

Теплофизические исследования фазовых переходов в кристалле $(\text{NH}_4)_3\text{NbOF}_6$

© В.Д. Фокина, И.Н. Флёров, М.В. Горев, Е.В. Богданов, А.Ф. Бовина, Н.М. Лапташ*

Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук, 660036 Красноярск, Россия

* Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, 690022 Владивосток, Россия

E-mail: fokina@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 12 декабря 2006 г.)

Проведены подробные исследования теплофизических свойств оксифторида $(\text{NH}_4)_3\text{NbOF}_6$ в широких интервалах температур и давлений. При атмосферном давлении установлено существование последовательности из четырех структурных фазовых переходов со следующими изменениями энтропии: $\Delta S_1 = R \ln 2.7$, $\Delta S_2 = R \ln 38.3$, $\Delta S_3 = 0.08R$ и $\Delta S_4 = 0.17R$. Под влиянием внешнего гидростатического давления интервал существования исходной кубической фазы сужается. На T - p -диаграмме обнаружена тройная точка, при давлении выше 0.07 GPa переход между тетрагональной и моноклинной фазами происходит через искаженную фазу высокого давления.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 06-02-16102), Красноярского краевого фонда науки (грант 16G098) и гранта президента РФ для поддержки ведущих научных школ РФ (НШ-4137.2006.2).

PACS: 61.50.Ks, 65.40.Ba, 65.40.Gr

1. Введение

Оксифторидные соединения с шестикоординированным анионом и общей формулой $A_2A'MO_xF_{6-x}$ ($x = 1, 2, 3$) в исходной высокотемпературной фазе характеризуются кубической эльпасолитоподобной структурой $Fm\bar{3}m$ ($z = 4$), образованной квазиоктаэдрическими анионами $A'O_xF_{6-x}$ и MO_xF_{6-x} [1]. Выполненные в последние годы исследования физических свойств оксифторидов с $x = 1$ и 3 позволили установить в них наличие структурных фазовых переходов сегнетоэластической и сегнетоэлектрической природы [2–4]. Механизм структурных искажений обсуждался на основе анализа энтропии фазовых превращений и структурных характеристик (распределения электронной плотности, тепловых параметров атомов) [5,6].

На примере исследования структуры кристаллов $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$ [7] и $(\text{NH}_4)_3\text{Ti}(\text{O}_2)\text{F}_5$ [8,9] было показано, что и в соединениях с семикоординированным анионом возможно сохранение кубической симметрии $Fm\bar{3}m$ кристаллической решетки в целом за счет статистического разупорядочения анионов. При этом анион может представлять собой как пентагональную бипирамиду [7,8], так и квазиоктаэдр [9], в вершине которого находится пара близкорасположенных лигандов, которые обязательно должны быть разупорядочены, занимая позицию 96*k* или 96*j*.

В результате теплофизических исследований [6] установлено, что наличие среди лигандов „кислородной гантели“ в $(\text{NH}_4)_3\text{Ti}(\text{O}_2)\text{F}_5$ приводит к значительному уменьшению энтропии фазового перехода из кубической фазы по сравнению с $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$, что однозначно свидетельствует о меньшей степени ее разупорядочения.

Что касается других оксифторидов с семикоординированным анионом, то в [10–12] структура соединений K_3NbOF_6 и $(\text{NH}_4)_3\text{NbOF}_6$ была также интерпретирована как кубическая $Fm\bar{3}m$. Сведений об устойчивости ниобатов к воздействию внешних параметров, таких как температура и давление, до настоящего времени не было.

С целью исследования возможности потери стабильности кубической структуры, содержащей семикоординированный полиэдр (OF_6), в настоящей работе изучены термодинамические свойства и некоторые структурные параметры соединения $(\text{NH}_4)_3\text{NbOF}_6$.

2. Синтез образцов и поисковые исследования

Образцы соединения $(\text{NH}_4)_3\text{NbOF}_6$ были получены в результате медленного упаривания на воздухе раствора пентоксида ниобия в концентрированной HF с добавлением большого избытка (не менее 200%) концентрированного раствора (40%) NH_4F . В результате были получены небольшие монокристаллы октаэдрической формы с ребром октаэдра около 500 μm .

При помощи рентгеновского порошкового дифрактометра было установлено, что полученное соединение при комнатной температуре обладает кубической структурой. Параметр элементарной ячейки $a_0 = 9.326 \text{ \AA}$ оказался близким к приведенному в [11] ($a_0 = 9.31 \text{ \AA}$).

Первичные поисковые исследования теплоемкости $(\text{NH}_4)_3\text{NbOF}_6$ с целью обнаружения фазовых переходов были выполнены на дифференциальном сканирующем микрокалориметре ДСМ-2М в интервале температур

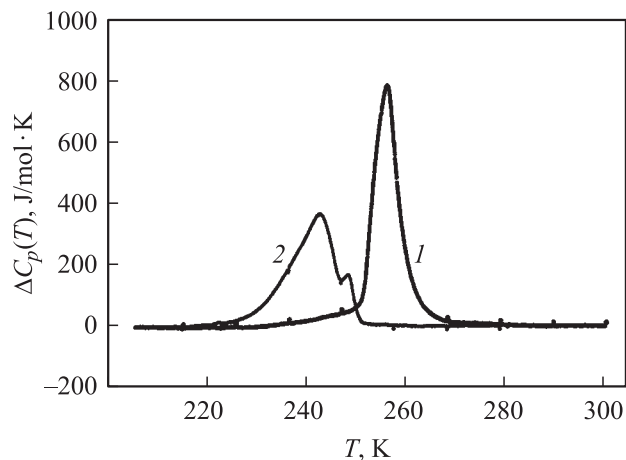


Рис. 1. Температурная зависимость избыточной теплоемкости соединения $(\text{NH}_4)_3\text{NbOF}_6$, полученная методом ДСМ в режимах нагрева (1) и охлаждения (2).

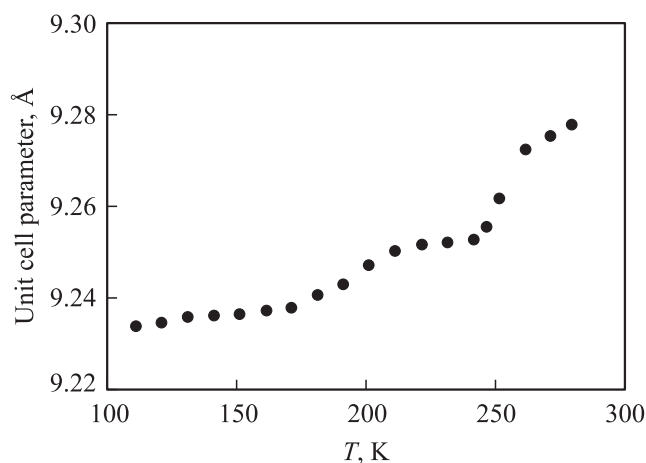


Рис. 2. Температурная зависимость параметра элементарной ячейки $(\text{NH}_4)_3\text{NbOF}_6$.

110–340 К в режимах нагрева и охлаждения со скоростью 8 К/мин. Масса образца составляла 0.14 г.

При измерениях в режиме нагрева обнаружено anomalous поведение теплоемкости (рис. 1) в виде пика с температурой максимума $T_1 = 258.6 \pm 1$ К. При охлаждении эта аномалия расщепляется на две с температурами $T_1 = 251 \pm 1$ К и $T_2 = 245.8 \pm 1$ К. Воспроизводимость результатов при неоднократном термоциклировании позволила нам предположить, что исследуемое соединение претерпевает последовательность из двух фазовых переходов. Тот факт, что в режиме нагрева не наблюдается второй аномалии теплоемкости, может объясняться различием гистерезисов температур переходов. Наличие температурного гистерезиса свидетельствует в пользу того, что исследуемый оксифторид испытывает фазовые переходы первого рода.

По результатам измерений были определены интегральные характеристики переходов: избыточная энтальпия $\sigma \Delta H = 5600 \pm 400$ J/mol, изменение энтропии

$\Sigma \Delta S = 22.0 \pm 1.4$ J/mol · К. Так как разделить вклады от разных переходов не удалось, приводим только суммарные величины для двух последовательных переходов. Тем не менее обнаруженная большая величина изменения энтропии, безусловно, является следствием неких процессов упорядочения при структурных искажениях.

Существование последовательности двух структурных фазовых переходов в узкой области температуры вблизи 260 К было подтверждено оптическим методом. При поляризационно-оптических исследованиях было установлено, что переходы сопровождаются двойникованием кристалла и следующим изменением симметрии: кубическая ↔ тетрагональная ↔ моноклиная.

Структурные исследования выполнены на порошковом рентгеновском дифрактометре ДРОН-2. Заметных отличий рентгенограмм кубической и искаженной фаз не обнаружено. Фазовые переходы фиксировались только при исследовании температурной зависимости параметра элементарной ячейки (рис. 2), на которой наблюдалось его аномально быстрое уменьшение от 261 до 242 К. Обнаружено также дальнейшее ступенчатое уменьшение $a(T)$, размытое в интервале температур 180–210 К. Однако при ДСМ-исследованиях в этой области температур никаких особенностей поведения теплоемкости в пределах чувствительности метода обнаружено не было.

3. Теплоемкость и фазовая $T-p$ -диаграмма

Для уточнения термодинамических параметров фазовых переходов в $(\text{NH}_4)_3\text{NbOF}_6$ были выполнены подробные исследования теплоемкости этого соединения методом адиабатического калориметра, обладающего большей чувствительностью к малым тепловым эффектам по сравнению с ДСМ. Образец массой 0.49 г герметично упаковывался в индиевый контейнер в атмосфере гелия. Измерения проводились методами дискретных ($\Delta T = 2.5\text{--}4.0$ К) и непрерывных ($dT/dt = 0.14$ К/мин) нагревов. Измерение температуры осуществлялось платиновым термометром сопротивления.

На рис. 3 приведены результаты измерения теплоемкости $(\text{NH}_4)_3\text{NbOF}_6$ в широком интервале температур. Относительно большой разброс экспериментальных точек обусловлен малым вкладом теплоемкости образца в суммарную теплоемкость исследуемой системы образец-фурнитура. Тем не менее видно, что помимо обнаруженных при ДСМ-исследованиях аномалий теплоемкости наблюдаются две дополнительные аномалии $C_p(T)$ в низкотемпературной области (рис. 3, а). Так как скорость изменения температуры в экспериментах на адиабатическом калориметре была значительно меньше, чем при ДСМ-исследованиях, расщепление аномалий теплоемкости в узкой области температур, соответствующих последовательности двух фазовых переходов, наблюдалось даже в режиме повышения температуры (рис. 3, б). Уточнение температуры фазовых переходов

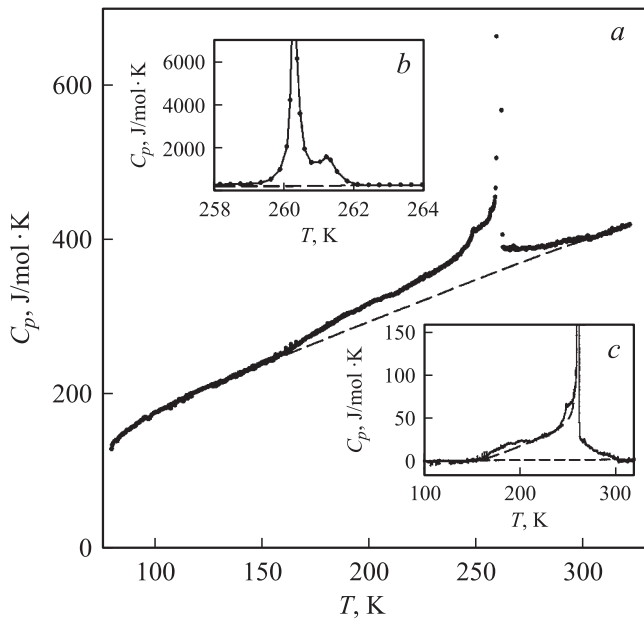


Рис. 3. Молярная теплоемкость соединения $(\text{NH}_4)_3\text{NbOF}_6$ в широком температурном интервале (*a*), в окрестности фазовых переходов при T_1 и T_2 (*b*) и избыточная теплоемкость (*c*), полученные методом адиабатического калориметра.

составили $T_1 = 261.09 \pm 0.03$ К, $T_2 = 260.08 \pm 0.03$ К, $T_3 = 248.6 \pm 0.5$ К, $T_4 = 188 \pm 1$ К. Сопоставление этих данных с результатами исследования зависимости $a(T)$ позволяет заключить, что значительное изменение параметра ячейки в интервале температур 261–242 К (рис. 2) связано с последовательностью фазовых переходов при T_1 , T_2 и T_3 . Аномалия теплоемкости при T_4 лежит в области температур, в которой обнаружено аномальное поведение параметра ячейки $a(T)$.

Штриховой линией на рис. 3, *a* показана решеточная теплоемкость, которая определялась полиномиальной аппроксимацией экспериментальных данных $C_p(T)$, вне области аномального поведения. Избыточная теплоемкость $\Delta C_p(T)$ была получена путем вычитания регулярного вклада из полной теплоемкости, и ее температурная зависимость представлена на рис. 3, *c*. Видно, что $\Delta C_p(T)$ существует в достаточно широкой области температур: $\sim (160\text{--}300)$ К.

Изменения энтальпии при фазовых переходах определялись интегрированием функции $\Delta C_p(T)$. Суммарная энтальпия, связанная с последовательностью четырех фазовых переходов, составила $\Sigma \Delta H_i = 10170 \pm 500$ Дж/моль и оказалась значительно больше, чем определенная в результате измерений методом ДСМ. Для определения изменений энтальпии, связанных отдельно с переходами при T_3 и T_4 , мы использовали тот же подход, что и в работе [13]: избыточная теплоемкость ниже T_2 , за исключением областей двух переходов, аппроксимировалась полиномиальной функцией (штриховая линия на рис. 3, *c*). Величины изменений энтальпии составили $\Delta H_3 = 160 \pm 25$ Дж/моль и $\Delta H_4 = 260 \pm 40$ Дж/моль.

На данном этапе нам не удалось разделить вклады в избыточную энтальпию от переходов при T_1 и T_2 . Однако из рис. 3, *b* видно, что основной вклад обусловлен фазовым превращением при T_2 .

Область температур вблизи T_1 и T_2 исследовалась методом квазистатических термограмм в режимах нагрева и охлаждения со скоростью $|dT/dt| = 0.03$ К/мин. Из рис. 4 видно, что оба структурных превращения сопровождаются поглощением (выделением) скрытой теплоты, о чем свидетельствует очень близкое к нулю значение производной dT/dt в точках фазовых переходов в течение некоторого времени. Этот факт, а также обнаружение гистерезиса температур переходов, составившего соответственно $\delta T_1 = 0.65$ К и $\delta T_2 = 1.10$ К (рис. 4), подтверждают, что оба перехода являются превращениями первого рода. По результатам исследований были определены величины скрытой теплоты для обоих переходов. Так как мощность, выделяемая на нагревателе системы образец–фурнитура во время эксперимента, являлась постоянной, величина скрытой теплоты, поглощаемой образцом в процессе перехода, определяется произведением этой мощности на время ее поглощения в изобарно-изотермическом процессе. В исследованном нами кристалле, как и во всех реальных образцах, вследствие их несовершенства неизбежно присутствует размытие скрытой теплоты в некотором интервале температур. Для определения времени ее поглощения выполнена экстраполяция линейных участков термограммы к соответствующим температурам переходов (штриховые линии на рис. 4). Полученные таким образом значения составили $\delta H_1 = 780 \pm 80$ Дж/моль и $\delta H_2 = 3300 \pm 160$ Дж/моль.

Влияние гидростатического давления на температуры и последовательность фазовых переходов в $(\text{NH}_4)_3\text{NbOF}_6$ исследовалось методом дифференциального термического анализа (ДТА) под давлением. Методика эксперимента была аналогична описанной в [4]. При атмосферном давлении были зарегистрированы две аномалии ДТА-сигнала, соответствующие фазовым переходам при $T_1 = 261 \pm 1$ К и $T_2 = 260 \pm 1$ К. Аномалии

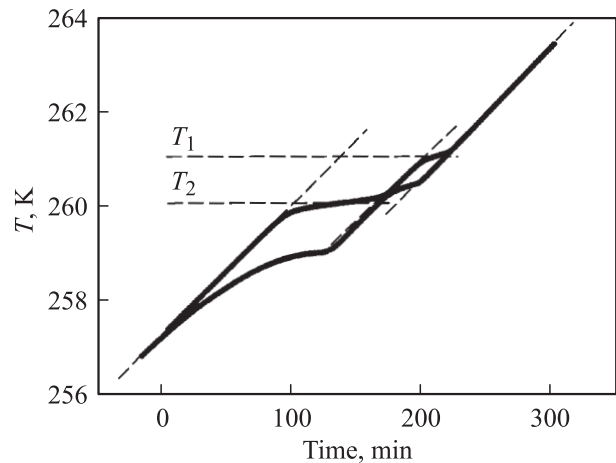


Рис. 4. Термограмма оксифторида $(\text{NH}_4)_3\text{NbOF}_6$.

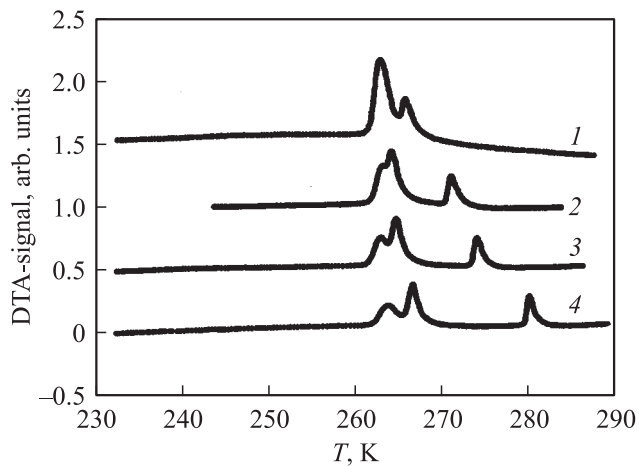


Рис. 5. Температурная зависимость ДТА-сигнала при давлениях 0.06 (1), 0.18 (2), 0.26 (3) и 0.32 GPa (4).

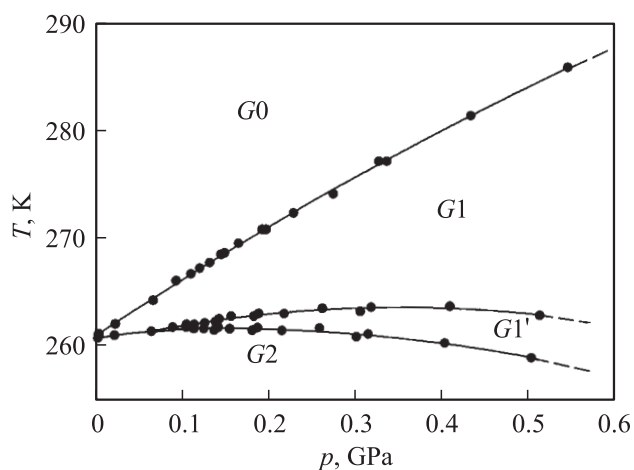


Рис. 6. Фазовая $T-p$ -диаграмма $(\text{NH}_4)_3\text{NbOF}_6$.

при T_3 и T_4 не наблюдались, по-видимому, в силу меньшей чувствительности этого метода по сравнению с адиабатическим калориметром.

При повышении давления температура перехода из кубической фазы быстро растет, а аномалия в области T_2 расщепляется на две (рис. 5), что соответствует тройной точке на фазовой диаграмме (рис. 6). Параметры тройной точки оказались равны $p_{\text{tr}} = 0.07 \pm 0.01$ GPa и $T_{\text{tr}} = 261.5 \pm 2$ K. Таким образом, установлено, что при давлениях выше p_{tr} в исследуемом соединении реализуется индуцированная давлением промежуточная искаженная фаза ($G1'$), т.е. переход между тетрагональной ($G1$) и моноклинной ($G2$) фазами может осуществляться поэтапно. Все фазовые границы оказались нелинейными и описывались следующими уравнениями: $T_{G0-G1} = 261 + 54p - 15p^2$, $T_{G1-G2} = 260.7 + 16p - 77p^2$, $T_{G1-G1'} = 260.3 + 19p - 27p^2$, $T_{G1'-G2} = 261.3 + 6p - 20p^2$. Надежность полученных данных подтверждается воспроизводимостью положения фазовых границ на $T-p$ -диаграмме в режимах роста и понижения давления.

4. Обсуждение

Одной из необходимых характеристик при обсуждении механизмом фазовых переходов является величина изменения энтропии при переходах, которая определялась путем интегрирования по температуре функции $\Delta C_p(T)/T$. Значения энтропии, соответствующие структурным искажениям при T_3 и T_4 , составили соответственно $\Delta S_3 = 0.7 \pm 0.1$ J/mol·K и $\Delta S_4 = 1.4 \pm 0.2$ J/mol·K. Такие небольшие величины являются признаками переходов типа смещения, т.е. при этих температурах не происходит каких-либо процессов упорядочения в структуре.

Так как даже при исследованиях методом адиабатического калориметра нам не удалось разделить аномалии, связанные с фазовыми переходами при T_1 и T_2 , для определения энтропий этих структурных искажений мы воспользовались данными, полученными в результате исследований методом ДТА под давлением. При повышении давления температура первого фазового перехода растет быстрее, и поэтому при давлениях выше 0.3 GPa аномалии теплоемкости, соответствующие разным фазовым переходам, уже полностью разделяются. Учитывая, что величина ДТА-сигнала пропорциональна теплоемкости исследуемого соединения, мы смогли, используя результаты эксперимента на адиабатическом калориметре, рассчитать изменения энтропии при T_1 и T_2 , которые оказались равны $\Delta S_1 = 8.5 \pm 0.9$ J/mol·K ($R \ln 2.7$) и $\Delta S_2 = 30.3 \pm 3.0$ J/mol·K ($R \ln 38.3$). Последняя величина может быть представлена как сумма энтропий последовательных переходов, обнаруженных под давлением: $\Delta S_{G1 \rightarrow G1'} + \Delta S_{G1' \rightarrow G2} \approx R(\ln 3.3 + \ln 11.1)$. Таким образом, очевидно, что максимальный вклад в энтропию структурного искажения кубической решетки до моноклинной обусловлен потерями элементов симметрии, соответствующих тетрагональной ячейке.

Как уже отмечалось выше, кубическая фаза кристалла $(\text{NH}_4)_3\text{NbOF}_6$ принадлежит пространственной группе $Fm\bar{3}m$, поэтому представляет интерес сравнение полученных в настоящей работе энтропий фазовых переходов с данными исследования оксифторидов с эльпасолитной структурой как с шести-, так и с семикоординированными анионами. Единственный фазовый переход в $(\text{NH}_4)_3\text{Ti}(\text{O}_2)\text{F}_5$ характеризовался величиной энтропии, близкой к $R \ln 3$ [6], и рассматривался как связанный с процессами поворота квазиоктаэдров на небольшие углы (смещения лигандов F(O)), в результате которых происходило упорядочение тетраэдров в межоктаэдрических полостях (позиция 8c), разупорядоченных в фазе $Fm\bar{3}m$ по трем положениям.

Однако такой большой величины как ΔS_2 для $(\text{NH}_4)_3\text{NbOF}_6$ в оксифторидах до сих пор не наблюдалось. Максимальная величина установлена при исследовании под давлением фазовых переходов из фазы $Fm\bar{3}m$ в $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5 - \Sigma \Delta S_i = R \ln 24$ [4]. Обнаружение в оптических экспериментах тетрагональной фазы между температурами T_1 и T_2 в $(\text{NH}_4)_3\text{NbOF}_6$ не исключает вероятности, что кубическая структура этого

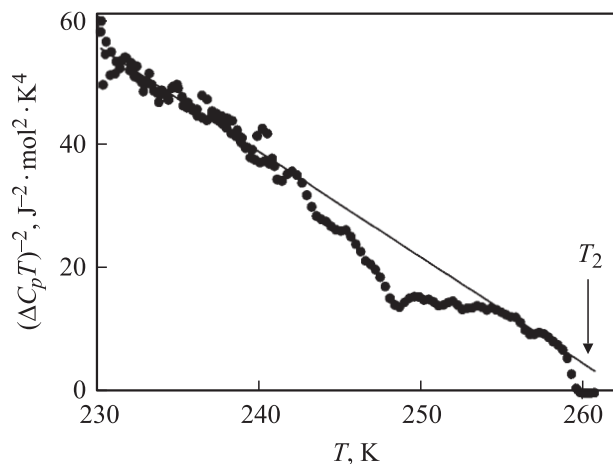


Рис. 7. Температурная зависимость обратного квадрата избыточной теплоемкости соединения $(\text{NH}_4)_3\text{NbOF}_6$ ниже T_2 .

кристалла также относится к $Fm\bar{3}m$. Тогда, ориентируясь на анализ возможных вариантов разупорядочения такой структуры, дающей максимальную величину энтропии $R \ln 432$ [5], можно предполагать, что в энтропию ΔS_2 $(\text{NH}_4)_3\text{NbOF}_6$ дают существенный вклад тетраэдрические ионные группы, занимающие как позиции $8c$, так и $4b$.

В результате калориметрических исследований было показано, что оба перехода являются превращениями первого рода. Степень близости переходов к трикритической точке можно оценить по величине отношения скачка энтропии в точке перехода к полному ее изменению $\delta S_i/\Delta S_i$. Эти значения оказались близкими для переходов при T_1 и T_2 и составили соответственно 0.35 и 0.42.

Достаточно малые величины температурных гистерезисов и отношений энтропий свидетельствуют о том, что оба фазовых перехода оказались близкими к трикритической точке. Представляет интерес оценить возможность описания теплоемкости исследуемого соединения с точки зрения термодинамической теории Ландау. Поведение теплоемкости удалось проанализировать только относительно температуры T_2 . Как видно из рис. 7, температурная зависимость обратного квадрата избыточной теплоемкости $(\Delta C_p/T)^{-2}$ в соответствии с (1) в [13] подчиняется линейному закону значительно ниже T_2 . Исключением является лишь область температур 243–255 К, связанная с аномальным поведением теплоемкости вблизи T_3 . Тот факт, что избыточная теплоемкость ниже T_2 и T_3 описывается единым уравнением, подтверждает ее принадлежность к фазовому переходу при T_2 и справедливость использованного нами выше подхода к определению величины ΔH_3 .

Используя данные, приведенные на рис. 7, можно определить степень близости фазового перехода к трикритической точке по величине $N = \pm \sqrt{B^2/3A_T C T_C} = -0.21$, где $T_C = T_0 - B^2/(4A_T C)$ — температура Кюри [5].

5. Заключение

В результате проведенных в данной работе подробных исследований тепловых свойств кристалла $(\text{NH}_4)_3\text{NbOF}_6$ установлено, что это соединение, обладающее при комнатной температуре кубической симметрией, при охлаждении испытывает четыре последовательных фазовых перехода, значительно отличающихся величинами соответствующих энтропий. Аномально большой вклад в энтропию результирующего структурного искажения обусловлен фазовым переходом из тетрагональной фазы как при атмосферном давлении, так и при давлениях больше p_{tr} . Этот факт в совокупности с отсутствием различий дифрактограмм кубической и искаженных фаз свидетельствует, скорее всего, о значительной роли тетраэдрических аммонийных ионных групп в механизме структурного искажения. Гидростатическое давление приводит к расширению температурных интервалов стабильности тетрагональной и индуцированной давлением фаз.

Авторы выражают благодарность С.В. Мельниковой за предоставленные результаты оптических исследований.

Список литературы

- [1] G. Von. Pausewang, W. Rüdorff. Z. Anorg. Allgem. Chem. **364**, 69 (1969).
- [2] J. Ravez, G. Peraudeau, H. Arend, S.C. Abrahams, P. Hagenmüller. Ferroelectrics **26**, 767 (1980).
- [3] M. Fouad, J.P. Chaminade, J. Ravez, P. Hagenmüller. Revue de Chimie minerale **24**, 1 (1987).
- [4] И.Н. Флёргов, М.В. Горев, В.Д. Фокина, А.Ф. Бовина, Н.М. Лапташ. ФТТ **46**, 888 (2004).
- [5] И.Н. Флёргов, М.В. Горев, В.Д. Фокина, А.В. Бовина, М.С. Молокеев, Ю.В. Бойко, В.Н. Воронов, А.Г. Кочарова. ФТТ **48**, 99 (2006).
- [6] И.Н. Флёргов, М.В. Горев, В.Д. Фокина, М.С. Молокеев, А.Д. Васильев, А.Ф. Бовина, Н.М. Лапташ. ФТТ **48**, 1473 (2006).
- [7] H.J. Hurst, J.C. Taylor. Acta Cryst. **26**, 417 (1970).
- [8] R. Stomberg, I.-B. Svensson. Acta Chem. Scand. A **31**, 635 (1977).
- [9] W. Massa, G. Pausewang. Mat. Res. Bull. **13**, 361 (1978).
- [10] M.V. Williams, J.L. Hoard. J. Am. Chem. Soc. **64**, 1139 (1942).
- [11] A.E. Baker, H.M. Naendler. Inorg. Chem. **1**, 127 (1962).
- [12] Ю.Е. Горбунова, В.И. Пахомов, В.Г. Кузнецов, Е.С. Ковалева. В сб.: Тез. III Всесоюз. симп. по химии неорганических фторидов. Одесса (1972). С. 60.
- [13] И.Н. Флёргов, В.Д. Фокина, М.В. Горев, А.Д. Васильев, А.Ф. Бовина, М.С. Молокеев, А.Г. Кочарова, Н.М. Лапташ. ФТТ **48**, 711 (2006).