

# Теплоемкость, фазовая $T$ – $p$ -диаграмма и структура $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$

© В.Д. Фокина<sup>\*,\*\*</sup>, И.Н. Флёров<sup>\*,\*\*</sup>, М.С. Молокеев<sup>\*</sup>, Е.И. Погорельцев<sup>\*\*</sup>, Е.В. Богданов<sup>\*</sup>,  
А.С. Крылов<sup>\*</sup>, А.Ф. Бовина<sup>\*</sup>, В.Н. Воронов<sup>\*</sup>, Н.М. Лапаш<sup>\*\*\*</sup>

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

\*\* Сибирский федеральный университет,  
660074 Красноярск, Россия

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

E-mail: fokina@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 24 марта 2008 г.)

Методом твердофазной реакции синтезирован эльпасолит  $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$  (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ,  $Z = 4$ ). Исследованы температурные изменения теплоемкости, параметров элементарной ячейки, структуры, диэлектрической проницаемости, восприимчивости к внешнему давлению и спектров КР. Обнаружен фазовый переход несегнетоэлектрической природы при  $T_0 = 215$  К, сопровождающийся тетрагональным искажением элементарной ячейки (пр. гр.  $I4/m$ ,  $Z = 10$ ) и аномально большим для перовскитоподобных оксифторидов с атомарными катионами изменением энтропии ( $\Delta S_0 \approx R \ln 8$ ). Особенности механизма структурного искажения обсуждаются совместно с полученными ранее экспериментальными данными для криолита  $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$  и эльпасолита  $\text{Rb}_2\text{KGaF}_6$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 06-02-16102).

PACS: 61.50.Ks, 65.40.Ba, 65.40.gd, 78.30.Hv, 81.30.Dz

## 1. Введение

Интерес к кристаллам с квазиоктаэдрическими анионами, содержащими смешанные лиганды, в частности атомы кислорода и фтора, обусловлен многими причинами. Во-первых, оксифториды, будучи по химической устойчивости ближе к оксидам, обладают физическими свойствами, присущими как оксидам, так и фторидам. Во-вторых, благодаря возможности многообразного комбинирования содержания лигандов в анионе удается создавать самые разнообразные структурные типы фторкислородных соединений. В-третьих, некубическая симметрия шестикоординированного аниона открывает широкие возможности по созданию изначально нецентросимметричных материалов, а с другой стороны, благодаря статистическому разупорядочению лигандов позволяет реализовать кристаллические структуры с кубической симметрией, претерпевающие фазовые переходы различной физической природы.

В 80-х годах XX века довольно активно исследовались оксифториды с перовскитоподобной кубической структурой типа эльпасолита-криолита (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ,  $Z = 4$ ), образованной октаэдрами  $\text{MO}_3\text{F}_3$  ( $M = \text{W}, \text{Mo}$ ), для которых возможны два варианта локальной симметрии: ромбическая  $C_{2v}$  в случае *cis*-конфигурации лигандов и тригональная  $C_{3v}$  для *fac*-конфигурации [1,2]. Было обнаружено, что во многих кристаллах с общей химической формулой  $\text{A}_2\text{A}'\text{MO}_3\text{F}_3$  ( $\text{A}, \text{A}' = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ), так же как и в родственных оксидах, могут быть реализованы сегнетоэлектрическое и сегнетоэластическое состояние. Температура потери устойчивости кубической фазы в оксифторидов варьировалась в широких пределах в

зависимости от комбинации одновалентных катионов. А в случае значительного различия размеров катионов  $\text{A}$  и  $\text{A}'$ , например для сочетания  $\text{Cs}_2\text{K}$ , фаза  $Fm\bar{3}m$  остается стабильной вплоть до 10 К [3].

Фторкислородные соединения с другим типом квазиоктаэдра, в частности  $\text{TiOF}_5$ , исследованы в значительно меньшей мере. Результаты кристаллохимического и структурного анализов, посвященных исследованию возможности и условий существования оксифторидов  $\text{A}_2\text{A}'\text{MO}_x\text{F}_{6-x}$  ( $x = 1, 2, 3$ ), свидетельствовали о том, что при комнатной температуре эльпасолиты  $\text{A}_2\text{A}'\text{TiOF}_5$  ( $\text{A}, \text{A}' = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) обладают кубической структурой, а криолиты  $\text{A}_3\text{TiOF}_5$  — псевдотетрагональной [4]. В соответствии с данными исследования титансодержащих оксифторидов методом инфракрасной спектроскопии анион  $\text{TiOF}_5$  обладает тетрагональной симметрией  $C_{4v}$  [5].

Позднее [6] было обнаружено, что низкосимметричная структура титановых криолитов ( $\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) при нагревании трансформируется в кубическую (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) в результате одного или двух структурных превращений. Установив с помощью поляризационно-оптических наблюдений сегнетоэластическое состояние  $\text{A}_3\text{TiOF}_5$  в искаженных фазах, авторы высказали также предположение, что переход из кубической фазы в этих соединениях сопровождается возникновением спонтанной поляризации, как это наблюдалось в оксифторидах  $\text{A}_2\text{A}'\text{MO}_3\text{F}_3$  [1]. С другой стороны, при исследовании кристалла  $\text{Na}_3\text{TiOF}_5$  в [7] установлено, что это соединение претерпевает фазовый переход сегнетоэластической природы  $Fm\bar{3}m \leftrightarrow P2_1/n$ . Необходимо заметить, что авторы [6,7] ограничились

констатацией наблюдения соответствующих фазовых переходов; никаких сведений о термодинамических параметрах, кроме температур структурных превращений, в работах не сообщалось. Таким образом, степень изученности фторкислородных соединений  $A_2A'TiOF_5$  оставалась до недавнего времени абсолютно недостаточной, и не были получены ответы на многие вопросы, в частности 1) о типе и механизме структурных искажений в криолитах  $A_3TiOF_5$ ; 2) о возможности реализации фазовых переходов в кристаллах  $A_2A'TiOF_5$  со структурой эльпасолита, об их природе и механизме; 3) о характере тепловых движений атомов и, таким образом, о степени разупорядоченности кубической и искаженных фаз.

В последние годы, с одной стороны, возродился на новом уровне интерес к изучению оксифторидов с атомарными катионами [8–10], а с другой — появились работы, посвященные изучению устойчивости кубической фазы оксифторидов, содержащих в структуре несферический катион аммония [11–15]. В первом случае (цикл работ [8–10]) удалось однозначно решить вопрос о симметрии сегнетоэлектрической сегнетоэластической фазы в ряде кристаллов  $A_3MoO_3F_3$  ( $A = Na, K, Tl$ ), которая оказалась триклинной. В цикле работ [11–15] показано, что замещение сферических атомарных катионов  $A$  тетраэдрическим катионом аммония одновременно в двух неэквивалентных кристаллографических позициях —  $8c$  и  $4b$  (а в некоторых случаях и только в  $8c$ ) приводит к следующим эффектам. Во-первых, значительно понижается температура устойчивости фазы  $Fm\bar{3}m$ , и фазовые переходы в основном происходят при температурах ниже комнатной [11–13,15]. Во-вторых, по крайней мере в соединениях с вольфрамом искаженные фазы являются сегнетоэластическими (пр. гр.  $P2_1/n$ ) [3,14]. В-третьих, возможно значительное разупорядочение структуры  $Fm\bar{3}m$  как в эльпасолитах-криолитах  $A_2A'MO_3F_3$ , так и в криолитах  $A_3TiOF_5$ . В-четвертых, в соответствии с данными калориметрических исследований [15], позволивших определить энтропии фазовых переходов ( $\sim R \ln 8$ ), наблюдаемых при атмосферном давлении, степень разупорядочения структур, образованных октаэдрическими анионами  $WO_3F_3^{3-}$  и  $TiOF_5^{3-}$ , оказалось одинаковой. В то же время при исследованиях методом ДТА под давлением обнаружена фаза высокого давления на диаграмме температура–давление кристалла  $(NH_4)_3TiOF_5$  и установлено, что изменение энтропии, связанное с последовательными фазовыми переходами под давлением в эту искаженную фазу, значительно больше ( $\sim R \ln 24$ ).

Для получения ответов на некоторые из приведенных выше вопросов, относящихся к оксифторидам, содержащим в структуре анион  $TiOF_5^{3-}$ , в настоящей работе исследованы теплоемкость, структура кубической и искаженной фаз, параметры элементарной ячейки, диэлектрическая проницаемость, фазовая диаграмма температура–давление и спектры КР эльпасолита  $Rb_2KTiOF_5$ .

## 2. Синтез и характеристика образцов, поисковые исследования

Синтез соединения  $Rb_2KTiOF_5$  проводился методом твердофазной реакции двумя способами. Исходными реактивами, взятыми в стехиометрической пропорции, служили: в первом случае —  $RbF$ ,  $K_2TiF_6$  и  $TiO_2$ , во втором —  $Rb_2CO_3$ ,  $KF$  и  $(NH_4)_3TiOF_5$ . При обоих способах синтеза вещество в виде мелкодисперсного порошка получалось путем спекания при температуре  $600^\circ C$ , затем проплавлялось в вертикальной градиентной печи в платиновой пробирке при  $960^\circ C$  в атмосфере аргона и закристаллизовывалось со скоростью  $\sim 0.9$  mm/h.

Характеризация полученных в результате синтеза двумя способами мелкокristаллических порошков проводилась методом порошкового рентгеновского дифрактометра ДРОН-2. Установлено, что при комнатной температуре соединение характеризуется кубической эльпасолитной структурой с пр. гр.  $Fm\bar{3}m$  ( $Z = 4$ ). Спектры комбинационного рассеяния света и инфракрасные спектры были идентичны для обоих образцов.

На первом этапе с целью обнаружения фазовых переходов проводились исследования теплоемкости  $Rb_2KTiOF_5$  методом дифференциального сканирующего калориметра ДСМ-2М. Измерения осуществлялись в температурном интервале  $130$ – $280$  K в режимах нагрева и охлаждения со скоростью  $8$  K/min и выполнялись на нескольких образцах как из одной и той же кристаллизации, так и приготовленных разными способами. Массы образцов варьировались в пределах  $0.10$ – $0.25$  g. На рис. 1 представлены типичные результаты ДСМ-исследований  $Rb_2KTiOF_5$  в виде температурной зависимости избыточной теплоемкости, которая была получена путем вычитания регулярного вклада из полной измеренной в эксперименте теплоемкости. Обнаружена одна аномалия теплоемкости  $Rb_2KTiOF_5$  в виде острого пика при температуре  $T_0 = 214 \pm 1$  K. Наличие значительного температурного гистерезиса

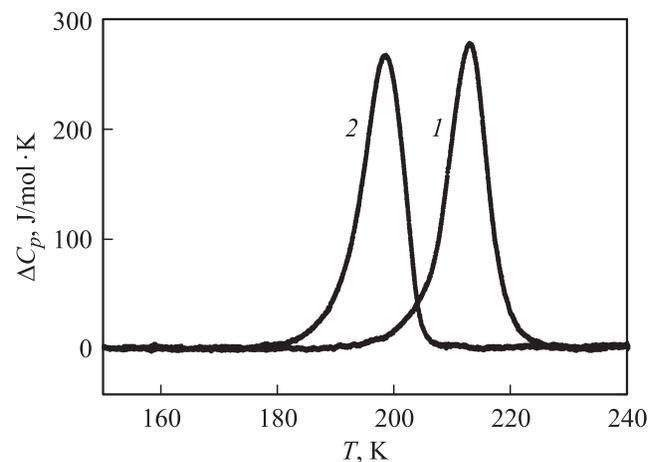


Рис. 1. Температурная зависимость избыточной теплоемкости  $Rb_2KTiOF_5$ , полученная методом ДСМ в режимах нагрева (1) и охлаждения (2).

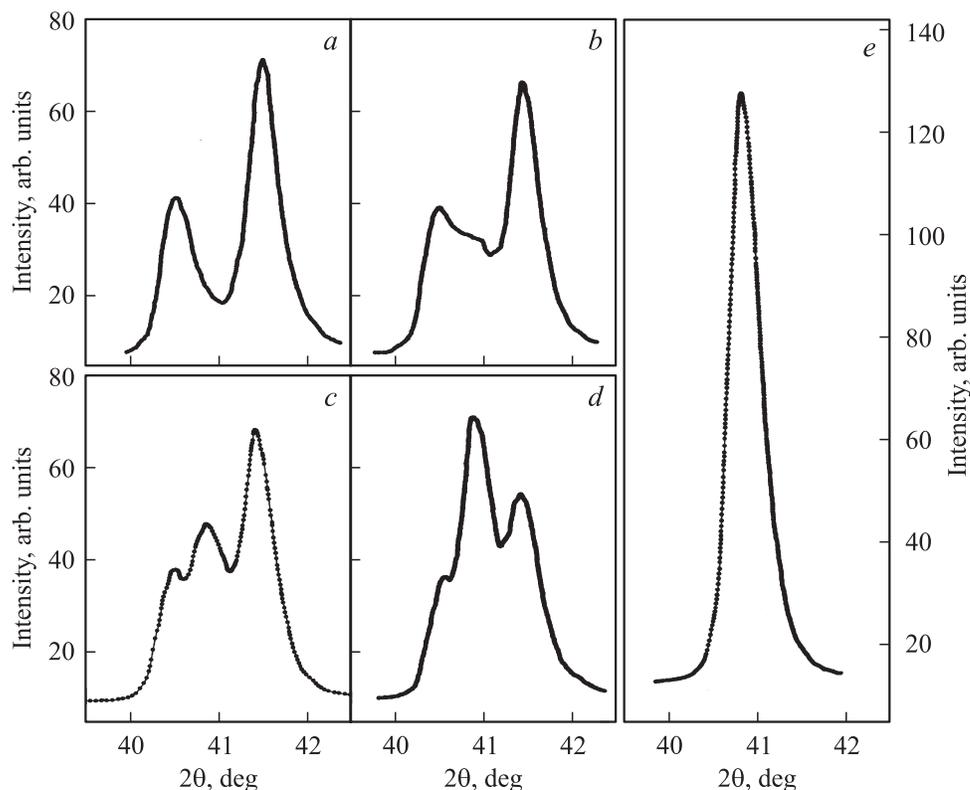


Рис. 2. Трансформация рефлекса (400) при температурах 193 (a), 208 (b), 213 (c), 218 (d), 293 К (e).

( $\delta T_0 \approx 15$  К) явно свидетельствует о первом роде наблюдаемого структурного превращения. Величина энтальпии перехода, определенная интегрированием функции  $\Delta C_p(T)$  в интервале температур 190–225 К, составила  $\Delta H_0 = 2300 \pm 400$  J/mol.

Существование структурного фазового перехода в  $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$  было подтверждено при исследовании порошков на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2 при комнатной температуре и при  $T < T_0$ . На рентгенограммах искаженной фазы наблюдались уширения и расщепления рефлексов ( $h00$ ) и ( $hk0$ ). Трансформация рефлекса (400) в зависимости от температуры представлена на рис. 2: в области температур  $\sim (T_0 - 15$  К) он расщеплен на три рефлекса, из которых при более низких температурах остаются только два.

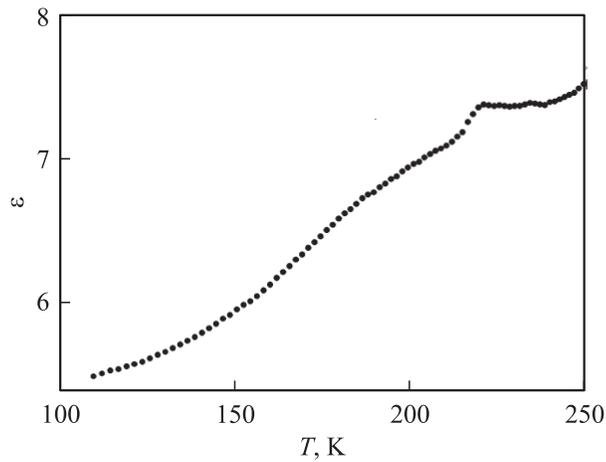
На первый взгляд наблюдаемое явление можно объяснить наличием двух фазовых переходов (например, в ромбическую, а затем в тетрагональную фазу). Однако следует обратить внимание на то, что положение пика, соответствующего рефлексу (400) кубической фазы, не меняется в интервале его существования при  $T < T_0$ . В то же время бросается в глаза ярко выраженное перераспределение интенсивностей, в результате которого ниже  $\sim 205$  К остаются только два рефлекса. На основе этих наблюдений возможна и другая интерпретация трансформации рефлекса (400). В области температур  $\sim (T_0 - 12$  К) в  $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$  сосуществуют кубическая и искаженная (возможно, тетрагональная) кристалли-

ческие модификации, а отмеченное перераспределение интенсивностей соответствует перераспределению количества вещества в разных фазах. При этом отсутствует кинетика перехода — при выдержке образца в течение 4 h при температуре, соответствующей двухфазному состоянию, рентгенограмма соединения не изменялась.

Поведение параметров кристаллической ячейки с температурой будет рассмотрено далее после уточнения структуры искаженной фазы.

### 3. Диэлектрические измерения

Как указывалось выше, фазовые переходы в криолитах  $\text{A}_3\text{TiOF}_5$  ( $A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) ранее были отнесены к сегнетоэлектрическим [6]. В то же время при исследовании оксифторидов с анионом  $\text{MO}_3\text{F}_3^-$  было показано, что сегнетоэлектрическая природа переходов свойственна как случаю  $A = A'$ , так и  $A \neq A'$  [16]. Нельзя было исключить ту же природу структурного превращения и в эльпасолите  $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$ , и поэтому были предприняты исследования температурной зависимости его диэлектрической проницаемости. Так как монокристаллические образцы отсутствовали, измерения выполнены на керамических образцах в виде цилиндрических таблеток диаметром 8.04 mm и высотой 2.27 mm, приготовленных с использованием традиционной технологии, заключающейся в прессовании и последующем их обжиге при



**Рис. 3.** Температурная зависимость диэлектрической проницаемости  $Rb_2KTiOF_5$ .

температуре  $650^\circ\text{C}$ . Медные электроды наносились на образец путем вакуумного напыления.

Измерения  $\varepsilon(T)$  проведены с помощью измерителя иммитанса E7-20 на частоте 1 kHz в интервале температур 110–260 K в режиме нагрева со скоростью  $\sim 1$  K/min. Результаты измерения представлены на рис. 3. Диэлектрическая проницаемость медленно нарастает от 5.5 до 7.0 в интервале 110–205 K, при дальнейшем росте температуры скорость нарастания несколько увеличивается. При  $T = 215$ –217 K, т. е. в области температуры фазового перехода  $T_0$ , определенной в калориметрических и рентгеновских экспериментах, наблюдается подобие размытого скачка. Выше этой температуры величина  $\varepsilon$  остается практически постоянной до 235 K, а затем возрастает с ростом температуры.

#### 4. Теплоемкость и восприимчивость к гидростатическому давлению

Детальные исследования теплоемкости  $Rb_2KTiOF_5$  в интервале 85–295 K выполнены методом адиабатического калориметра. Исследуемый образец в виде порошка массой 0.91 g упаковывался в медный контейнер, который в свою очередь герметично запаивался в атмосфере гелия в индиевую капсулу. Затем вся система помещалась в фурнитуру, представляющую собой алюминиевую фольгу с наклеенным на нее нагревателем из константанового провода. Для создания надежного теплового контакта между индиевой капсулой и фурнитурой использовалась вакуумная смазка в количестве 9 mg, теплоемкость которой была измерена в [17]. Измерения теплоемкости проводились в режимах дискретных и непрерывных нагревов соответственно с калориметрическим шагом  $\sim 2.5$  K и скоростью изменения температуры  $dT/dt = 0.16$ – $0.22$  K/min.

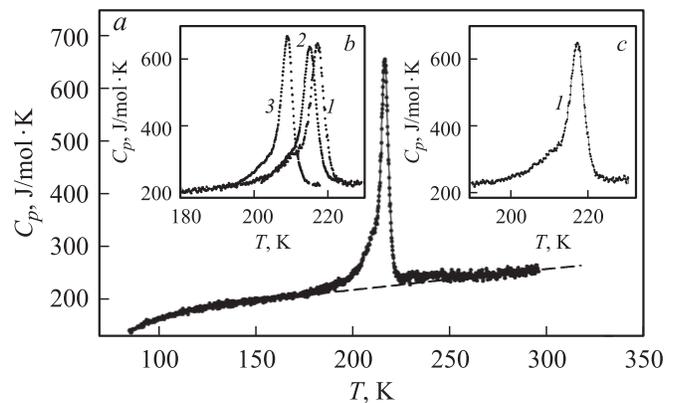
Температурная зависимость молярной теплоемкости  $Rb_2KTiOF_5$  представлена на рис. 4, *a*. На кривой  $C_p(T)$

присутствует одна ярко выраженная аномалия в виде асимметричного пика с максимумом при температуре  $T_0 = 217 \pm 0.5$  K, которую мы связываем с фазовым переходом. При  $T < T_0$  в районе 208–210 K также наблюдается небольшая аномалия в виде „плеча“ (рис. 4, *c*).

Результаты исследования непосредственных окрестностей фазового перехода методом квазистатических термограмм со средними скоростями нагрева и охлаждения  $|dT/dt| \approx 0.06$  K/min представлены на рис. 4, *b*. Вид аномалии теплоемкости и величина ее максимума практически не зависят от скорости нагрева образца, что хорошо видно из сравнения кривых 1 и 2 на рис. 4, *b*, полученных при скоростях нагрева, различающихся примерно в 3 раза. Однако температура перехода в серии термографических экспериментов оказалась ниже ( $T_0 = 215.0 \pm 0.5$  K), и именно ее будем в дальнейшем считать соответствующей наиболее равновесным условиям. При этом „плечо“ при  $T < T_0$  оказалось размытым в еще более широкой области температур. Уменьшение скорости изменения температуры более чем на два порядка по сравнению с экспериментами на ДСМ-2М привело к значительному уменьшению величины гистерезиса ( $\delta T_0 = 6.1$  K).

Следует обратить внимание на погрешность определения величины  $T_0$ , которая оказалась довольно значительной и практически не зависящей от скорости изменения температуры. Обусловлено это тем, что пик избыточной теплоемкости, по положению которого и определялась температура перехода, весьма размыт, т. е. с неярко выраженным максимумом. На термограммах в режимах нагрева и охлаждения это выразилось в отсутствии горизонтального (или с небольшим наклоном) участка, соответствующего поглощению и выделению скрытой теплоты. Это выглядит весьма странно при наличии отмеченного выше большого гистерезиса температуры перехода.

Для нахождения термодинамических функций, связанных с фазовым переходом, из общей теплоемкости  $Rb_2KTiOF_5$  был вычтен решеточный вклад, который



**Рис. 4.** Температурные зависимости молярной теплоемкости  $Rb_2KTiOF_5$ . *a* — в широкой области температур; *b, c* — вблизи  $T_0$ , получены в режимах нагрева со скоростью 0.16 (1) и 0.06 K/min (2) и охлаждения со скоростью 0.06 K/min (3).

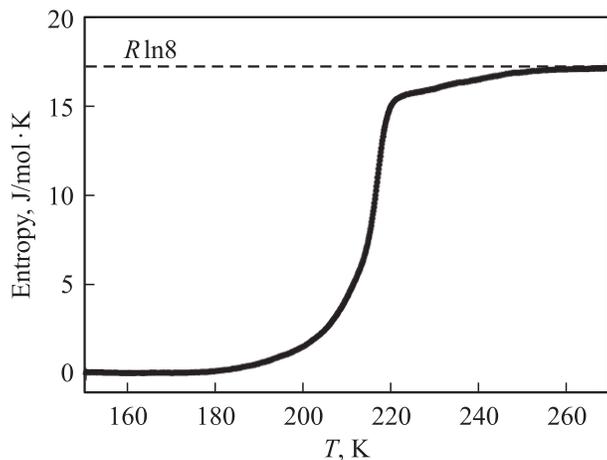


Рис. 5. Поведение энтропии при фазовом переходе в  $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$ .

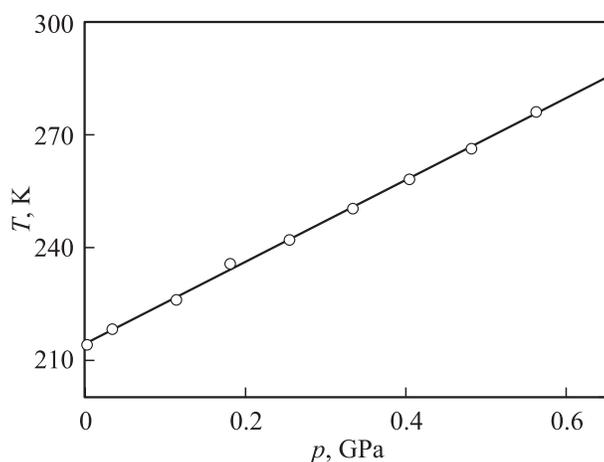


Рис. 6. Фазовая  $T$ - $p$ -диаграмма  $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$ .

определялся полиномиальной аппроксимацией экспериментальных данных вне области существования аномалии и показан штриховой линией на рис. 4, а. Избыточная теплоемкость  $\Delta C_p$  присутствует в значительно более широком интервале температур искаженной фазы ( $T_0 - T$ )  $\approx 50$  К (рис. 4, а), чем это следовало из измерений на ДСМ-2М, а выше  $T_0$  наблюдается вплоть до 260 К.

В связи в этом обстоятельстве величина энтальпии фазового перехода, определенная путем интегрирования функции  $\Delta C_p(T)$  в интервале температур 170–260 К и составившая  $\Delta H_0 = 3600 \pm 200$  Дж/моль, оказалась существенно больше найденной в экспериментах на дифференциальном сканирующем калориметре. Интегрирование функции  $(\Delta C_p/T)(T)$  позволило установить характер поведения энтропии (рис. 5), полное изменение которой составило  $\Delta S_0 = 17.0 \pm 0.9$  Дж/моль · К.

Исследование фазовой диаграммы температура–давление выполнено методом дифференциального термического анализа (ДТА) по методике, использован-

ной нами ранее при изучении ряда других оксифторидов [11–13,15]. Чувствительный ДТА-элемент в виде термопары германий–медь, на спаи которой прикреплялись образец и эталон, помещался в камеру высокого давления типа цилиндр–поршень, заполненную смесью пентана и трансформаторного масла. С помощью насосной станции и мультипликатора в камере создавалось и регулировалось давление в интервале 0–0.6 ГПа. Погрешность измерения температуры и давления составляли соответственно  $\pm 0.3$  К и  $\pm 10^{-3}$  ГПа. Эксперименты проводились в режимах повышения и уменьшения давления, что позволяло исследовать воспроизводимость получаемых результатов. Используемая нами методика допускает возможность проведения измерений зависимости  $T(p)$  только в режиме нагревания камеры высокого давления с образцом, поэтому температурные гистерезисные явления не исследовались.

Из фазовой  $T$ - $p$ -диаграммы, построенной по результатам измерений и показанной на рис. 6, следует, что рост давления способствует стабилизации искаженной фазы — температура фазового перехода растет. Граница раздела фаз описывается уравнением  $T_0 = 214.3 + 109.6p - 1.4p^2$ , т.е. в силу незначительной величины коэффициента при  $p^2$  представляет собой практически прямую линию и характеризуется очень большой величиной барического коэффициента  $dT_0/dp = 109.6$  К/ГПа.

## 5. Кристаллическая структура

При калориметрических исследованиях оксифторида  $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$  установлено, что фазовый переход в этом соединении сопровождается достаточно большим изменением энтропии ( $\Delta S = \ln 7.7$ ), безусловно характерным для превращений типа порядок–беспорядок. С целью исследования механизма структурного искажения были проведены детальные рентгеновские исследования исходной и искаженной фаз.

Рентгенограммы поликристаллического образца  $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$  при разных температурах были получены на монокристалльном дифрактометре SMART APEXII с двухкоординатным детектором ( $\text{MoK}_\alpha$ -излучение). Так как в использованной методике применяется двухкоординатный детектор и возможно вращение держателя с образцом, в эксперименте удалось избежать влияния текстуры и размерной неоднородности зерен порошка. Однако эта методика из-за большого диаметра коллиматора приводит в порошковом эксперименте к значительной полуширине пиков. В результате нам не удалось зафиксировать расщепление рефлекса (400) фазы  $Fm\bar{3}m$  на три, наблюдавшееся в экспериментах на дифрактометре ДРОН-2 в интервале  $T_0 - 15$  К (см. раздел 2). Сразу после перехода произошло только уширение этого рефлекса, и лишь значительно ниже  $T_0$  надежно зафиксировано разделение его на два пика. Подробности структурных исследований будут опубликованы в ближайшее время.

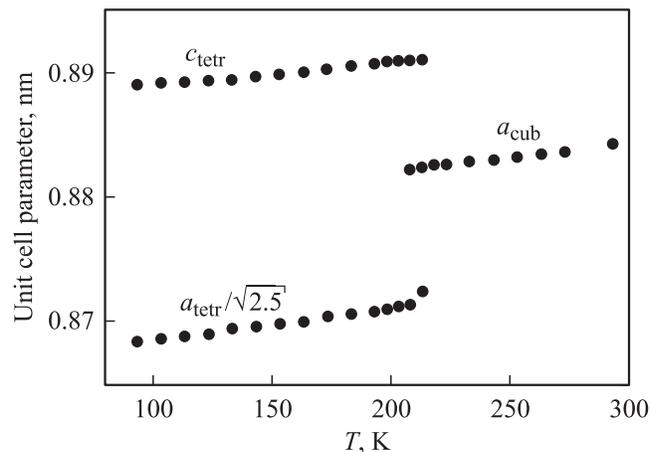
Полученные в эксперименте растровые картины интегрировались, и по стандартной методике определялись параметры ячейки и пространственные группы соединения в разных фазах. В соответствии с полученными в разделе 2 данными о симметрии исходной фазы (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ,  $Z = 4$ ) Rb<sub>2</sub>KTiOF<sub>5</sub> является изоструктурным эльпасолитам Rb<sub>2</sub>KCrF<sub>6</sub> и Rb<sub>2</sub>KGaF<sub>6</sub> [18], поэтому поиск структуры кубической фазы не проводился и для уточнения координат атомов исходной и искаженной фаз оксифторида в качестве начальных использовались данные для фторидов. Уточнение проводилось при помощи полнопрофильного метода минимизации разности производных, реализованного в программе DDM [19] и позволяющего корректно вычитать фон из экспериментальной рентгенограммы. Основные параметры сбора данных и уточнения структуры представлены в табл. 1. В результате фазового перехода произошло тетрагональное искажение (пр. гр.  $I4/m$ ,  $Z = 10$ ) со следующими соотношениями параметров:  $a_{\text{tetr}} = (3a_{\text{cub}} - b_{\text{cub}})/2$ ,  $b_{\text{tetr}} = (3b_{\text{cub}} + a_{\text{cub}})/2$ ,  $c_{\text{tetr}} = c_{\text{cub}}$ , сопровождающееся значительным увеличением объема ячейки.

Анализ кубической и низкотемпературной фаз показал, что при переходе происходит поворот всех октаэдров вокруг оси четвертого порядка на угол  $\sim 3^\circ$ . Часть октаэдров TiOF<sub>5</sub> в результате фазового перехода претерпела искажения, при этом все лиганды этих полиэдров удалось локализовать, и ни один из них не преобразуется элементами симметрии в другой. Однако из-за схожести функций атомного рассеяния для F и O идентифицировать среди шести лигандов атом кислорода не удалось. Оставшаяся часть полиэдров имеет форму почти правильных октаэдров, так как они находятся на осях симметрии четвертого порядка, и поэтому четыре позиции атомов, лежащих в плоскости, перпендикулярной этой оси, также различить не представилось возможным. Одним из важнейших следствий фазового перехода является значительное смещение катионов Rb ( $\sim 0.2 \text{ \AA}$ ).

**Таблица 1.** Параметры сбора данных и уточнения структуры соединения Rb<sub>2</sub>KTiOF<sub>5</sub> при  $T = 297$  и  $100 \text{ K}$

| Параметр                       | $T = 297 \text{ K}$ | $T = 100 \text{ K}$ |
|--------------------------------|---------------------|---------------------|
| Пространственная группа        | $Fm\bar{3}m$        | $I4/m$              |
| Число формульных единиц, $Z$   | 4                   | 10                  |
| $a$ , $\text{\AA}$             | 8.8675(6)           | 13.814(1)           |
| $c$ , $\text{\AA}$             |                     | 8.887(1)            |
| $V$ , $\text{\AA}^3$           | 697.27(9)           | 1695.8(4)           |
| Интервал углов $2\theta$ , deg | 5.733–53.77         | 5.733–40            |
| Число брэгговских рефлексов    | 114                 | 866                 |
| Число уточняемых параметров    | 6                   | 21                  |
| $R_{\text{DDM}}$ , %           | 4.02                | 4.69                |
| $R_{\text{wp}}$ , %            | 8.04                | 9.38                |
| $R_B$ , %                      | 3.90                | 4.72                |

Примечание.  $a, c$  — параметры элементарной ячейки,  $V$  — объем элементарной ячейки, факторы достоверности:  $R_{\text{DDM}}$  — фактор DDM [19],  $R_{\text{wp}}$  — весовой профильный,  $R_B$  — брэгговский.



**Рис. 7.** Температурная зависимость параметров элементарной ячейки Rb<sub>2</sub>KTiOF<sub>5</sub>.

Суммируя результаты комплексных рентгеновских исследований, описанных в разделах 2 и 5, можно представить зависимость параметров кубической и тетрагональной ячеек, связанных соотношениями  $a_{\text{tetr}} \approx a_{\text{cub}}\sqrt{2.5}$  и  $c_{\text{tetr}} \approx a_{\text{cub}}$ , в широкой области температур (рис. 7). Бросается в глаза резкое изменение параметров при температуре перехода, соответствующее превращению первого рода, и их слабо выраженное изменение при  $T < T_0$ .

## 6. Обсуждение результатов

Как отмечено выше, к началу настоящих исследований известны были лишь данные о влиянии катионного замещения на температуру фазовых переходов в титановых оксифторидах — криолитах с атомарными катионами. Однако из результатов исследований фтор-кислородных соединений с анионами другой локальной симметрии, например  $\text{MO}_3\text{F}_3^{3-}$ , следует, что в эльпасолитах кубическая фаза стабилизируется вплоть до комнатных температур. При этом сохраняется сегнетоэлектрическая природа структурных искажений [16]. Основываясь на этих сведениях, а также на данных [4], можно было ожидать подобного поведения и в титановых аналогах.

Однако не все экспериментальные факты, наблюдавшиеся в настоящей работе в ходе многосторонних исследований оксифторида Rb<sub>2</sub>KTiOF<sub>5</sub>, согласуются настолько логично, чтобы можно было сразу сделать однозначные выводы даже относительно количества фазовых переходов и их рода.

Наиболее надежными и уверенно трактуемыми можно считать данные, относящиеся к аномальному поведению при  $215 \text{ K}$  теплоемкости, параметров ячейки, диэлектрической проницаемости, ДТА-сигнала, которые позволяют заключить, что эльпасолит Rb<sub>2</sub>KTiOF<sub>5</sub> претерпевает структурный фазовый переход, причем, как и следовало ожидать, основываясь на данных [4], в области температуры ниже комнатной. Несмотря на отсутствие ярко

выраженной скрытой теплоты (скачка энтропии), переход можно, безусловно, считать превращением первого рода, сопровождающимся большими величинами гистерезиса  $\delta T_0$  и скачка параметров ячейки. В пользу этого заключения свидетельствует и незначительное ступенчатое изменение диэлектрической проницаемости при  $T_0$ , которое в соответствии с термодинамической теорией фазовых переходов [20] может быть интерпретировано как характерное для структурных превращений первого рода несегнетоэлектрической природы.

Располагая данными о зависимостях параметров решетки и о величине барического коэффициента для  $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$ , можно оценить скачок энтропии  $\delta S_0$  из уравнения Клапейрона–Клаузиуса  $dT_0/dp = (\delta v_0/v)/\delta S_0$ , где  $\delta v_0$  — скачок объема в точке перехода, равный в случае тетрагонального искажения сумме скачков параметров решетки  $\delta c + 2\delta a$ . Рассчитанная величина  $\delta S_0$  оказалась равной  $11.5 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$  и достаточно близкой к значению, определенному из зависимости  $\Delta S(T)$  (рис. 5) на участке температур  $T_0 \pm 3 \text{ K}$ , соответствующем симметричной части пика аномальной теплоемкости (рис. 4, *c*), которую можно трактовать как связанную с размытием скрытой теплоты, обусловленным, в частности, несовершенством образца.

В пользу возможного существования второго перехода свидетельствуют следующие экспериментальные данные: 1) наличие в некоторой области температур при  $T < T_0$  расщепления рефлекса (400) на три и дальнейшая его трансформация на два пика; 2) наличие на аномалии теплоемкости весьма небольшого „плеча“ в районе  $208\text{--}210 \text{ K}$ . Однако если низкотемпературный фазовый переход существует, то должны были наблюдаться резкие изменения всех параметров ячейки в точке перехода первого рода и аномалия  $C_p(T)$  в виде острого пика. В случае перехода второго рода в интервале  $T_0\text{--}15 \text{ K}$  существовало бы плавное изменение параметров. В пользу отсутствия второго перехода свидетельствуют и описанные в разделе 2 эксперименты по наблюдению за трансформацией во времени рефлекса (400) при  $T < T_0$ , которые, скорее, указывают на сосуществование двух фаз (кубической и тетрагональной) в широком интервале температур.

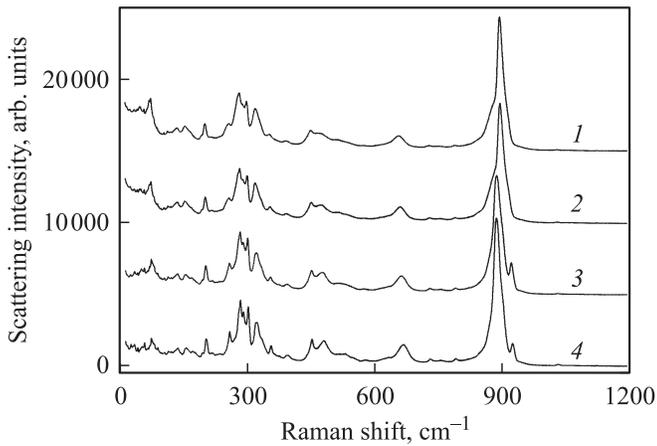
Вернемся к структурному превращению при  $215 \text{ K}$ . Если принять за ориентир термодинамические параметры криолитов  $\text{A}_3\text{MO}_3\text{F}_3$  с атомарными катионами [1], по аналогии можно было ожидать небольшого изменения энтропии, соответствующего структурному искажению в  $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$ , однако эта величина оказалась большой ( $\approx R \ln 8$ ) и, безусловно, характерной для переходов типа порядок–беспорядок. Отметим, что близкое по величине изменение энтропии наблюдалось нами при исследовании родственного титаната  $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$ , испытывающего ярко выраженный переход первого рода с надежно определяемой скрытой теплотой [15]. Структура кубической фазы последнего оксифторида предполагалась разупорядоченной за счет наличия в ней группы  $\text{NH}_4$  в позиции  $4b$ , в которой тетраэдр

**Таблица 2.** Тепловые параметры  $B_{\text{iso}}$  атомов в различных кристаллографических позициях кубической фазы и термодинамические параметры фазовых переходов в  $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$ ,  $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$  [15,21] и  $\text{Rb}_2\text{KGaF}_6$  [18,22]

| Позиция                                   | $B_{\text{iso}}, \text{Å}^2$ |                                |                            |
|---|------------------------------|--------------------------------|----------------------------|
|   | $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$  | $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$ | $\text{Rb}_2\text{KGaF}_6$ |
| 4a  | 2.6(2)                       | 2.34(8)                        | 0.96                       |
| 4b  | 2.0(2)                       | 4.7(4)                         | 1.02                       |
| 8c  | 3.57(7)                      | 3.4(2)                         | 2.08                       |
| 24e                                       | 4.1                          | 11.1                           | 3.08                       |
| Параметр                                  |                              |                                |                            |
| $T_0, \text{K}$                           | 215                          | 264.7                          | 123.2                      |
| $\Delta T_0, \text{K}$                    | 6.1                          | 2.3                            | 6                          |
| $\Delta S_0, \text{J/mol} \cdot \text{K}$ | 17.0                         | 18.1                           | 14.4                       |
| $dT_0/dp, \text{K/GPa}$                   | 109.6                        | 6.3                            | 112                        |

обязательно должен быть ориентационно разупорядочен в соответствии с симметрией окружения, занимая, как минимум, два положения, что в свою очередь может приводить к разупорядочению анионной подрешетки. В результате анализа данных калориметрических и рентгеновских исследований было сделано заключение, что структурное искажение в титановом аммонийном криолите связано с полным и частичным упорядочением соответственно тетраэдрических и октаэдрических групп [15]. В  $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$  исходя из состава структурных элементов ориентационно разупорядоченным может быть только анион. Но следует обратить внимание на то, что тепловые факторы атомов F(O) в этом соединении существенно меньше, чем в аммонийном аналоге (табл. 2) [21]. С другой стороны, из этой же таблицы видно, что тепловой параметр атома Rb достаточно велик и сопоставим с  $B_{\text{iso}}$  для F(O), что в совокупности с экспериментально установленным фактом его значительного смещения в искаженной фазе (см. раздел 5) позволяет предполагать возможность позиционного разупорядочения рубидия в фазе  $Fm\bar{3}m$  в направлении [111].

Информацию о разупорядочении структуры исходной и искаженной фаз можно почерпнуть также из спектров комбинационного рассеяния света, полученных в диапазоне частот  $10\text{--}1200 \text{ cm}^{-1}$  в интервале температур  $77\text{--}300 \text{ K}$  (рис. 8). Во-первых, в низкочастотной области спектра высокотемпературной фазы наблюдается „плечо“ центрального пика, что свидетельствует о разупорядочении неких элементов структуры, которое после перехода исчезает. Во-вторых, форма контура в районе  $900 \text{ cm}^{-1}$ , относящегося к Ti–O колебаниям, позволяет предположить наличие разупорядочения лигандов в октаэдрах  $\text{TiOF}_5$ . Все линии этой группы присутствуют как в кубической, так и в тетрагональной фазе. Однако в результате фазового перехода происходит значительное и достаточно разное изменение частот. Большая ширина центральной линии контура в искажен-



**Рис. 8.** Спектр комбинационного рассеяния света для  $Rb_2KTiOF_5$  при температурах 288 (1), 218 (2), 178 (3), 78 К (4).

ной фазе свидетельствует о том, что в октаэдрической подсистеме остается разупорядочение. Этот факт согласуется с предложенной моделью структуры искаженной фазы, в которой часть октаэдров (находящихся на осях четвертого порядка ячейки  $I4/m$ ), возможно, остается разупорядоченной.

Наблюдавшийся в КР-исследованиях гистерезис в поведении параметров спектров с температурой, составивший около 6 К, соответствует величине, определенной в калориметрических экспериментах.

Таким образом, на основе данных калориметрических, структурных и спектроскопических исследований можно предположить, что большая энтропия фазового перехода в  $Rb_2KTiOF_5$  может быть обусловлена следующими факторами: поворотом всех октаэдров вокруг оси четвертого порядка, полным упорядочением и искажением части октаэдров, а также значительным смещением атомов Rb.

$Rb_2KTiOF_5$  является единственным подробно исследованным оксифторидом со структурой эльпасолита, содержащей атомарные одновалентные катионы. Интересным является тот факт, что величины энтропии, гистерезиса и сдвига температуры перехода под гидростатическим давлением в этом кристалле оказались близки к характеристикам родственных фтористых эльпасолитов с тем же составом одновалентных катионов  $Rb_2KMF_6$  ( $M = Fe, Ga$ ) (табл. 2) [22,23]. Для этих кристаллов, так же как и для  $Rb_2KTiOF_5$ , классического поведения теплоемкости, связанного с наличием скрытой теплоты фазового перехода  $\delta H_0$ , не обнаружено. Более того, аномалия теплоемкости, например, для  $Rb_2KGaF_6$  представляет собой симметричный пик в области  $T_0 \pm 8.5$  К [23], что можно интерпретировать как эффект размытия  $\delta H_0$ . В табл. 2 приведены для сравнения также величины тепловых параметров колебаний атомов в фазе  $Fm\bar{3}m$  фторида, пересчитанные для изотропного приближения. Обращает на себя внимание их удовлетворительное соответствие параметрам  $Rb_2KTiOF_5$ . Более того, смеще-

ния атомов Rb в результате фазового перехода оказались сопоставимыми в обоих эльпасолитах.

Однако во фториде в результате перехода в фазу с той же симметрией ( $I4/m$ ), что и в оксифториде, происходит поворот  $1/5$  октаэдрических групп  $GaF_6$  на аномально большой угол  $45^\circ$  вокруг оси четвертого порядка [18]. При этом изменяется координация части атомов калия, и октаэдрические группы  $KF_6$  преобразуются в пентагональные бипирамиды. Таким образом, несмотря на подобие большей части характеристик структурных искажений, механизм фазового перехода  $Fm\bar{3}m$  ( $Z = 4$ )  $\leftrightarrow$   $I4/m$  ( $Z = 10$ ) в  $Rb_2KTiOF_5$  существенно отличается от предложенного в [18] для фтористых эльпасолитов.

## 7. Заключение

В настоящей работе впервые выполнены подробные исследования теплоемкости, структуры, диэлектрической проницаемости, фазовой  $T$ - $p$ -диаграммы и спектров КР одного из титановых оксифторидов  $A_2A'TiOF_5$  с атомарными одновалентными катионами, обладающих структурой эльпасолита/криолита.

Установлено, что эльпасолит  $Rb_2KTiOF_5$  при 215 К претерпевает структурный фазовый переход первого рода  $Fm\bar{3}m$  ( $Z = 4$ )  $\leftrightarrow$   $I4/m$  ( $Z = 10$ ), сопровождающийся значительным скачком объема ячейки ( $\delta v/v \approx 1.2\%$ ). В соответствии с данными исследований структуры и спектров КР в кубической фазе  $Rb_2KTiOF_5$  существует разупорядочение, как минимум, в октаэдрической подсистеме, что коррелирует с большим изменением энтропии ( $\Delta S_0 \approx R \ln 8$ ).

Искажение структуры связано с поворотом всех октаэдров вокруг оси четвертого порядка на угол  $\sim 3^\circ$ , искажением части октаэдров и значительным смещением атомов Rb, занимающих позицию  $8c$ . При уточнении структуры идентифицировать атомы F и O не удалось даже в искаженной фазе.

Поведение  $\epsilon(T)$  в области фазового перехода является характерным для структурных превращений несегнетоэлектрической природы.

Анализ результатов выполнен совместно с данными для родственных фторидов  $Rb_2KMF_6$ , испытывающих переход в ту же тетрагональную фазу  $I4/m$  ( $Z = 10$ ) и также характеризующихся аномально большими величинами параметров  $\delta T_0$ ,  $dT_0/dp$ ,  $\Delta S_0$  и  $\delta v_0/v$ . Установлено, что состав шестикоординированного аниона оказывает существенное влияние на структурные искажения фторидов и оксифторидов.

## Список литературы

- [1] G. Peraudeau, J. Ravez, P. Hagenmüller, H. Arend. Solid State Commun. **27**, 591 (1978).
- [2] M. Couzi, V. Rodriguez, J.P. Chaminade, M. Fouad, J. Ravez. Ferroelectrics **80**, 109 (1988).

- [3] V.D. Fokina, I.N. Flerov, M.V. Gorev, M.S. Molokeev, A.D. Vasiliev, N.M. Laptahs. *Ferroelectrics* **347**, 60 (2007).
- [4] G. Pausewang, W. Rüdorff. *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **364**, 69 (1969).
- [5] K. Dehnicke, G. Pausewang, W. Rüdorff. *Z. Anorgl. Allgem. Chem.* **366**, 64 (1969).
- [6] M. Fouad, J.P. Chaminade, J. Ravez, P. Hagenmüller. *Rev. Chim. Minerale* **24**, 1 (1987).
- [7] M. Hamadene, J. Grannec, J. Ravez, A. Laïdoudi-Guehria. *J. Fluor. Chem.* **78**, 141 (1996).
- [8] F.J. Brink, L. Noren, D.J. Goossens, R.L. Withers, Y. Liu, C.-N. Xu. *J. Solid State Chem.* **174**, 450 (2003).
- [9] F.J. Brink, R.L. Withers, K. Friese, G. Madariaga, L. Noren. *J. Solid State Chem.* **163**, 267 (2002).
- [10] F.J. Brink, L. Noren, R.L. Withers. *J. Solid State Chem.* **174**, 44 (2003).
- [11] И.Н. Флёров, М.В. Горев, В.Д. Фокина, А.Ф. Бовина, М.С. Молокеев, Е.И. Погорельцев, Н.М. Лапгаш. *ФТТ* **49**, 136 (2007).
- [12] И.Н. Флёров, В.Д. Фокина, А.Ф. Бовина, Е.В. Богданов, М.С. Молокеев, А.Г. Кочарова, Е.И. Погорельцев, Н.М. Лапгаш. *ФТТ* **50**, 497 (2008).
- [13] И.Н. Флёров, М.В. Горев, В.Д. Фокина, А.Ф. Бовина, М.С. Молокеев, Ю.В. Бойко, В.Н. Воронов, А.Г. Кочарова. *ФТТ* **48**, 99 (2006).
- [14] M.S. Molokeev, A.D. Vasiliev, A.G. Kocharova. *Powder Diffraction* **22**, 227 (2007).
- [15] И.Н. Флёров, М.В. Горев, В.Д. Фокина, А.Ф. Бовина, Н.М. Лапгаш. *ФТТ* **46**, 888 (2004).
- [16] G. Peraudeau, J. Ravez, H. Arend. *Solid State Commun.* **27**, 515 (1978).
- [17] И.Н. Флёров, К.С. Александров, В.Г. Хлюстов, Н.В. Безносикова. *ФТТ* **14**, 3374 (1972).
- [18] F.J. Zuniga, A. Tressaud, J. Darriet. *J. Solid State Chem.* **179**, 3607 (2006).
- [19] L.A. Solovyov. *J. Appl. Cryst.* **37**, 1 (2004).
- [20] Б.А. Струков, А.П. Леванюк. *Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах*. Наука, М. (1983). С. 83.
- [21] И.Н. Флёров, М.В. Горев, В.Д. Фокина, М.С. Молокеев, А.Д. Васильев, А.Ф. Бовина, Н.М. Лапгаш. *ФТТ* **48**, 1473 (2006).
- [22] М.В. Горев, И.Н. Флёров, В.Н. Воронов, А. Трессо, Ж. Граннек, Ж.-П. Шаминад. *ФТТ* **36**, 1121 (1994).
- [23] М.В. Горев, И.Н. Флёров, А. Трессо, Ж. Граннек. *ФТТ* **39**, 1844 (1997).