

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. Мельникова¹, Н.М. Лапташ²

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

² 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 MO_2F_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 Mo и 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 $\delta T_1 \approx 6-12 \text{ K}$ ($Cmct \leftrightarrow P\bar{1}$) происходит полное упорядочение O и 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 $\delta T_1 \approx 0.6 \text{ K}$ ($Cmct \leftrightarrow Pnma$) установлено частичное упорядочение лигандов и полное упорядочение аммонийных групп с образованием водородных связей типа $\text{N}-\text{H}\cdots\text{F}(0)$ [3]. В $\text{Rb}_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ ($Cmct$, $Z = 4$, $a = 5.972 \text{ \AA}$, $b = 14.273 \text{ \AA}$, $c = 7.084 \text{ \AA}$) при комнатной температуре существует частичное разупорядочение F и 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 ($Cmct \leftrightarrow P\bar{1}$) 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 ($Cmct \leftrightarrow Pnma$).

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 ± 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° .

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-

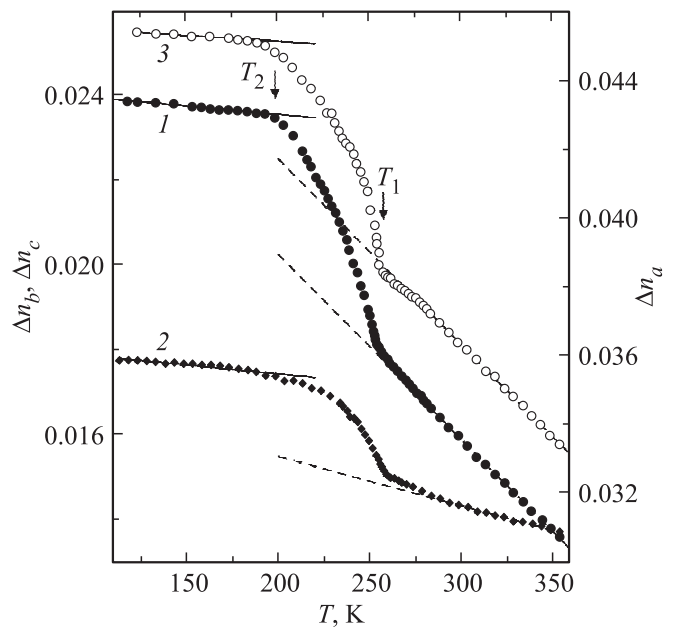


Рис. 2. Температурные зависимости двупреломления в $\text{Rb}_2\text{MoO}_2\text{F}_4$. 1 — $\Delta n_a(T)$, 2 — $\Delta n_b(T)$, 3 — $\Delta n_c(T)$.

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 Δn_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-

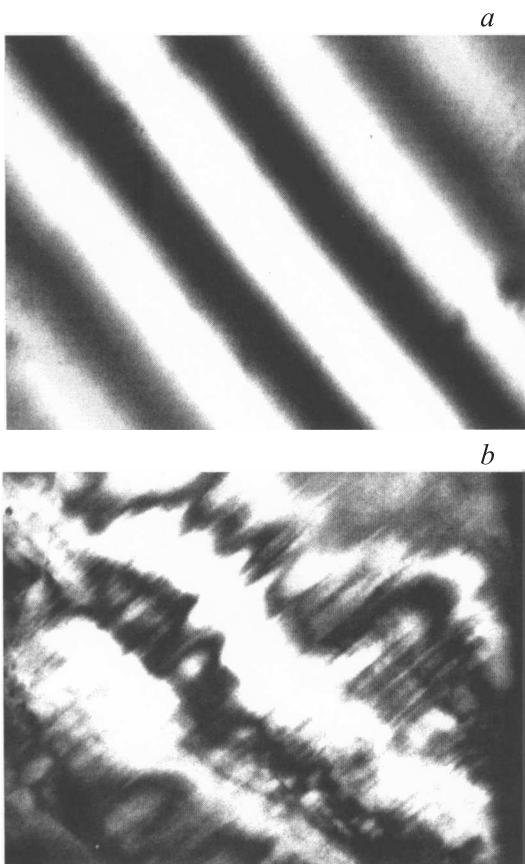


Рис. 1. Визуализация полосчатых двойников в пластинках (010) и (001) кристалла $\text{Rb}_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ с помощью компенсатора Берка. *a* — четкие компенсационные полосы при $T = 260$ К, *b* — размытие полос при $T = 250$ К.

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 Δn_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 ($T-x$)-

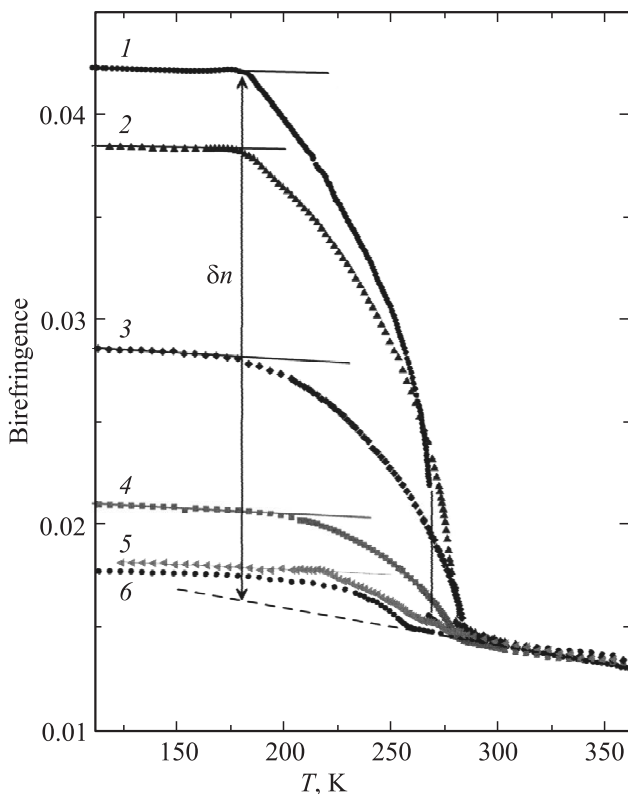


Рис. 3. Температурное поведение двупреломления $\Delta n_b(T)$ в кристаллах $(\text{NH}_4)_{2-x}\text{Rb}_x\text{MoO}_2\text{F}_4$. x : 1 — 0, 2 — 0.52, 3 — 1.01, 4 — 1.5, 5 — 1.76, 6 — 2.

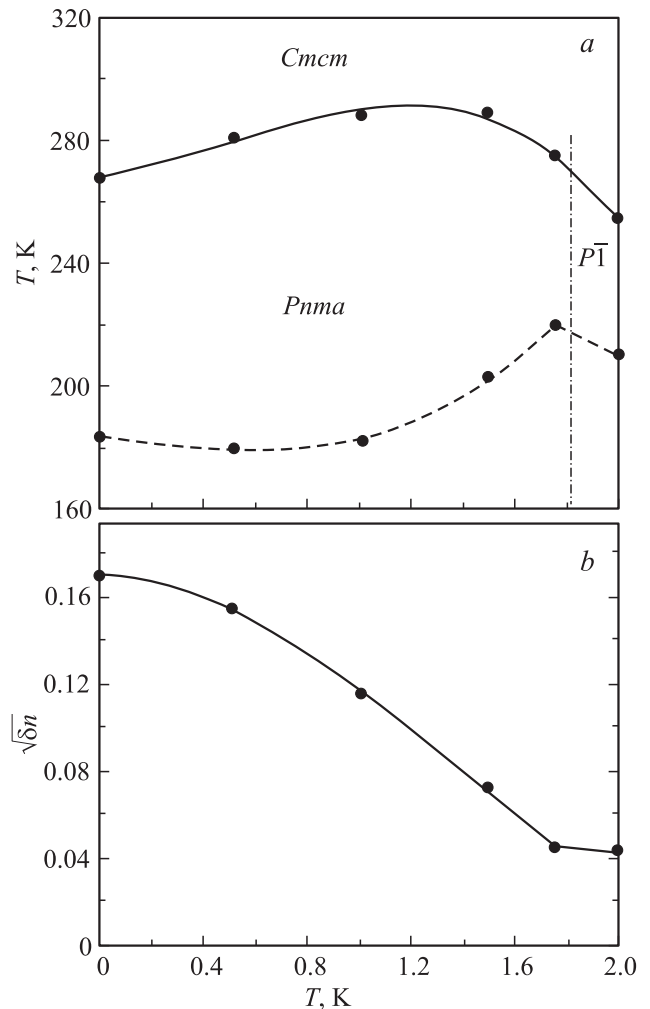


Рис. 4. Фазовая ($T-x$)-диаграмма твердых растворов $(\text{NH}_4)_{2-x}\text{Rb}_x\text{MoO}_2\text{F}_4$ (a) и зависимость $\sqrt{\delta n(x)} \propto \eta(x)$ вблизи температуры T_2 (b).

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

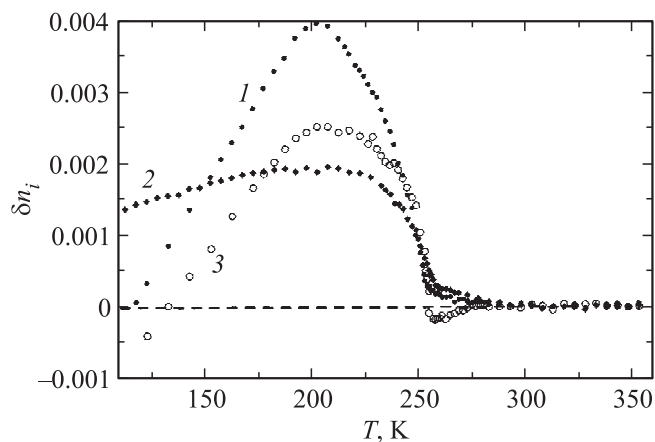


Рис. 5. Температурные зависимости anomальной части двупреломления в $\text{Rb}_2\text{MoO}_2\text{F}_4$. 1 — $\Delta n_a(T)$, 2 — $\Delta n_b(T)$, 3 — $\Delta n_c(T)$.

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 (Δn_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).