

11,19

## Сегнетоэластические фазовые переходы в $(\text{NH}_4)_2\text{TaF}_7$

© Е.И. Погорельцев<sup>1</sup>, С.В. Мельникова<sup>1</sup>, А.В. Карташев<sup>1,2</sup>, М.С. Молокеев<sup>1</sup>, М.В. Горев<sup>1,2</sup>,  
И.Н. Флёров<sup>1,2</sup>, Н.М. Лапташ<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН,  
Красноярск, Россия

<sup>2</sup> Институт инженерной физики и радиоэлектроники, Сибирский федеральный университет,  
Красноярск, Россия

<sup>3</sup> Институт химии ДВО РАН,  
Владивосток, Россия

E-mail: pepel@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 22 августа 2012 г.)

Выполнены измерения теплоемкости, параметров элементарной ячейки, диэлектрической проницаемости, оптических свойств и теплового расширения соединения  $(\text{NH}_4)_2\text{TaF}_7$  с семикоординированным анионным полиэдром. Обнаружены два последовательных фазовых перехода с изменением симметрии тетрагональная  $\rightarrow$  ( $T_1 = 174$  К) ромбическая  $\rightarrow$  ( $T_2 = 156$  К) тетрагональная. Установлена сегнетоэластическая природа структурных превращений, определены их энтропии и восприимчивость к гидростатическому давлению.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ для поддержки ведущих научных школ РФ (НШ-4828.2012.2) и в рамках программы ОФН РАН (проект П.5.2).

### 1. Введение

Существует значительное количество химических соединений, в кристаллической структуре которых присутствуют четырех-, шести- или семикоординированные фторные полиэдры. Одними из наиболее распространенных являются фториды с общими химическими формулами  $A\text{MeF}_3$ ,  $A\text{MeF}_4$ ,  $A_2\text{MeF}_4$ ,  $A_3\text{MeF}_6$ ,  $A_2A'\text{MeF}_6$ , имеющие перовскитоподобную кристаллическую решетку [1–3]. Исходным фазам такого рода кристаллов часто свойственны кубическая или тетрагональная симметрия, которая может понижаться в результате структурных фазовых переходов, связанных, в частности, а иногда и главным образом, с поворотами фторных октаэдров  $[\text{MeF}_6]$ , остающихся при этом практически неизменными. Механизм фазовых переходов может быть обусловлен либо процессами упорядочения октаэдров, имеющих в исходной фазе несколько кристаллографически и энергетически эквивалентных ориентаций, либо довольно незначительными смещениями атомов фтора, которые можно представить как следствие поворотов октаэдров на небольшие углы. Как правило, природа такого рода структурных превращений является сегнетоэластической [1–3].

Помимо соединений с шестикоординированными полиэдрами, исследуемых интенсивно в течение длительного времени, существуют фториды с общей формулой  $A_x\text{MeF}_7$  ( $x = 1, 2, 3$ ) с семикоординированным анионом, которые к настоящему времени известны в незначительном количестве и изучены довольно поверхностно. Полиэдры  $[\text{MeF}_7]$ , как правило, могут быть представлены в виде или моношапочной тригональной призмы, или пентагональной бипирамиды [4,5]. Их симметрия и валентность центрального атома определяют степень

разупорядочения лигандов и симметрию кристаллической решетки в целом. Соединения  $A_3\text{ZrF}_7$  ( $A$ : K,  $\text{NH}_4$ ) обладают кубической симметрией (пр. гр.  $Fm-3m$ ,  $Z = 4$ ) при комнатной температуре [4,5], в то время как симметрия кристаллов  $A\text{MeF}_7$  и  $A_2\text{MeF}_7$  зависит еще и от размера катиона  $A$ . Известно, что в ряду соединений  $A\text{TaF}_7$  ( $A$ : Ca, Ba, Sr, Pb) возможно образование кубической или моноклинной структур [6], а в соединениях  $A_2\text{TaF}_7$  реализуется тетрагональная ( $A$ : Rb) [7] или моноклинная ( $A$ : K) кристаллическая решетка [4].

Сведения об устойчивости исходных фаз фторидов  $A_x\text{MeF}_7$  к изменению внешних параметров сводились в основном лишь к сообщениям об изменении структуры при обратимых фазовых переходах [4,7,8]. Практически нет данных о физических свойствах, которые крайне необходимы для определения природы и механизма фазовых переходов, для построения моделей кристаллической структуры и определения степени разупорядочения отдельных структурных элементов.

В настоящей работе выращены кристаллы соединения с семикоординированным анионным полиэдром  $(\text{NH}_4)_2\text{TaF}_7$ , которое впервые было синтезировано и описано в 1866 г. [9]. Нами проведены исследования его теплоемкости, параметров элементарной ячейки, диэлектрической проницаемости, оптических свойств и теплового расширения.

### 2. Синтез, идентификация образцов и поисковые исследования

Синтез монокристаллов  $(\text{NH}_4)_2\text{TaF}_7$  осуществлялся двумя способами. Первый заключался в спекании исходного гидратированного оксида тантала ( $V$ ) с гидродифторидом аммония ( $\text{NH}_4\text{HF}_2$ ) при 150–200°C в

соответствии с реакцией



Полученный спек подвергали водному выщелачиванию с добавлением небольшого количества концентрированной (40%) HF (все концентрации указаны в mass%). Раствор фильтровали и при медленном упаривании на воздухе получали прозрачные монокристаллы  $(\text{NH}_4)_2\text{TaF}_7$ .

Во втором случае в процессе нагрева исходный гидратированный оксид тантала  $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (15 г) взаимодействовал с концентрированной (40%) HF (45 mL). К отфильтрованному раствору добавляли 20–25 mL концентрированного раствора аммиака (25%) (величина pH результирующего раствора составляла  $\sim 2$ ). При медленном упаривании на воздухе происходило образование кристаллов исследуемого комплекса.

Тщательный химический анализ на содержание фтора показал, что реальный состав кристаллов соответствует формуле  $(\text{NH}_4)_2\text{TaO}_{0.3}\text{F}_{6.4}$ . Подобное частичное изоморфное замещение фтора кислородом наблюдалось также в родственном кристалле  $\text{Rb}_2\text{TaF}_7$  [7]. Однако так как количество примеси не превышает  $\sim 4\%$ , в дальнейшем мы будем использовать стехиометрическую формулу  $(\text{NH}_4)_2\text{TaF}_7$ .

Идентификация полученных кристаллов и определение структурных параметров выполнены на рентгеновском дифрактометре D8-ADVANCE (Cu- $K_\alpha$  — излучение,  $\theta$ – $2\theta$  — сканирование). Установлено, что при комнатной температуре симметрия кристалла  $(\text{NH}_4)_2\text{TaF}_7$  тетрагональная (пр. гр.  $P4/nmm$ ,  $Z = 2$ ), как это было ранее найдено и для фторида  $\text{Rb}_2\text{TaF}_7$ , структура которого исследована в [7]. На рентгенограммах аммонийного соединения не обнаружено рефлексов, указывающих на присутствие в образце посторонних фаз. Замещение сферического катиона  $\text{Rb}^+$  на тетраэдрический  $\text{NH}_4^+$  привело к незначительному изменению параметров элементарной ячейки:  $(\text{NH}_4)_2\text{TaF}_7$  ( $a = b = 5.8947(3) \text{ \AA}$ ;  $c = 10.6856(5) \text{ \AA}$ ) и  $\text{Rb}_2\text{TaF}_7$  ( $a = b = 5.9118(3) \text{ \AA}$ ;  $c = 10.617(1) \text{ \AA}$ ).

Устойчивость исходной фазы  $(\text{NH}_4)_2\text{TaF}_7$  к изменению температуры была исследована с помощью дифференциального сканирующего микрокалориметра ДСМ-10М (ДСМ). Измерения осуществлялись в интервале температур 110–350 K в режимах нагрева и охлаждения на серии образцов из разных кристаллизаций. Масса порошковых образцов составляла  $\sim 0.10 \text{ g}$ .

В результате поисковых калориметрических исследований обнаружены две аномалии теплоемкости с температурами максимумов при  $T_1 = 174.3 \pm 2.0 \text{ K}$  и  $T_2 = 154.5 \pm 1.0 \text{ K}$ , зафиксированные в процессе нагрева со скоростью  $dT/dt = 8 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  и воспроизводящиеся при термоциклировании. На рис. 1, а представлена температурная зависимость избыточной теплоемкости  $(\text{NH}_4)_2\text{TaF}_7$ . Вид аномалии при  $T_2$ , представляющей собой острый практически симметричный пик с максимальным значением  $(\Delta C_p^{T_2})_{\text{max}} \approx 70 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$ , характерен для фазовых переходов первого рода. Об этом

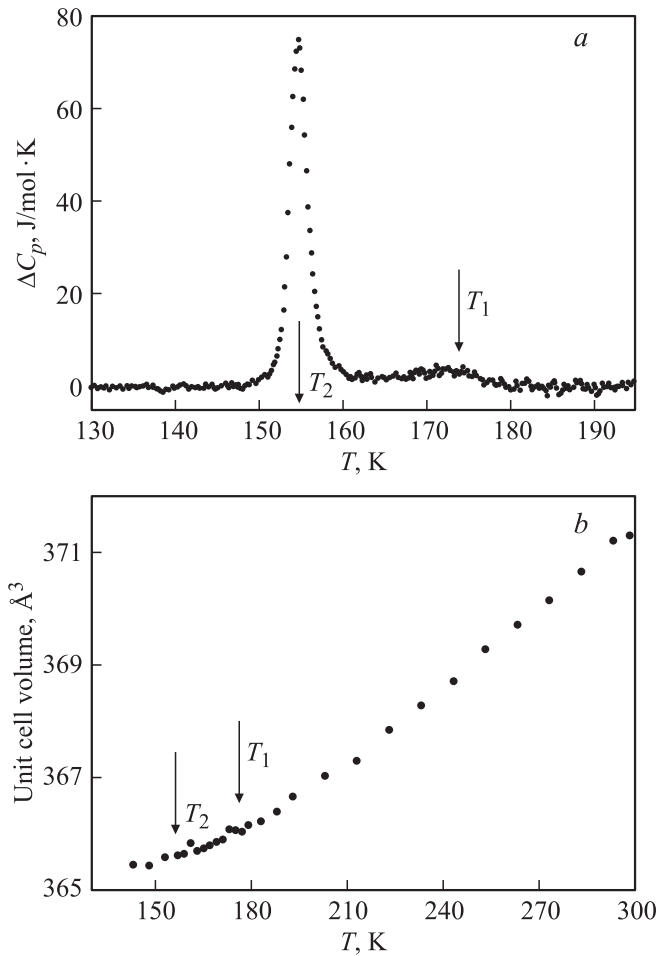


Рис. 1. Температурные зависимости избыточной теплоемкости (а) и объема элементарной ячейки  $(\text{NH}_4)_2\text{TaF}_7$  (б).

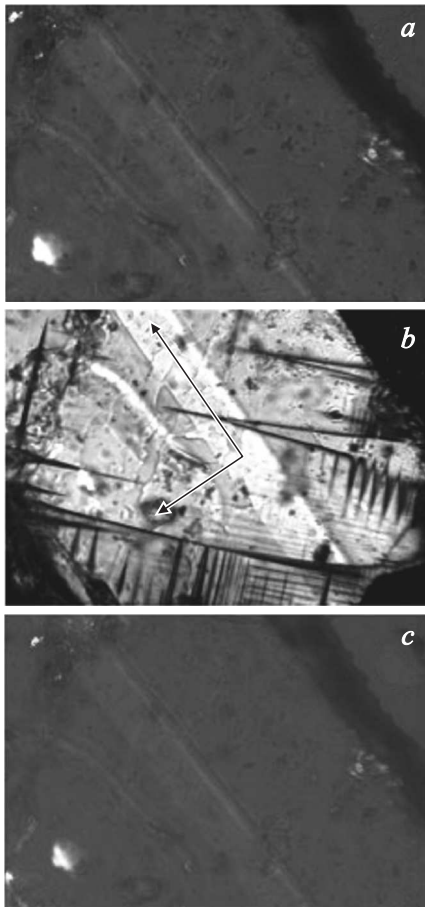
же свидетельствует гистерезис температуры перехода  $\delta T_2 = 2.5 \text{ K}$ , обнаруженный при охлаждении образца. Аномалия при  $T_1$  в значительной степени размыта и составляет лишь  $(\Delta C_p^{T_1})_{\text{max}} / (\Delta C_p^{T_2})_{\text{max}} \sim 7\%$ . Примерно так же выглядит соотношение между энтальпиями фазовых превращений, определенных интегрированием функции  $\Delta C_p(T)$ :  $\Delta H_1 \approx 25 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta H_2 \approx 280 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Небольшие величины тепловых эффектов указывают на незначительные искажения структуры при фазовых переходах. Вполне вероятно, что именно поэтому в рентгеновских экспериментах заметных различий дифрактограмм исходной и низкотемпературных фаз не обнаружено. Это обстоятельство не является исключением и наблюдалось неоднократно, например, при исследовании фторидов  $\text{Rb}_2\text{KMeF}_6$  ( $\text{Me}: \text{In}, \text{Sc}$ ) для которых также характерны небольшие изменения энтальпии  $\Delta H \approx 500 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$  [10]. Фазовые переходы в этих кристаллах в рентгеновских экспериментах были зафиксированы лишь по изменению параметров ячейки. На рис. 1, б показана температурная зависимость объема элементарной ячейки  $(\text{NH}_4)_2\text{TaF}_7$ . И в этом случае существенных аномалий, связанных с каждым из переходов, обнаружить не удалось, однако, видно,

что именно в области превращений происходит резкое изменение поведения функции  $V(T)$ .

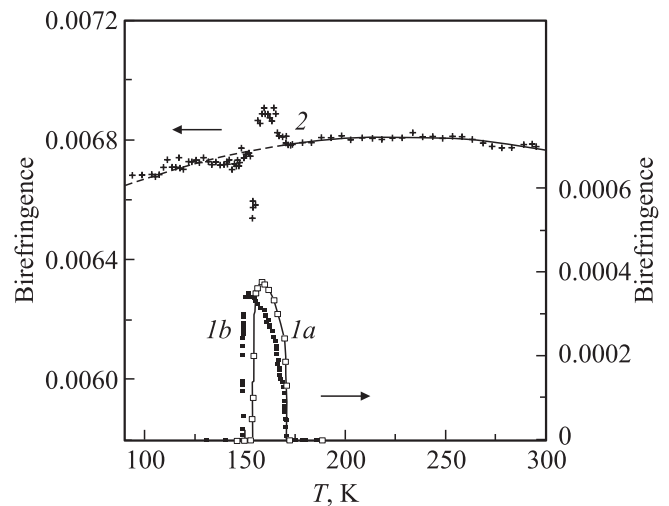
### 3. Оптические свойства

Прозрачные кристаллы  $(\text{NH}_4)_2\text{TaF}_7$  представляли собой, в основном, прямоугольные пластинки (001) с огранкой по  $(100)_T$ . Поляризационно-оптические исследования и измерения двупреломления по методу компенсатора Берка с точностью  $\pm 0.0001$  были проведены на образцах (001) и (100), не подвергавшихся предварительной обработке. Эксперименты выполнены с помощью микроскопа „Axioskop-40“ и температурной камеры „Linkam LTS 350“ в интервале 90–300 К.

Поляризационно-оптические исследования показали, что при комнатной температуре кристалл  $(\text{NH}_4)_2\text{TaF}_7$  оптически одноосный (тетрагональный). В поле зрения поляризационного микроскопа при скрещенных поляризаторах виден темный образец (001)-среза (рис. 2, *a*) (фаза  $G_1$ ). В процессе охлаждения, так же как и в калориметрических экспериментах, обнаружены две особые температурные точки. Ниже  $T_1 = 170.5$  К в образце появляется оптическая анизотропия и клиновидные



**Рис. 2.** Наблюдение кристаллических пластинок  $(\text{NH}_4)_2\text{TaF}_7$  (001)-среза в поляризованном свете: фаза  $G_1$  (*a*), двойникование в фазе  $G_2$  (*b*), оптически одноосная фаза  $G_3$  (*c*).



**Рис. 3.** Температурные зависимости двупреломления в кристалле  $(\text{NH}_4)_2\text{TaF}_7$ : *1a* и *1b* — двупреломление  $\Delta n_c$  в пластинках (001) двух кристаллизаций, *2* — главное двупреломление  $\Delta n_a = n_o - n_e$ .

двойники с границами вдоль  $[110]$ , перемещающиеся по образцу при изменении температуры (рис. 2, *b*). При этом наблюдается четкое погасание кристалла по  $[100]_T$  (фаза  $G_2$ ). Дальнейшее охлаждение приводит к тому, что при  $T_2$  оптическая анизотропия резким фронтом исчезает и образец вновь становится оптически одноосным (рис. 2, *c*) (фаза  $G_3$ ).

На рис. 3 приведены температурные зависимости двупреломления в кристалле  $(\text{NH}_4)_2\text{TaF}_7$ . Кривые *1, a* и *1, b* описывают поведение оптической анизотропии в пластинках (001) образцов из двух кристаллизаций. Видно, что двупреломление  $\Delta n_c$  существует только в узкой ( $\sim 20$  К) температурной области, соответствующей фазе  $G_2$ , ширина которой оказалась различной для образцов, приготовленных разными способами. При этом температура  $T_1$  практически идентична для обоих образцов, а  $T_2$ , изменяясь в пределах 148.2–152.7 К, характеризуется почти неизменной величиной гистерезиса  $\delta T_2 \approx 0.4$  К.

Кривая *2* на рис. 3 представляет температурную зависимость главного двупреломления  $\Delta n_a = n_o - n_e$  тетрагонального кристалла  $(\text{NH}_4)_2\text{TaF}_7$ . В области температур 170–300 К (фаза  $G_1$ ) все экспериментальные точки описываются полиномом второго порядка. На эту же кривую (с небольшим разбросом) ложатся результаты измерений  $\Delta n_a(T)$  в фазе  $G_3$ . В области существования фазы  $G_2$  наблюдаются выбросы экспериментальных точек вследствие появления оптической анизотропии  $\Delta n_c$  и подвижности двойников.

Таким образом, результаты наблюдений в поляризованном свете кристалла  $(\text{NH}_4)_2\text{TaF}_7$  позволяют предположить существование следующей последовательности изменения симметрии фаз:  $G_1$  ( $P4/nmm$ )  $\leftrightarrow$   $G_2$  ( $Pmnn$ )  $\leftrightarrow$   $G_3$  (тетрагональная). Прimitивную ромбическую ячейку фазы  $G_2$  выбираем, исходя из

того, что в этой температурной области погасание в образцах (001) четкое и совпадает с осями тетрагональной ячейки фазы  $G_1$ . Появившиеся в  $G_2$  двойники с границами вдоль [110] свидетельствуют о потере соответствующих элементов симметрии.

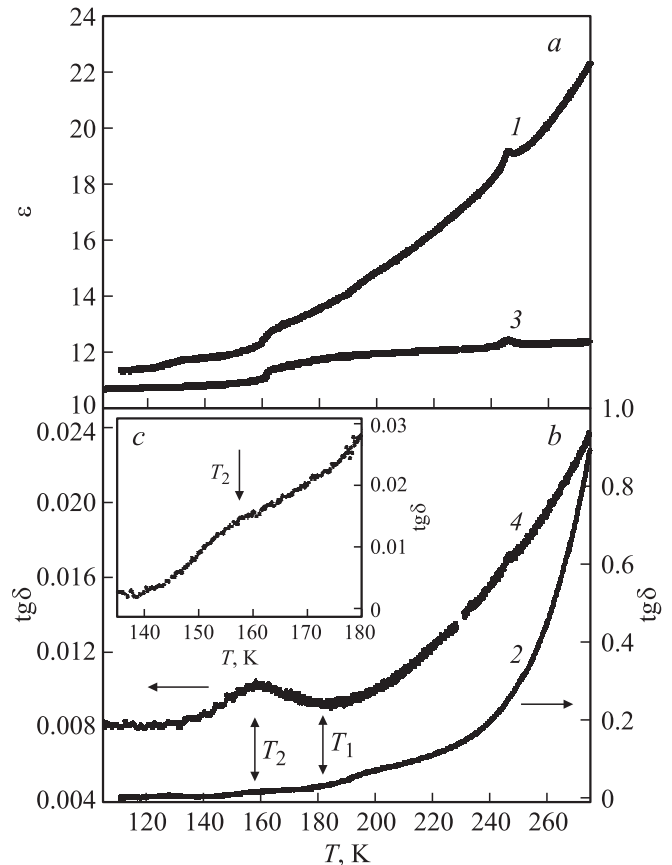
Напомним, что приведенные на рис. 3 результаты получены на необработанных свободных пластинках роста. Если же перед оптическим экспериментом образец подвергнуть шлифовке и полировке, в нем появляются неоднородные деформации, которые видны в пластинке (001) как неясные анизотропные пятна. В таком образце наблюдается сдвиг температур обоих переходов на 2–3 К вниз.

#### 4. Диэлектрические свойства

Несмотря на то что из оптических данных следует отсутствие полярных фаз в  $(\text{NH}_4)_2\text{TaF}_7$ , для уточнения особенностей фазовых переходов, связанных с их природой, нами проведены исследования диэлектрической проницаемости. Из-за присутствия в структуре тантала аммонийного катиона невозможно было приготовить образец в соответствии с классической керамической технологией. Поэтому измерения проводились на псевдокерамическом образце в виде таблетки ( $d = 8 \text{ mm}$ ,  $h = 2 \text{ mm}$ ), приготовленной только путем прессования без термической обработки. Серебряные электроды наносились методом вакуумного напыления. Надежность результатов, полученных на такого рода образцах, была нами ранее доказана путем сравнения данных о зависимостях  $\varepsilon(T)$ , полученных на монокристаллических пластинках и псевдокерамических образцах оксифторидов [11].

На рис. 4 приведены температурные зависимости диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь в  $(\text{NH}_4)_2\text{TaF}_7$ . При измерениях на частоте 1 кГц (кривые 1, 2) наблюдается значительное увеличение обеих характеристик с ростом температуры. Наиболее очевидным является аномальное поведение диэлектрической проницаемости в виде размытого скачка на  $\sim 0.4$  единицы, связанное с фазовым переходом при  $T_2$  (рис. 4, а). В области температуры  $T_1$  на зависимости  $\varepsilon(T)$  особенностей не наблюдается, однако обнаружена аномалия  $\varepsilon$  в виде пика при 246 К. На температурной зависимости  $\text{tg } \delta$  присутствует небольшая бугрообразная аномалия лишь в области перехода при  $T_2$  (рис. 4, с).

Увеличение измерительной частоты до 1 МГц вызвало резкое уменьшение роста диэлектрической проницаемости и тангенса угла потерь с ростом температуры (рис. 4, а, б — кривые 3, 4). Это обстоятельство, очевидно, связано с тем, что исследования проводились на псевдокерамическом образце, не подвергавшемся обжигу при высоких температурах, что могло, как минимум, способствовать уменьшению его плотности [11, 12]. В то же время, как и в случае  $f = 1 \text{ kHz}$ , скачкообразное изменение диэлектрической проницаемости при  $T_2$  составляет  $\sim 0.4$  единицы и неизменным остается пик



**Рис. 4.** Температурные зависимости диэлектрической проницаемости  $\varepsilon$  и тангенса диэлектрических потерь  $\text{tg } \delta$   $(\text{NH}_4)_2\text{TaF}_7$ , измеренные на частоте 1 кГц (1, 2) и 1 МГц (3, 4): а, б — в широком интервале температур, с — в области фазового перехода  $G_2 \leftrightarrow G_3$ .

в районе  $\sim 245 \text{ K}$  (рис. 4, а). При измерении диэлектрических потерь на частоте 1 МГц более надежно фиксируется аномалия при  $T_2$  и регистрируется пик  $\text{tg } \delta$  в районе 245 К, не наблюдавшийся в экспериментах с  $f = 1 \text{ kHz}$  (рис. 4, б).

Поведение диэлектрической проницаемости, демонстрирующее незначительные аномалии, подтверждает вывод о несегнетоэлектрической природе фазовых переходов в  $(\text{NH}_4)_2\text{TaF}_7$ , сделанный на основе анализа оптических свойств.

#### 5. Теплоемкость

Подробные исследования теплоемкости  $C_p(T)$  кристалла  $(\text{NH}_4)_2\text{TaF}_7$  проведены в интервале температур 80–305 К с помощью адиабатического калориметра с тремя тепловыми экранами. Методика калориметрических экспериментов, выполненных в режимах дискретных и непрерывных нагревов, была аналогична описанной в [13]. Измерения проводились на образце массой 0.230 г, приготовленном в виде цилиндрической таблетки  $d = 8 \text{ mm}$ , спрессованной из порошка, полученного путем перетирания монокристаллов. Образец

помещался в алюминиевый контейнер с нагревателем. Для обеспечения надежного теплового контакта между образцом и контейнером использовалась вакуумная смазка „Рамзай“.

Соотношение теплоемкостей образца и фурнитуры (контейнер + смазка) составляло 0.45/0.55. Погрешность определения теплоемкости не превышала  $\pm 0.5\%$ .

На рис. 5, *a* показана температурная зависимость изобарной молярной теплоемкости, на которой наблюдаются аномалии в области температур, согласующейся с данными оптических и предварительных калориметрических экспериментов. Температуры фазовых переходов, определенные по максимумам теплоемкости, зафиксированным практически в равновесных условиях при небольших скоростях нагрева образца  $dT/d\tau = 3.5 \cdot 10^{-2} \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ , составили  $T_1 = 156.6 \pm 0.2 \text{ K}$ ,  $T_2 = 174.3 \pm 0.2 \text{ K}$ . Некоторое несоответствие величин  $T_1$  и  $T_2$ , определенных в калориметрических и оптических экспериментах, может быть объяснено разными способами приготовления исследуемых образцов. Как отмечалось выше, температуры переходов при измерении  $\Delta n_c(T)$  отличаются не только для кристаллов, полученных разными способами, но и для образцов, необработанных и подвергавшихся незначительной механической обработке. Как сказано выше, для измерения  $C_p(T)$  образцы были приготовлены путем прессования ( $p \approx 0.1 \text{ GPa}$ ) порошка, полученного перетиранием мелких монокристаллов  $(\text{NH}_4)_2\text{TaF}_7$ .

Для получения информации об интегральных теплофизических характеристиках фазовых переходов необходимо было разделить регулярный и аномальный вклады в полную теплоемкость кристалла. Решеточная теплоемкость  $C_L$  (рис. 5, *a*) определялась аппроксимацией экспериментальных данных вне области существования аномалий с использованием, во-первых, комбинации функций Дебая  $C_D(\Theta_D/T)$  и Эйнштейна  $C_E(\Theta_E/T)$ , и, во-вторых, полиномиальной функции. Отклонение экспериментальных точек от сглаженных кривых для обоих случаев было практически одинаковым. Варьирование температурных интервалов, включаемых в процедуру аппроксимации, показало, что наилучшие результаты соответствуют наличию избыточной теплоемкости  $\Delta C_p(T) = C_p - C_L$  в широкой области температур 133–270 К.

Близость температур аномалий теплоемкости не позволяет определить интегральные тепловые эффекты для каждого из фазовых переходов. Суммарное изменение энтальпии оказалось равным  $\Sigma \Delta H = \int \Delta C_p dT = 920 \pm 70 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Вклад от избыточной теплоемкости, существующей в очень широком интервале выше  $T_1$  (рис. 5, *b*), в величину  $\Sigma \Delta H$  достаточно велик и составляет  $\sim 40\%$ .

Следует обратить внимание, что в районе 245 К наблюдается незначительное нарушение регулярного спада избыточной теплоемкости (рис. 5, *b*). Как показано выше, при исследовании диэлектрических свойств в этой же области температур был обнаружен небольшой

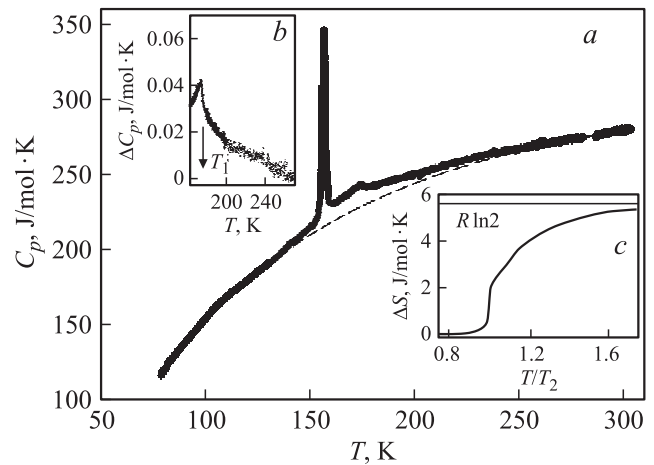


Рис. 5. Температурные зависимости молярной теплоемкости (*a*), аномальной теплоемкости в области  $T_1$  (*b*), энтропии, связанной с последовательностью структурных превращений (*c*). Штриховая линия — решеточная теплоемкость.

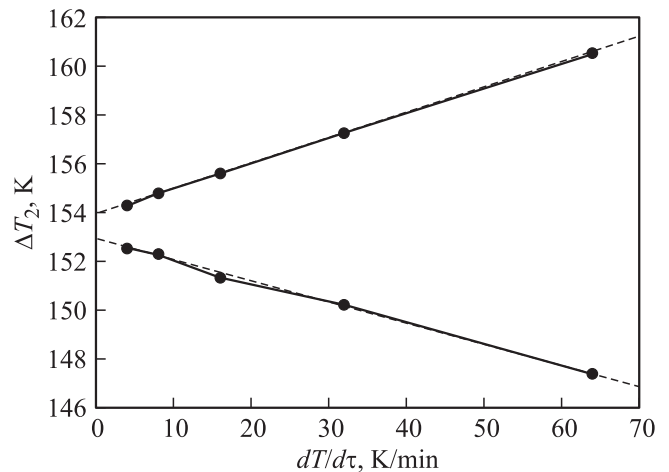


Рис. 6. Зависимость гистерезиса температуры  $T_2$  от скорости сканирования.

пик на зависимостях  $\varepsilon(T)$  и  $\text{tg } \delta(T)$  (рис. 4, *a, c*). В то же время аномального поведения двупреломления в фазе  $G_1$  не наблюдалось.

Температурная зависимость аномальной энтропии  $\Delta S(T)$  представлена на рис. 5, *c*. В соответствии с первым родом фазового перехода резкое изменение  $\Delta S$  при  $T_2$  было интерпретировано, как скачок энтропии  $\delta S_2 = 1.6 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$ . Величина полного изменения энтропии, связанного с последовательностью фазовых переходов, составила  $\Sigma \Delta S = \int (\Delta C_p/T) dT = 5.8 \pm 0.4 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$ .

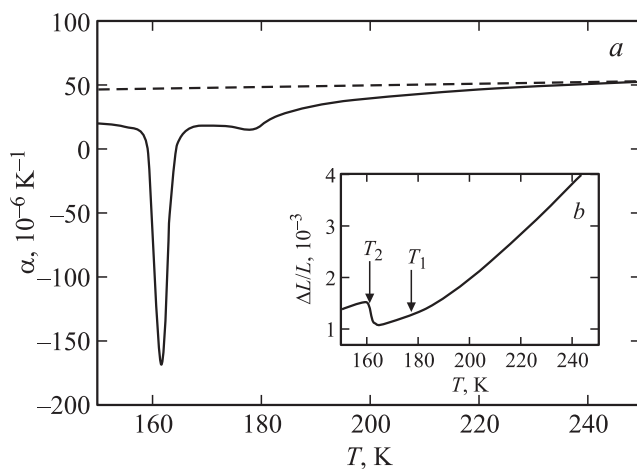
В области фазового перехода первого рода гистерезисные явления подробно изучены методами ДСМ и адиабатического калориметра. С этой целью в первом случае были определены величины температуры перехода в режимах нагрева ( $T_2'$ ) и охлаждения ( $T_2''$ ) со скоростями сканирования, варьировавшимися в широком интервале значений:  $dT/d\tau = (4-64) \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ . Из рис. 6 видна

существенная зависимость температуры перехода от скорости нагрева и охлаждения. Экстраполяция температур  $T_2'$  и  $T_2''$  к  $dT/d\tau = 0$  позволила определить величину гистерезиса  $\delta T_2 \approx 1$  К, соответствующую переходу в квазиравновесных условиях. В экспериментах на адиабатическом калориметре, где скорости сканирования не превышали  $dT/d\tau = 3.5 \cdot 10^{-2}$  К  $\cdot$  мин $^{-1}$ , величина гистерезиса  $\delta T_2 \approx 0.5$  К оказалась практически такой же, как и при измерениях дупреломления в режиме термостатирования.

## 6. Тепловое расширение

Тепловое расширение  $(\text{NH}_4)_2\text{TaF}_7$  исследовалось на дилатометре DIL-402С фирмы NETZSCH в температурном диапазоне 90–320 К в динамическом режиме со скоростями изменения температуры от 2 до 4 К/мин. Измерения проводились в потоке гелия. Калибровка и учет расширения измерительной системы выполнены с использованием эталонов из корунда. Для дилатометрических экспериментов использовался образец, на котором проводились калориметрические исследования. Наблюдалось удовлетворительное согласие результатов, полученных в нескольких сериях измерений.

Температурные зависимости линейной деформации  $\Delta L/L_0$  и коэффициента линейного теплового расширения  $\alpha$ , измеренные в режиме нагрева, показаны на рис. 7. Температуры минимумов коэффициента расширения, принятые за температуры фазовых переходов  $T_1 = 157 \pm 1$  К,  $T_2 = 173.8 \pm 1$  К, вполне удовлетворительно согласуются с температурами, определенными в калориметрических измерениях. Видно, что  $\alpha$  характеризуется аномальным поведением в широкой области температур, как и теплоемкость (рис. 5). Для уточнения интервала существования аномального коэффициента теплового расширения  $\Delta\alpha$  была использована связь между регулярными составляющими теплового расши-



**Рис. 7.** Температурные зависимости коэффициента линейного теплового расширения (а) и линейной деформации (б). Штриховая линия — решеточный вклад.

рения и теплоемкости в рамках закона соответственных состояний [14]. В тетрагональной фазе  $P4/nmm$  от 270 К до 305 К соотношение между обеими величинами удовлетворительно описывается уравнением  $\alpha_L(T) = K \cdot C_L(T)$  при  $K = 5.85 \cdot 10^{-5}$  mol  $\cdot$  J $^{-1}$ . С использованием температур Дебая и Эйнштейна, определенных при анализе решеточной теплоемкости, было восстановлено поведение решеточного вклада в  $\alpha(T)$ . Это позволило установить, что ниже  $T_2$   $\Delta\alpha$  существует в более широком интервале температур по сравнению с  $\Delta C_p$ , а именно вплоть до 100 К.

Интерпретируя изменение коэффициента теплового расширения  $\delta\alpha = -2.9 \cdot 10^{-5}$  K $^{-1}$  при  $T_1$ , как скачок, связанный с переходом второго рода, можно сопоставить его со скачком теплоемкости  $(\delta C_p)_{T=T_1} = 15$  J  $\cdot$  (mol  $\cdot$  K) $^{-1}$  в рамках уравнения Эренфеста [14]. Для оценки восприимчивости керамического образца  $(\text{NH}_4)_2\text{TaF}_7$  к гидростатическому давлению мы приняли следующую связь между объемным и линейным коэффициентами расширения  $\beta = 3\alpha$ . В этом случае величина барического коэффициента оказалась равна  $dT_1/dp = V \cdot T_1(\delta\alpha/\delta C_p) \approx -110$  К  $\cdot$  GPa $^{-1}$ .

Из рис. 6, б видно, что линейная деформация и соответственно объемная  $\Delta V/V_0 = 3\Delta L/L_0$  растут с увеличением температуры, за исключением области фазового перехода при  $T_2$ , где наблюдается резкое уменьшение объема. В соответствии с уравнением Клапейрона–Клаузиуса  $dT_2/dp = (\delta V_2/V_0)/\delta S_2$  [14] отрицательный скачок объема  $\delta V_2/V_0 = -1.7 \cdot 10^{-3}$  свидетельствует о понижении температуры фазового перехода при  $T_2$  с ростом гидростатического давления. Расчет величины  $dT_2/dp = -113$  К  $\cdot$  GPa $^{-1}$  показывает, что восприимчивость к давлению температур обоих фазовых переходов в  $(\text{NH}_4)_2\text{TaF}_7$  практически одинаковая.

Значительные величины барических коэффициентов позволяют, с нашей точки зрения, объяснить различие температур фазовых переходов, отмечавшееся выше. Образцы, использованные в разных экспериментах, в большей или меньшей мере подвергались внешнему механическому воздействию, связанному с операциями шлифовки, полировки, растирания, прессования, что безусловно приводило к возникновению в них разной степени напряженности. Более того, даже в образцах, полученных разными способами и не подвергавшихся механической обработке, величины  $T_2$  оказывались различными.

## 7. Заключение

В результате замещения атомарного катиона на молекулярный симметрия исходной структуры аммонийного фторида  $(\text{NH}_4)_2\text{TaF}_7$  с семикоординированным анионным полиэдром осталась тетрагональной ( $P4/nmm$ ,  $Z = 2$ ) с параметрами ячейки, близкими к параметрам родственного  $\text{Rb}_2\text{TaF}_7$  [7]. При этом температура  $T_1$ , характеризующая устойчивость фазы  $P4/nmm$ , повысилась на  $\sim 30$  К. Оба соединения при охлаждении

испытывают переход в ромбическую фазу. Однако калориметрические, дилатометрические, диэлектрические и оптические исследования свидетельствуют об ее существовании в  $(\text{NH}_4)_2\text{TaF}_7$  в узкой области температур ( $T_1 - T_2 \approx 20$  К) в отличие от  $\text{Rb}_2\text{TaF}_7$ . Ниже  $T_2$  аммонийный кристалл опять становится оптически одноосным, испытывая фазовый переход первого рода в тетрагональную фазу. В соответствии с характером оптического двойничкования и поведения диэлектрических свойств структурные искажения имеют сегнетоэластическую природу, которая, скорее всего, определяет установленную в работе значительную восприимчивость аммонийного танталата к гидростатическому давлению.

Полное изменение энтропии, связанное с последовательностью фазовых переходов в  $(\text{NH}_4)_2\text{TaF}_7$ , оказалось достаточно большим  $\Sigma\Delta S \approx R \ln 2$ . Так как промежуточная ромбическая фаза существует в весьма узком интервале температур, разделить вклады в  $\Sigma\Delta S$  от каждого из двух переходов не удастся. В то же время аномальная энтропия наблюдается в очень широком диапазоне температур, особенно в исходной тетрагональной фазе ( $\sim (T_1 + 90$  К). Такое поведение  $\Delta S$  характерно для кристаллических систем, в которых в значительной мере развиты корреляционные эффекты за счет отсутствия ярко выраженных дальнедействующих сил. Отсутствие подробных данных о структурах всех фаз не позволяет проанализировать возможные модели искажения кристаллической ячейки в совокупности с энтропийными параметрами переходов.

В соответствии с данными о структуре родственных фторидов  $\text{Rb}_2\text{TaF}_7$  и  $\text{K}_2\text{TaF}_7$  семикординированные полиэдры  $[\text{TaF}_7]^{2-}$ , представляющие собой моношапочные тригональные призмы, разупорядочены по двум ориентациям за счет поворотов вокруг локальной оси четвертого порядка [4,7]. Полное упорядочение полиэдров в этих фторидах в результате фазового перехода могло бы сопровождаться изменением энтропии  $R \ln 2$ , соответствующим величине  $\Sigma\Delta S$  в  $(\text{NH}_4)_2\text{TaF}_7$ . Однако сведения о фазовом переходе есть только для  $\text{Rb}_2\text{TaF}_7$  [7], но данные об энтропии отсутствуют.

Безусловно, замещение  $\text{Rb} \rightarrow (\text{NH}_4)$  могло привести к другому характеру разупорядочения структурных элементов, в том числе одновалентного катиона—аммонийного тетраэдра, о чем свидетельствует, в частности, изменение типа ячейки ромбической фазы с базоцентрированной на примитивную и появление второго фазового перехода. Из вышеизложенного следует, что для понимания механизма структурных искажений во фторидах  $\text{A}_2\text{TaF}_7$  несомненный интерес представляют подробные исследования кристаллической структуры всех фаз  $(\text{NH}_4)_2\text{TaF}_7$  и теплофизических свойств  $\text{Rb}_2\text{TaF}_7$ .

## Список литературы

- [1] К.С. Александров, Б.В. Безносиков. Перовскитоподобные кристаллы. Наука, Новосибирск (1997). 216 с.
- [2] К.С. Александров, Б.В. Безносиков. Перовскиты. Настоящее и будущее. Изд-во СО РАН, Новосибирск (2004). 231 с.
- [3] I.N. Flerov, M.V. Gorev, K.S. Aleksandrov, A. Tressaud, J. Grannec, M. Couzi. Mater. Sci. Eng. R **24**, 81 (1998).
- [4] E.C. Reynhardt, J.C. Pratt, A. Watton, H.E. Petch. J. Phys. C **14**, 4701 (1981).
- [5] H.J. Hurst, J.C. Taylor. Acta Cryst. B **26**, 417 (1970).
- [6] T. Buni, M. Tramsek, E. Goresnik, B. Zemva. Solid State Sci. **9**, 88 (2007).
- [7] N.M. Laptash, A.A. Udovenko, T.B. Emelina. J. Fluorine Chem. **132**, 1152 (2011).
- [8] С.В. Мисюль, С.В. Мельникова, А.Ф. Бовина, Н.М. Лапташ. ФТТ **50**, 10, 1871 (2008).
- [9] M.C. Marnagac. Ann. Chim. Phys. **9**, 249 (1866).
- [10] И.Н. Флёргов, М.В. Горев, С.В. Мельникова, С.В. Мисюль, В.Н. Воронов, К.С. Александров, А. Трессо, Ж.-П. Шаминнад, Ж. Граннек, Л. Рабардель, Х. Гэнгар. ФТТ **34**, 11, 3493 (1992).
- [11] И.Н. Флёргов, 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).
- [12] A. Guyomar, G. Sebald, B. Guihard, L. Seveurat. J. Phys. D **39**, 4491 (2006).
- [13] В.С. Бондарев, А.В. Карташев, А.Г. Козлов, И.Я. Макиевский, И.Н. Флёргов, М.В. Горев. Автоматизация калориметрических установок. Препринт № 829Ф. ИФ СО РАН, Красноярск (2005). 40 с.
- [14] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Статистическая физика. Наука, М. (1964). 568 с.