ K, $T_2 = 150 \pm 1$ K, $T'_1 = 216 \pm 1$ K и $T'_2 = 242 \pm 1$ K. Правда, для надежной регистрации T_2 пришлось рассматривать функцию dC_p/dT (рис. 7, b). Величины T_1 и T_2 удовлетворительно согласуются с температурами, при которых наблюдались особенности коэффициентов теплового расширения. О природе аномалий теплоемкости при T'_1 и T'_2 сказать что-либо затруднительно, так как в этой температурной области не наблюдалось аномального поведения на температурных зависимостях теплового расширения и, как будет видно дальше, и в дупреломлении.

Разделение молярной теплоемкости на регулярную и аномальную составляющие, выполнено также как и при обработке данных, полученных методом ДСМ (см. выше). Аномальная теплоемкость $\Delta C_p(T)$ присутствует в интервале температур 140–250 K (рис. 7, a).

Однако, так как природа аномалий при температурах T'_1 и T'_2 нам неизвестна, определение изменений суммарных энтальпии $\Sigma \Delta H_i = 1800 \pm 80$ J/mol и энтропии $\Sigma \Delta S_i = 10.4$ J/mol · K, связанных с последовательностью переходов при температурах T_1 и T_2 было выполнено в интервале 140–210 K.

На рис. 7, c приведено сравнение температурных зависимостей аномальной энтропии для $(\text{NH}_4)_2\text{W}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_2\text{F}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ соединений. Видно, что замещение $\text{Mo} \rightarrow \text{W}$ привело к значительному уменьшению энтропии, связанной с последовательностью переходов при температурах T_1 и T_2 . Высокотемпературный фазовый переход оказался восприимчив к скорости измерений $C_p(T)$ в сериях непрерывных нагревов. Изменение величины dT/dt от 0.02 до 0.2 K/min привело к росту температуры устойчивости исходной фазы (пр.гр. *Сmcm*) почти на 3 K. Таким образом, фазовый переход при температуре T_1 в твердом растворе остался превращением первого рода.

4. Оптические и диэлектрические исследования

Измерение температурных зависимостей дупреломления $\Delta n(T)$ выполнены методом компенсатора Берека (Leica) на поляризационном микроскопе Axioskop-40 с использованием температурной камеры Linkam LTS-350.

Согласно [1,2] монокристаллы $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ имеют пластинчатый габитус с наименьшим размером вдоль кристаллографического направления [010] и обладают совершенной плоскостью спайности (010). Поскольку наиболее качественные монокристаллы $(\text{NH}_4)_2\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_2\text{F}_4$ имели небольшие ($\sim 100 \mu\text{m}$) линейные размеры, отбор образцов для экспериментов и их ориентировка осуществлялись по естественной огранке. Для измерения дупреломления были выбраны пластинки (010) толщиной 45–90 μm .

Температурные зависимости дупреломления $\Delta n_b(T)$ для образцов с содержанием молибдена $x = 0.2, 0.3$ и 0.4 соответственно представлены на рис. 8. Зависимость $\Delta n_b(T)$ в области температур 270–370 K для исходных кристаллов $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ имеет идентичный линейный характер. При комнатной температуре величины дупреломления близки и составляют $\Delta n_b = 0.014-0.015$ [6,9]. Ниже температуры фазового перехода из исходной фазы (пр.гр. *Сmcm*) поведение температурных зависимостей дупреломления различное. В оксифториде $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ фазовый переход при $T_1 = 202$ K сопровождается изменением симметрии $\text{Сmcm} \leftrightarrow P\bar{1}$, что в свою очередь приводит к уменьшению величины $\Delta n_b(T)$ ниже температуры T_1 (рис. 8, кривая 1) [6]. В соединении $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ фазовое превращение при $T_1 \approx 267$ K сопровождается иной сменой симметрии $\text{Сmcm} \leftrightarrow Pnma$ и при этом дупреломление скачкообразно возрастает. При температурах ниже T_1 величина Δn_b нелинейно растет с довольно большой

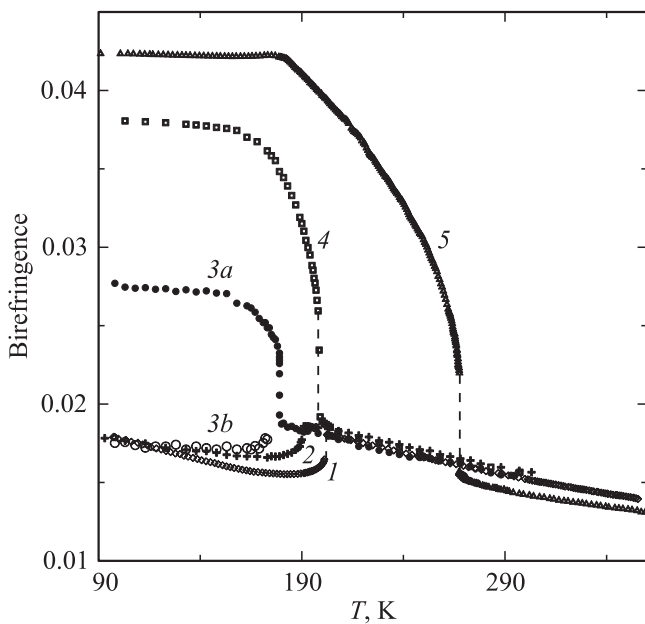


Рис. 8. Температурные зависимости двупреломления $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ (1), $(\text{NH}_4)_2\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_2\text{F}_4$ $x = 0.2$ (2), $x = 0.3$ (3a и 3b), $x = 0.4$ (4), $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ (5).

скоростью. При температуре T_2 на кривой $\Delta n_b(T)$ наблюдается резкий излом, и при дальнейшем охлаждении двупреломление продолжает увеличиваться, но значительно медленнее и практически линейно (рис. 8, кривая 5) [9]. Таким образом, по поведению температурной зависимости двупреломления можно косвенно судить о симметрии низкотемпературной фазы в исследованных твердых растворах $(\text{NH}_4)_2\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_2\text{F}_4$.

Поведение функции $\Delta n_b(T)$ для соединения с концентрацией молибдена $x = 0.2$ аналогично исходному соединению $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$, несмотря на незначительное уменьшение величины $\Delta n_b(T)$ ниже температуры $T_1 = 190$ К (рис. 8, кривая 2).

В случае твердого раствора с концентрацией $x = 0.4$ зависимость $\Delta n_b(T)$ является идентичной наблюдаемой для $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ (рис. 8, кривая 4) т.е. в этом кристалле имеет место переход со сменой симметрии $Стст \leftrightarrow Pnma$. При этом сохраняется наличие скачка двупреломления в точке перехода. Переход при температуре T_2 менее нагляден, но он все же имеет место при ~ 185 К. Величина Δn_b уменьшилась при температурах $T < T_2$ почти на 11% по сравнению с молибденовым соединением.

В твердом растворе $(\text{NH}_4)_2\text{W}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_2\text{F}_4$ выше температуры $T_1 = 180$ К наблюдается линейная зависимость. Ниже этой температуры в образце формируются две области: в одной части кристалла выявляется поведение $\Delta n_b(T)$, характерное для перехода $Стст \leftrightarrow Pnma$, в другой — для $Стст \leftrightarrow P-1$ (рис. 8, кривые 3a и рис. 3b соответственно).

Исследования температурной зависимости диэлектрической проницаемости твердых растворов с концен-

трацией Мо $x = 0.2, 0.3$ и 0.8 выполнены с помощью измерителя иммитанса E7-20 на частоте 1 kHz в интервале температур 100–320 К. Измерения проводились на образцах диаметром 8 мм и высотой 1–2 мм, приготовленных по методике, использованной для образцов при исследовании теплового расширения. Ранее нами было показано [15], что поведение зависимости $\varepsilon(T)$ для исходного соединения $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$, измеренной на „квазикерамическом“ образце, удовлетворительно совпадает с температурной зависимостью $(\sum \varepsilon_i/3)(T)$ — средней арифметической величины диэлектрических проницаемостей вдоль главных кристаллографических направлений монокристаллического образца. В качестве электродов на образцы наносилось золото путем вакуумного напыления. Скорости изменения температуры в режимах нагрева и охлаждения составляли ~ 0.7 К/min.

Во всем исследованном интервале температур соединение $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ обладает наибольшими значениями диэлектрической проницаемости (рис. 9, а, кривая 1). Замена Мо \rightarrow W приводит к постепенному уменьшению величины диэлектрической проницаемости. Поведение температурной зависимости $\varepsilon(T)$ соединения с концентрацией молибдена $x = 0.2$ (рис. 9, а, кривая 2) аналогично поведению $\varepsilon(T)$ в исходном соединении $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$, но при температуре T_1 скачок диэлектрической проницаемости уменьшился в два раза. Для твердого раствора $(\text{NH}_4)_2\text{W}_{0.2}\text{Mo}_{0.8}\text{F}_4$ зависимость $\varepsilon(T)$ качественно подобна зависимости наблюдаемой в соединении $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ (рис. 9, а, кривые 4 и 5 соответственно) и скачок диэлектрической проницаемости при фазовом переходе уменьшился незначительно ($\Delta\varepsilon \approx 15$).

Существенно иное поведение диэлектрической проницаемости наблюдается в твердом растворе с концентрацией $x = 0.3$ (рис. 9, а, кривая 3). В низкотемпературной области величина ε оказалась меньше на 6%, чем в со-

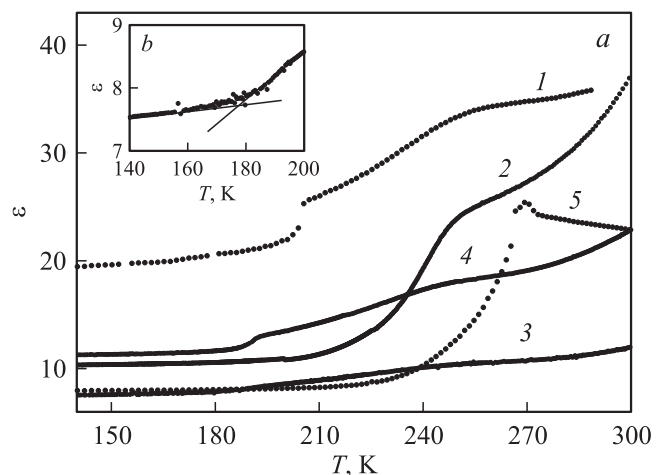


Рис. 9. Температурные диэлектрической проницаемости (a) $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ (1), $(\text{NH}_4)_2\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_2\text{F}_4$ $x = 0.2$ (2), $x = 0.3$ (3), $x = 0.8$ (4), $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ (5). Рисунок (b) — функция $\varepsilon(T)$ для $(\text{NH}_4)_2\text{W}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_2\text{F}_4$ в области T_1 .

единении $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$. При температуре $T_1 \approx 180$ К в $(\text{NH}_4)_2\text{W}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_2\text{F}_4$ аномалия диэлектрической проницаемости очень мала и проявляется лишь в изменении наклона кривой $\epsilon(T)$ (рис. 9, b).

5. Влияние замещения центрального атома на устойчивость ромбической структуры

Результаты детального исследования теплофизических, диэлектрических, оптических и структурных свойств позволяют определить характер влияния центрального атома на механизм и природу фазовых переходов в системе твердых растворов $(\text{NH}_4)_2\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_2\text{F}_4$ путем анализа фазовых диаграмм температура фазового перехода–состав и объем элементарной ячейки–состав (рис. 10).

Полное замещение $\text{Mo} \rightarrow \text{W}$ привело к увеличению объема элементарной ячейки V_{uc} на 0.2%: $614.06(7) \text{ \AA}^3$ — $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ и $615.48(1) \text{ \AA}^3$ — $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$, а также к значительному сужению интервала стабильности исходной фазы (пр.гр. $Cmcm$) — примерно на 70 К. На зависимости $V_{\text{uc}}(x)$ особенность в области малых концентраций молибдена выражена более явно по сравнению с поведением параметров

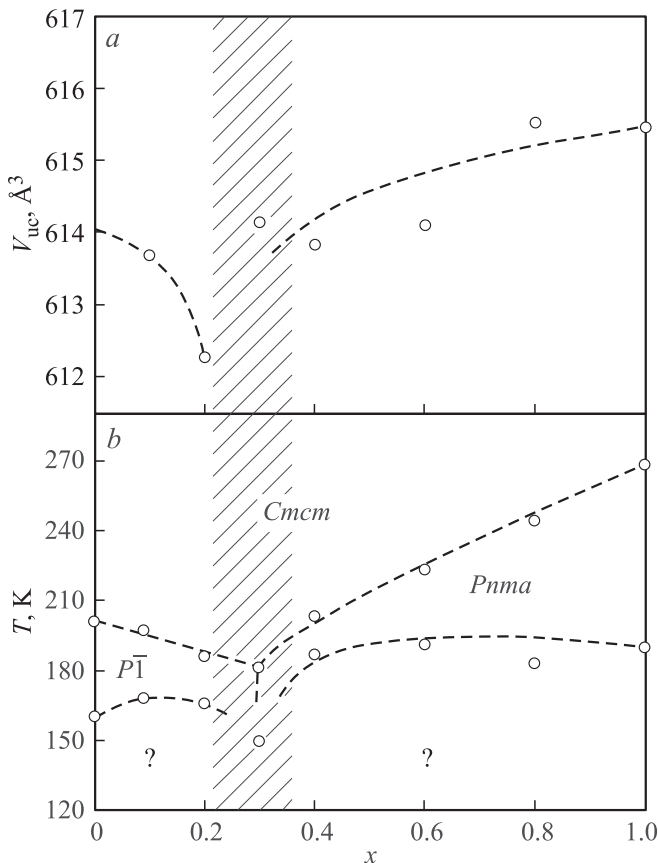


Рис. 10. Фазовые джаграммы объем элементарной ячейки — состав (a) температура–состав (b).

ячейки $(a, b, c)(x)$ (рис. 10, a и 1 соответственно). При концентрации молибдена $x = 0.2$ объем ячейки твердого раствора уменьшился почти на 0.3% по сравнению с исходным соединением $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$. Суммируя структурные данные можно предполагать, что, по-видимому, в интервале концентраций $x = 0.2-0.4$ лежит граница раздела искаженных фаз $P\bar{1}$ и $Pnma$, присущих исходным оксифторидам $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ соответственно.

Это предположение подтверждается и рассмотрением зависимости температур фазовых переходов от состава (рис. 10, b). Границы между исходной (пр.гр. $Cmcm$) и искаженными фазами (пр.гр. $P\bar{1}$ и $Pnma$) нелинейные и сходятся в области концентрации молибдена $\sim 30\%$, что свидетельствует о наличии тройной точки на фазовой $T-x$ -диаграмме. И именно здесь наблюдалось возникновение при одной и той же температуре в разных частях одного образца аномального двупреломления разного знака, характерного для вольфрамового и молибденового соединений. Следует заметить, что величины изменения энтропии ΔS_1 , независимо от состава, включая тройную точку, оказались характерными для фазовых переходов типа порядок–беспорядок. То есть структурные искажения, независимо от их природы, в твердых растворах весьма значительные.

При концентрации молибдена $x < 0.3$ твердые растворы обнаруживают свойства, характерные для исходного соединения $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$, что особенно наглядно демонстрируется поведением оптических свойств, а также характером восприимчивости к давлению: барический коэффициент dT_1/dp убывает с ростом концентрации. Последнее обстоятельство согласуется с данными о фазовой $T-p$ -диаграмме вольфрамового соединения, на которой в области отрицательных давлений (то есть при увеличении V_{uc}) температура T_1 убывает [6]. Однако, за счет более быстрого уменьшения температуры T_2 , происходит расширение температурной области существования искаженной фазы (пр.гр. $P\bar{1}$) при отрицательных давлениях. Эти данные согласуются с результатами измерений барических коэффициентов в $(\text{NH}_4)_2\text{W}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_2\text{F}_4$, объем, которого хоть и не намного, но все же больше, чем у $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ (таблица, рис. 10, a). Поведение физических свойств в соединениях $(\text{NH}_4)_2\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_2\text{F}_4$ с концентрациями $x > 0.3$ аналогично соединению $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$. Это видно из поведения двупреломления в соединении $(\text{NH}_4)_2\text{W}_{0.6}\text{Mo}_{0.4}\text{O}_2\text{F}_4$ (рис. 8) и величинам барических коэффициентов для состава $(\text{NH}_4)_2\text{W}_{0.2}\text{Mo}_{0.8}\text{O}_2\text{F}_4$ (таблица). Таким образом, очевидно, что при искажении исходной фазы (пр.гр. $Cmcm$) в результате структурного перехода антисегнетоэлектрическое состояние является более устойчивым.

Температуры фазовых переходов между искаженными фазами $P\bar{1} \leftrightarrow ?$ и $Pnma \leftrightarrow ?$ меняются значительно меньше, но минимум на зависимости $T_2(x)$ также имеет место в области $x \approx 0.3$. Что может свидетельствовать об участии одних и тех же структурных

элементов или фрагментов в механизмах обоих последовательностей фазовых переходов: $P\bar{1} \leftrightarrow P\bar{1} \leftrightarrow ?$ и $P\bar{1} \leftrightarrow Pnma \leftrightarrow ?$, характерных для вольфрамового и молибденового оксифторидов. И это, действительно, следует из результатов структурных исследований [4,5,8,16], которые подтверждают активную роль тетраэдрических катионов и шестикоординированных анионов. Отсутствие данных о симметрии искаженных фаз ниже T_2 в исходных соединениях не позволяет сделать какие-либо предположения о том, каким образом на фазовой $-x$ — диаграмме в области малых концентраций молибдена они соотносятся с линией превращений $P\bar{1} \leftrightarrow Pnma$.

6. Заключение

Синтезирован ряд твердых растворов $(\text{NH}_4)_2\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_2\text{F}_4$ путем замещения центрального атома в исходных соединениях $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$, характеризующихся идентичной высокотемпературной структурой (пр. гр. $P\bar{1}$), но различным типом разупорядочения фторкислородных лигандов, и претерпевающих структурные фазовые переходы соответственно сегнетоэластической и антисегнетоэлектрической природы.

Исследования температурных зависимостей теплоемкости, теплового расширения, диэлектрической проницаемости, дупреломления, фазовых диаграмм температура—состав, объем элементарной ячейки—состав и температура—давление позволили выяснить характер влияния химического и гидростатического давлений на границы существования в оксифторидах $(\text{NH}_4)_2\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_2\text{F}_4$ кристаллических фаз разной физической природы. Обнаружено сосуществование в одном образце ($x = 0.3$) фаз с симметрией $P\bar{1}$ и $Pnma$, характеризующихся разным поведением оптических свойств и возникающих при одной температуре. В соответствии с энтропийными параметрами механизм структурных искажений практически не зависит от состава твердых растворов.

Установлено, что более стойким, то есть энергетически более выгодным, является антисегнетоэлектрическое состояние, реализующееся в твердых растворах $(\text{NH}_4)_2\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_2\text{F}_4$ в широком интервале концентраций молибдена ($x > 0.3$).

Выражаем глубокую признательность Г.В. Бондаренко за выполнение рентгенофлуоресцентного анализа.

Список литературы

- [1] P.A. Maggard, T.S. Nault, C.L. Stern, K.R. Poeppelmeier. *J. Solid State Chem.* **175**, 27 (2003).
- [2] M.R. Marvel, J. Lesage, J. Baek, P.S. Halasyamani, C.L. Stern, K.R. Poeppelmeier. *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 13 963 (2007).
- [3] M.E. Welk, A.J. Norquist, C.L. Stern, K.R. Poeppelmeier. *Inorg. Chem.* **40**, 5479 (2001).
- [4] A.A. Udovenko, N.M. Laptash. *Acta Cryst.*, В **64**, 645 (2008).
- [5] A.A. Udovenko, A.D. Vasiliev, N.M. Laptash. *Acta Cryst.* В **66**, 34 (2010).
- [6] С.В. Мельникова, В.Д. Фокина, Н.М. Лапташ. *ФТТ* **48**, 1, 110 (2006).
- [7] И.Н. Флёров, В.Д. Фокина, М.В. Горев, А.Д. Васильев, А.Ф. Бовина, М.С. Молокеев, А.Г. Кочарова, Н.М. Лапташ. *ФТТ* **48**, 4, 711 (2006).
- [8] И.Н. Флёров, В.Д. Фокина, М.В. Горев, Е.В. Богданов, М.С. Молокеев, А.Ф. Бовина, А.Г. Кочарова. *ФТТ* **49**, 6, 1093 (2007).
- [9] С.В. Мельникова, Н.М. Лапташ. *ФТТ* **50**, 3, 493 (2008).
- [10] В.Д. Фокина, Е.В. Богданов, Е.И. Погорельцев, В.С. Бондарев, И.Н. Флёров, Н.М. Лапташ. *ФТТ* **50**, 1, 148 (2010).
- [11] Е.В. Богданов, А.Д. Васильев, И.Н. Флёров, Н.М. Лапташ. *ФТТ* **53**, 2, 284 (2011).
- [12] М.В. Горев, Е.В. Богданов, И.Н. Флёров, А.Г. Кочарова, Н.М. Лапташ. *ФТТ* **52**, 1, 156 (2010).
- [13] I.N. Flerov, M.V. Gorev, V.D. Fokina, A.F. Bovina, E.V. Bogdanov, E.I. Pogoreltsev, N.M. Laptash. *J. Fluor. Chem.* **132**, 713 (2011).
- [14] А.В. Карташев, И.Н. Флёров, Н.В. Волков, К.А. Саблина. *ФТТ* **50**, 11, 2027 (2008).
- [15] И.Н. Флеров, В.Д. Фокина, А.Ф. Бовина, Е.В. Богданов, М.С. Молокеев, А.Г. Кочарова, Е.И. Погорельцев, Н.М. Лапташ. *ФТТ*, **50**, 3, 497 (2008).
- [16] Л.С. Смирнов, А.И. Колесников, И.Н. Флеров, Н.М. Лапташ. *ФТТ* **51**, 11, 2224 (2009).