

# Теплоемкость, структура и фазовая $T-p$ -диаграмма эльпасолита $(\text{NH}_4)_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$

© И.Н. Флёрв, М.В. Горев, В.Д. Фокина, А.Ф. Бовина, М.С. Молокеев, Е.И. Погорельцев, Н.М. Лапаш\*

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: flerov@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 10 апреля 2006 г.)

Теплофизические и структурные исследования показали, что кристалл  $(\text{NH}_4)_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$  принадлежит к семейству эльпасолитов (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) и испытывает фазовый переход типа порядок-беспорядок при  $T_0 = 241.5$  К, который при воздействии гидростатического давления расщепляется на два последовательных превращения в тройной точке с параметрами  $T_{tr} = 232.5$  К и  $p_{tr} = 0.21$  ГПа. Обнаружены аномальные гистерезисные и релаксационные явления, сопровождающие переходы из кубической в обе искаженные фазы. Анализ результатов ведется с учетом данных о фазовом переходе в родственном эльпасолите  $(\text{NH}_4)_2\text{KWO}_3\text{F}_3$ .

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных исследований ОФН РАН „Новые материалы и структуры“, а также при финансовой поддержке ККФН-РФФИ (грант № 05-02-97707- $p_{\text{енисей\_a}}$ ) и СО РАН (Лаврентьевский конкурс молодежных проектов, грант № 51).

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

Оксифториды с общей формулой  $A_2A'MO_3F_3$  ( $A, A' = \text{K, Rb, Cs}; M = \text{Mo, W}$ ) отличаются от „чистых“ оксидов и фторидов более низкой (некубической) симметрией шестикоординированного аниона (квазиоктаэдра), которая в соответствии с *цис*- и *транс*-конфигурациями расположения лигандов может быть тригональной ( $C_{3v}$ ) или ромбической ( $C_{2v}$ ). Несмотря на это обстоятельство, симметрия кристаллической решетки оксифторидов остается кубической с пространственной группой  $Fm\bar{3}m$ ,  $Z = 4$  ввиду статистического разупорядочения атомов  $F(O)$  [1].

Соединения со сферическими катионами  $A = A'$  (криолиты) испытывают последовательность из двух фазовых переходов сегнетоэлектрической и/или сегнетоэластической природы. Размер центрального атома  $M$  в октаэдре существенно влияет на температуру сегнетоэлектрического перехода  $T_1$  из кубической фазы. В соединениях с  $M = \text{Mo}$  высокотемпературный переход происходит при температуре  $T_1$  на 50–70 К выше, чем в вольфраматах. Влияние на  $T_2$  оказывается значительно слабее. Что касается изменений энтропии  $\Delta S$ , то они достаточно малы для обоих переходов и лишь для  $\text{Cs}_3\text{WO}_3\text{F}_3$  оказываются близкими к  $R \ln 2$ . В соответствии с величинами  $\Delta S$  можно считать, что в кубической структуре рассматриваемых криолитов отсутствует разупорядочение каких-либо структурных элементов. Поэтому фазовые переходы считаются связанными со смещениями атомов, которые приводят к возникновению одновременно спонтанной поляризации и спонтанной деформации. Судя по поведению спонтанной поляризации и по тому, что тепловые эффекты легко регистрировались малочувствительным методом ДТА [1], испытываемые криолитами фазовые переходы относятся, скорее всего, к превращениям первого рода.

Замещение атомарных катионов тетраэдрическим ионом аммония одновременно в двух различных кристаллографических позициях, а именно в центре октаэдра (4*b*) и в межоктаэдрической полости (8*c*), приводит к заметному снижению температуры потери устойчивости кубической фазы и сужению интервала существования промежуточной искаженной фазы. Например, во фтор-кислородном криолите  $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$  температуры переходов оказались очень близки:  $T_1 = 200.1$  К,  $T_2 = 198.5$  К [2]. Наблюдающийся при этом существенный рост величины энтропии фазовых переходов ( $\Sigma\Delta S_i \approx R \ln 8$ ) по сравнению с соединениями с атомарными катионами позволил характеризовать их как ярко выраженные превращения типа порядок-беспорядок.

Когда позиции 4*b* и 8*c* заняты катионами разного сорта ( $A \neq A'$ ) в соединениях  $A_2A'MO_3F_3$  реализуется структура эльпасолита. В этом случае картина фазовых переходов несколько иная. Последовательность из двух превращений остается лишь в соединении  $\text{Rb}_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$ , тогда как в оксифторидах  $\text{Rb}_2\text{KWO}_3\text{F}_3$ ,  $\text{Cs}_2\text{RbMoO}_3\text{F}_3$  и  $\text{Cs}_2\text{RbWO}_3\text{F}_3$  происходит единственный фазовый переход [1]. Эльпасолиты  $\text{Cs}_2\text{KMO}_3\text{F}_3$  ( $M = \text{Mo, W}$ ) остаются кубическими вплоть до 80 К. Кроме сведений о температурах фазовых превращений, информация о термодинамических параметрах эльпасолитов отсутствовала. Поэтому невозможно было судить о зависимости, например, энтропии от размера сферических катионов в позициях 4*b* и 8*c*. С другой стороны, сегнетоэлектричество ниже  $T_1$  было обнаружено и в некоторых из этих структур [1].

Вопрос о влиянии формы катиона в позиции 8*c* на фазовые переходы был исследован на примере эльпасолита  $(\text{NH}_4)_2\text{KWO}_3\text{F}_3$  [3]. Установлено, что при комнатной температуре это соединение имеет кубическую эльпасолитную структуру, устойчивость которой нару-

шается при более низкой температуре  $T_0 = 235.4$  К по сравнению, например, с  $\text{Rb}_2\text{KWO}_3\text{F}_3$  ( $T_1 = 291$  К) [1]. Сегнетоэластический фазовый переход в аммонийном эльпасолите оказался превращением второго рода и сопровождался относительно небольшим изменением энтропии  $\sim R \ln 2$ . Анализ карт распределения электронной плотности атомов F(O) показал, что колебания лигандов характеризуются ярко выраженной анизотропией, как и в криолите  $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$ . Однако в последнем соединении тепловые параметры атомов F(O) были существенно больше. В этих исследованиях [3] были получены первые сведения об энтальпии и энтропии фазового перехода, а также о фазовой  $T-p$ -диаграмме для фтор-кислородных эльпасолитов.

Различие ионных радиусов молибдена ( $0.6 \text{ \AA}$ ) и вольфрама ( $0.59 \text{ \AA}$ ) очень невелико, и на первый взгляд кажется странным существенное различие температур переходов фтор-кислородных криолитов-эльпасолитов, содержащих эти атомы. В родственных фторидах с атомарными, молекулярными и смешанными катионами такому различию температур переходов соответствовало более существенное расхождение ионных радиусов атомов Al-In в позиции 4a (порядка  $0.2 \text{ \AA}$ ) [4,5]. С другой стороны, по мнению авторов [6], на температуру перехода из кубической фазы в оксифторидах с атомарными катионами может оказывать влияние возрастание степени ковалентности связи  $M-O$  при замещении  $W \rightarrow Mo$ . Как подобное замещение сказывается в кристаллах, содержащих аммонийный катион, до сих пор оставалось неясным. Для выяснения этого вопроса в настоящей работе выполнены исследования термодинамических свойств, структуры и фазовой  $T-p$ -диаграммы эльпасолита  $(\text{NH}_4)_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$ .

## 1. Поисковые исследования

Октаэдрические кристаллы  $(\text{NH}_4)_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$  были получены из водного раствора молибдена аммония при избытке HF с последующим добавлением раствора фторида калия. Стехиометрия соединения была проверена путем химического анализа. Экспериментально установленное и рассчитанное (в скобках) содержание элементов оказалось следующим (mass.%):  $\text{NH}_4$  — 13.0 (13.05), K — 13.8 (14.17), Mo — 34.9 (34.76), F — 20.3 (20.65). Содержание аммония определялось методом Кьельдаля, калия и молибдена — атомарно-абсорбционным методом, фтора — отгонкой в виде  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  с последующим титрованием азотно-кислым торием.

На первом этапе характеристика образца проводилась на порошковом рентгеновском дифрактометре ДРОН-2. При комнатной температуре исследуемое соединение обладает кубической симметрией с пространственной группой  $Fm\bar{3}m$ , т.е. как и ожидалось, принадлежит к семейству эльпасолитов. Ввиду близости величин ионных радиусов Mo и W параметр элементарной ячейки  $(\text{NH}_4)_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$  ( $a_0 = 9.013 \text{ \AA}$ ) оказался близок к параметру вольфрамового аналога ( $a_0 = 8.958 \text{ \AA}$ ).

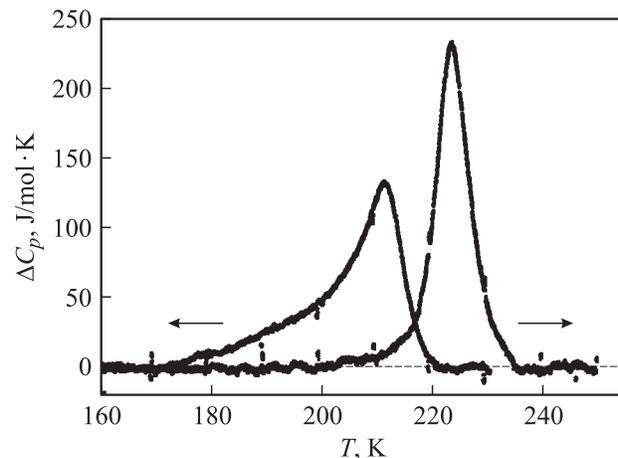


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости соединения  $(\text{NH}_4)_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$ , полученная методом ДСМ в режимах нагрева и охлаждения.

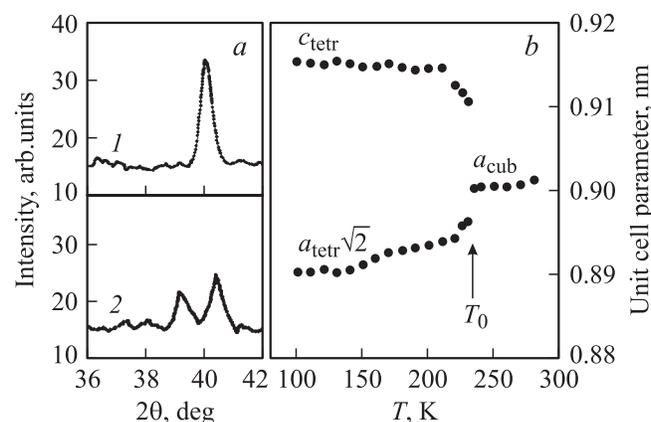


Рис. 2. Результаты рентгеновских исследований  $(\text{NH}_4)_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$ , a — рефлекс (400) при 293 (1) и 123 К (2); b — температурная зависимость параметров элементарной ячейки.

Исследование стабильности кубической фазы в зависимости от температуры выполнено путем измерения теплоемкости порошкового образца с помощью дифференциального сканирующего микрокалориметра ДСМ-2М. Скорость сканирования по температуре составляла  $8 \text{ K/min}$ . Образец массой  $0.16 \text{ g}$  был упакован в алюминиевый контейнер.

При исследовании в режиме нагрева в интервале температур  $120-270 \text{ K}$  была обнаружена аномалия теплоемкости в виде острого пика с максимумом при  $T_0 = 223 \text{ K}$ . На рис. 1 представлены результаты измерений температурной зависимости избыточной теплоемкости  $\Delta C_p$ , определенной как разность между полной молярной теплоемкостью соединения и его решеточной составляющей. В результате термоциклирования обнаружен значительный гистерезис температуры перехода  $\delta T_0 \approx 12 \text{ K}$ , что позволило отнести переход к превращениям первого рода.

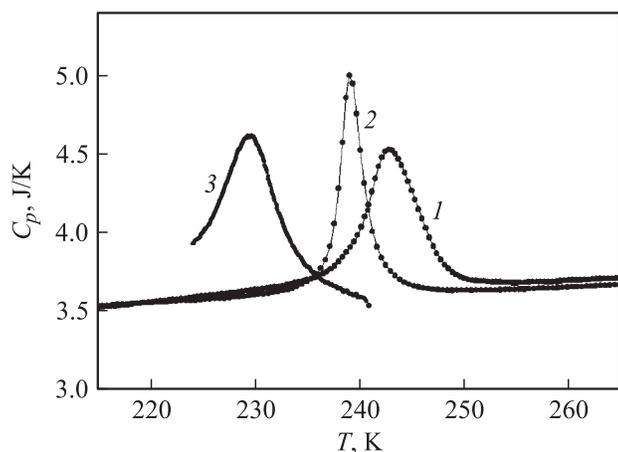
Путем интегрирования функции  $\Delta C_p(T)$  была определена величина энтальпии, связанной с фазовым переходом, которая составила  $\Delta H = 1800 \pm 200 \text{ J/mol}$ .

Структурная природа фазового превращения была подтверждена путем исследования рентгенограммы низкотемпературной фазы  $(\text{NH}_4)_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$  при 130 К. В качестве структурной модели была выбрана псевдотетрагональная ячейка, так как основные рефлексы искаженной фазы соответствовали этой симметрии. На рис. 2, *a* показан характерный вид рефлекса (400) в исходной кубической и искаженной фазах. Как видно, искажение структуры проявилось в значительном расщеплении рефлекса, что свидетельствует о понижении симметрии в результате фазового перехода. На рис. 2, *b* приведена температурная зависимость параметров псевдотетрагональной ячейки со следующими соотношениями:  $a_{\text{tetr}} \approx a_{\text{cub}}/\sqrt{2}$ ,  $c_{\text{tetr}} \approx a_{\text{cub}}$ . В точке перехода наблюдается скачок параметров, подтверждающий первый род структурного превращения.

## 2. Измерения теплоемкости

Подробные исследования температурной зависимости теплоемкости  $(\text{NH}_4)_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$  выполнены в значительно более равновесных условиях с помощью адиабатического калориметра. Исследуемый образец, масса которого составляла 0.59 г, был герметично упакован в индиевый контейнер в атмосфере гелия. Измерения проводились в режимах дискретных ( $\Delta T = 2.5\text{--}4.0 \text{ K}$ ) и непрерывных ( $dT/dt = 0.18 \text{ K/min}$ ) нагревов. Непосредственные окрестности фазового перехода исследовались методом квазистатических термограмм со средними скоростями нагрева и охлаждения  $|dT/dt| \approx 0.04 \text{ K/min}$ .

На рис. 3 представлены результаты двух серий измерений теплоемкости методом непрерывных нагревов,



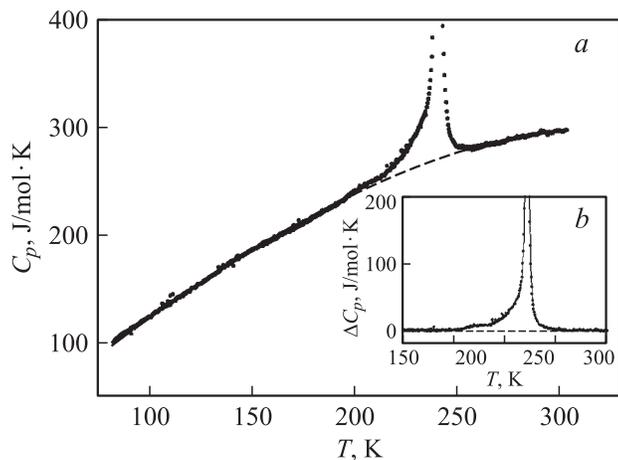
**Рис. 3.** Температурная зависимость теплоемкости системы „фурнитура + образец“ вблизи фазового перехода, полученная при измерениях после длительного пребывания образца при комнатной температуре (1), после многократного термоциклирования (2) и в режиме термограммного охлаждения (3).

выполненных с одинаковой скоростью. Поскольку на данном этапе нас интересовало только поведение температуры перехода, на графике представлена суммарная теплоемкость образца и фурнитуры. Наблюдалось anomальное поведение теплоемкости, связанное с обнаруженными в поисковых исследованиях фазовым переходом. В результате многократных повторных экспериментов установлено, что температура максимума аномалии существенно зависит от предыстории конкретной серии измерений. Если измерения производятся сразу после охлаждения образца от комнатной температуры, где он пребывал, как минимум, несколько часов, то переход реализуется при температуре  $\sim 239 \text{ K}$ . С другой стороны, если измерения предшествовала длительная выдержка образца при  $\sim 77 \text{ K}$ , то температура перехода постепенно повышается от серии к серии измерений. Так, например, в одном из циклов нами была зарегистрирована аномалия при 243 К. Пик теплоемкости при этом уширяется, а его максимальное значение уменьшается (рис. 3). Площадь под пиком, соответствующая энтальпии фазового перехода, остается при термоциклировании постоянной в пределах ошибки ее определения. Следует заметить, что в экспериментах с меньшей скоростью нагрева, реализованных в режиме квазистатического термографирования, наблюдались те же эффекты старения образца.

Спецификой адиабатического калориметра является возможность измерений теплоемкости в широком интервале температур только в режиме нагрева образца. Поэтому теплоемкость в режиме охлаждения измерялась лишь методом квазистатических термограмм (рис. 3). Следует отметить, что температура максимума теплоемкости, соответствующая температуре структурного превращения, при этом практически не зависела от предыстории серии измерений и составляла  $231.5 \pm 0.5 \text{ K}$ .

Анализ массива экспериментальных данных, полученных при многократных повторных измерениях теплоемкости  $(\text{NH}_4)_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$  на адиабатическом и дифференциальном сканирующем калориметре с различными скоростями изменения температуры, позволяет считать, что равновесный фазовый переход в образце наблюдается при измерениях, выполненных со скоростью  $dT/dt \approx 0.04 \text{ K/min}$  непосредственно после пребывания образца в течение 10–15 h при комнатной температуре. Температура  $T_0 = 241.54 \pm 0.04 \text{ K}$ , соответствующая максимуму пика теплоемкости, была принята за температуру равновесного структурного превращения. Тогда величина температурного гистерезиса составляет  $\delta T_0 = 10.0 \pm 0.5 \text{ K}$ , что сравнимо со значением, полученным в ДСМ-измерениях.

Результаты измерения теплоемкости в широком интервале температур, пересчитанные в молярную теплоемкость, представлены на рис. 4, *a*. Штриховая линия соответствует регулярной теплоемкости, которая определялась полиномиальной аппроксимацией зависимости  $C_p(T)$  вне области существования фазового превращения.



**Рис. 4.** Температурная зависимость теплоемкости (*a*) и избыточной теплоемкости (*b*) оксифторида  $(\text{NH}_4)_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$  в широком интервале температур.

Из поведения избыточной теплоемкости (рис. 4, *b*), обусловленной переходом, можно видеть, что аномальный вклад существует в достаточно широкой области температур как ниже ( $T_0 - 60$  K), так и выше ( $T_0 + 20$  K) температуры фазового перехода. Рассчитанные изменения энтальпии и энтропии составили соответственно  $\Delta H_0 = 3100 \pm 150$  J/mol и  $\Delta S_0 = 13.0 \pm 0.7$  J/mol · K.

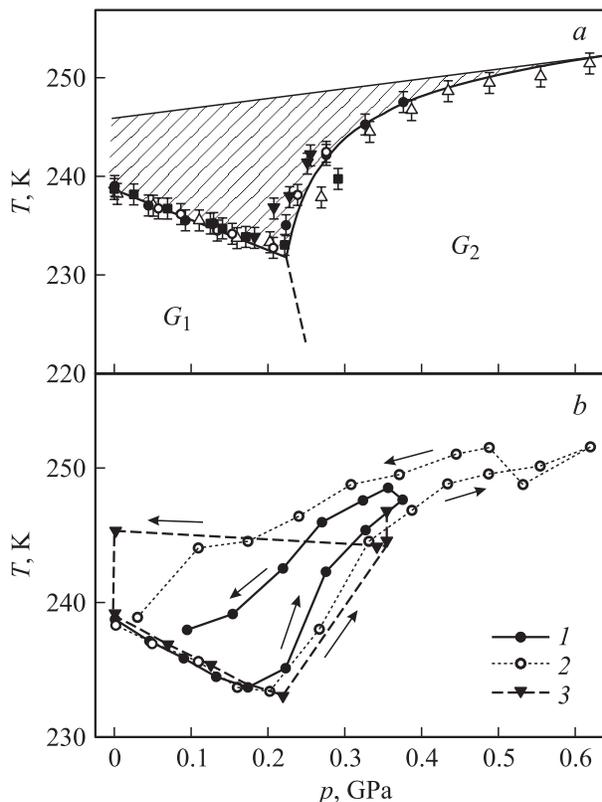
Поскольку наблюдаемый фазовый переход является превращением первого рода, представляет интерес определить величину скрытой теплоты (скачка энтальпии). Поглощение скрытой теплоты перехода при нагревании образца в режиме квазистатического термографирования наблюдалось в интервале  $T_0 \pm 0.3$  K, а ее величина оказалась равной  $\delta H_0 = 2160 \pm 220$  J/mol. Соответствующий скачок энтропии составил  $\delta S_0 = \delta H_0/T_0 = 8.9 \pm 0.9$  J/mol · K.

### 3. Фазовая $T-p$ -диаграмма

Исследования фазовой диаграммы температура–давление эльпасолита  $(\text{NH}_4)_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$  выполнены на образце массой  $\sim 0.1$  g методом ДТА под давлением. Методика подобных исследований описана в [2]. Положение линий равновесия фаз на  $T-p$ -диаграмме (рис. 5, *a*) регистрировалось в режимах роста и уменьшения гидростатического давления. Фазовая граница, соответствующая переходу  $Fm\bar{3}m \rightarrow G_1$ , наблюдающемуся при атмосферном давлении, остается линейной с наклоном  $dT/dp = -28 \pm 3$  K/GPa вплоть до точки с параметрами  $T_{tr} = 232.5$  K и  $p_{tr} = 0.21$  GPa. Результаты были воспроизведены многократно в режимах повышения и сброса давления. Резкий излом линии фазовых переходов в указанной точке, сопровождающийся сменой знака величины  $dT/dp$ , однозначно свидетельствует о том, что она является тройной точкой с указанными термодинамическими параметрами.

Фазовая граница между двумя искаженными фазами  $G_1$  и  $G_2$  в экспериментах не была зафиксирована. Причиной этого могут служить два обстоятельства. Во-первых, поскольку площади под пиками ДТА-сигнала, соответствующие энтальпиям переходов из кубической в фазы  $G_1$  и  $G_2$ , оставались практически постоянными в пределах точности определения во всей области исследованных давлений, очевидно, что незначительное изменение энтальпии (и энтропии) при переходе  $G_1 \rightarrow G_2$  не позволяет зарегистрировать его методом ДТА. Следовательно, нельзя исключить, что этот переход ввиду малости соответствующей ему энтропии представляет собой превращение типа смещения. Во-вторых, фазовая граница  $G_1 \rightarrow G_2$  может характеризоваться аномально большой производной  $dT/dp$ , что также существенно уменьшает вероятность фиксирования фазового перехода. Показанная на  $T-p$ -диаграмме линия фазового равновесия выбрана на основе анализа уравнения Клапейрона–Клаузиуса.

Нелинейная граница раздела фаз  $Fm\bar{3}m$  и  $G_2$  характеризуется аномально большой начальной величиной барического коэффициента  $(dT/dp)_{tr} \approx 300$  K/GPa, уменьшающегося при 0.6 GPa до 10 K/GPa. Линия фазового равновесия  $Fm\bar{3}m \rightarrow G_2$ , представленная на рис. 5, *a*, соответствует результатам измерений только в режиме повышения давления, так как при давлениях выше  $p_{tr}$



**Рис. 5.** Фазовая  $T-p$ -диаграмма оксифторида  $(\text{NH}_4)_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$  (*a*) и результаты исследования гистерезисных явлений в области равновесия кубической и искаженных фаз (*b*).

**Таблица 1.** Параметры сбора данных и уточнения структуры соединения  $(\text{NH}_4)_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$ 

Пространственная группа	$a, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	Интервал углов $2\theta, \text{deg}$	Число брэгговских рефлексов	Число уточняемых параметров	$R_p, \%$	$R_{wp}, \%$	$R_B, \%$
$Fm\bar{3}m$	9.0101 (1)	731.45 (1)	16.00–110.00	41	7	13.6	14.3	5.83

Примечание.  $a$  и  $V$  — параметр и объем элементарной ячейки; факторы, достоверности:  $R_p$  — профильный,  $R_{wp}$  — весовой профильный,  $R_B$  — брэгговский.

были обнаружены гистерезисные и релаксационные явления.

На рис. 5, *b* показаны характерные кривые фазового равновесия, полученные в нескольких сериях измерений в режимах ступенчатого повышения давления до  $p > p_{\text{tr}}$  и последующего его уменьшения. Видно, что за тройной точкой согласие данных хуже и при снижении давления кривая раздела фаз не совпадает с границей, соответствующей повышению давления, а при  $p < 0.2 \text{ GPa}$  стремится к линии равновесного фазового перехода (кривые 1 и 2 на рис. 5, *b*). При давлениях выше тройной точки были выполнены эксперименты с термоциклированием при постоянном значении исходного давления ( $\sim 0.35 \text{ GPa}$ ). При этом наблюдалось существенное непостоянство температуры перехода (кривая 3 на рис. 5, *b*). В результате последующей выдержки образца при этом давлении в течение 15 h при комнатной температуре фазовый переход был зарегистрирован при температуре, соответствующей равновесной фазовой границе. Затем давление было резко уменьшено до атмосферного, и ДТА-аномалия появилась при  $\sim 246 \text{ K}$ , что на 7 K выше температуры равновесного перехода. При повторном нагревании образца через 1 h после выдержки при комнатной температуре температура перехода 239 K соответствовала равновесному превращению. Совокупность данных по изучению теплоемкости и характера влияния давления на устойчивость кубической фазы позволила определить область существования метастабильного состояния кристалла  $(\text{NH}_4)_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$  (заштрихованная область на рис. 5, *a*).

Суммируя результаты исследования теплоемкости и фазовой  $T$ – $p$ -диаграммы  $(\text{NH}_4)_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$ , можно сделать следующее заключение. В отличие от вольфрамового аналога в этом эльпасолите фазовый переход из кубической фазы может осуществляться в сравнительно широких интервалах температур и давлений в зависимости от предистории измерений.

#### 4. Кристаллическая структура

Для уточнения методом Ритвельда структуры кубической фазы  $(\text{NH}_4)_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$  были проанализированы спектры поликристаллических образцов, полученные на рентгеновском дифрактометре D8-ADVANCE (Cu  $K_\alpha$ -излучение,  $\theta$ – $2\theta$ -сканирование). Шаг сканирования по углу  $2\theta$  был  $0.02^\circ$  с экспозицией 15 s в точке. Для уменьшения влияния текстуры на интенсивности отражений образцы вращались с частотой  $0.5 \text{ s}^{-1}$ .

Параметр элементарной ячейки определялся при помощи программы WTREOR [7] и уточнялся в ходе подгонки профилей пиков порошковой рентгенограммы с использованием программы WINPLOTR [8]. Основные параметры сбора данных и уточнения структуры представлены в табл. 1.

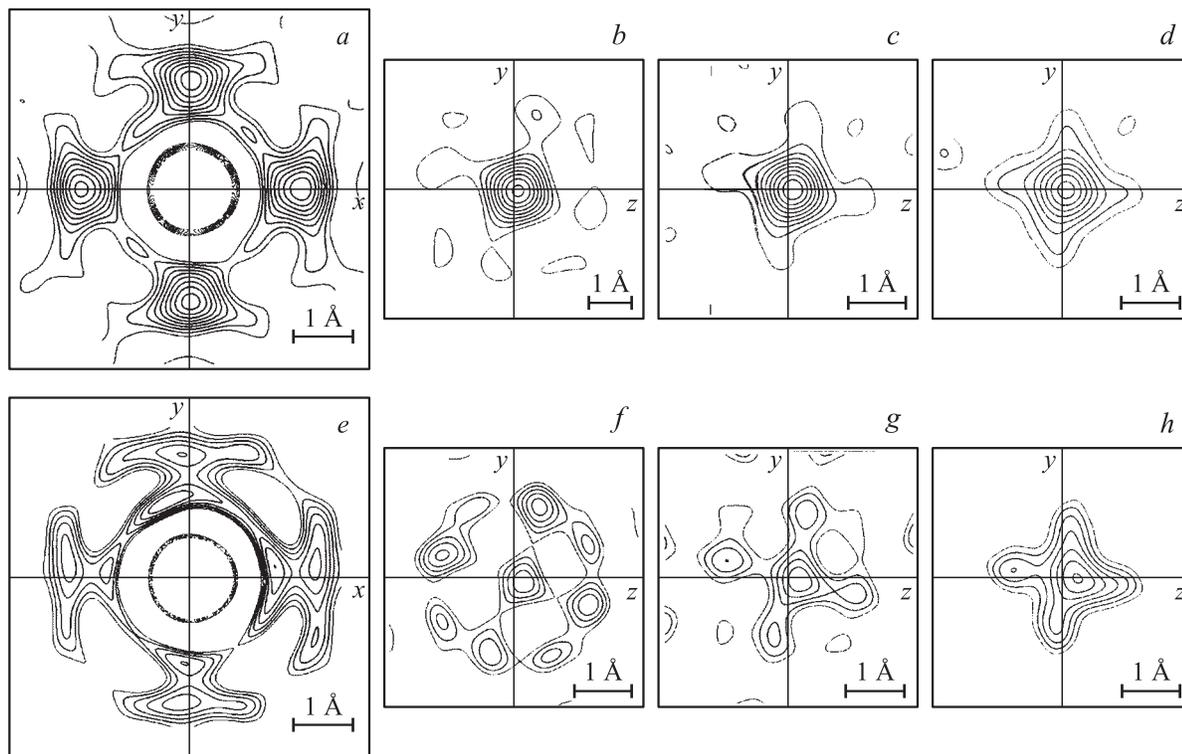
На первом этапе уточнения структуры производилась подгонка профиля пиков, начинавшаяся с уточнения параметров ячейки.

На втором этапе уточнялась структура. В качестве модели уточнения были взяты координаты атомов изоструктурного соединения  $(\text{NH}_4)_2\text{KWO}_3\text{F}_3$  [3]. Атом Mo замещает катион W в позиции  $4a$  (0,0,0). Атомы O(F), будучи статистически разупорядоченными по объему кристалла, находятся в положении  $(x,0,0)$  с заселенностью позиции 0.5. Уточнение координаты  $x$  привело к значению  $-0.2097$  (3). Тепловые параметры атомов Mo, K и N уточнялись изотропно. Координаты атома H были фиксированы на расстоянии  $0.8 \text{ Å}$  от атома N и, так же как и тепловой параметр, не уточнялись. Наблюдаемая электронная плотность в сечении, проходящем через октаэдр  $\text{MoO}_3\text{F}_3$ , представлена на рис. 6. Видно, что изолинии не соответствуют концентрическим окружностям, поэтому тепловой параметр атомов O(F) в дальнейшем уточнялся в анизотропном приближении. Из-за ограничений кубической симметрии вместо шести членов тензора анизотропных колебаний нужно уточнять только два. Таким образом, параметры анизотропии колебаний оказались равны  $U_{11} = 0.0016(5) \text{ Å}^2$ ,  $U_{22} = U_{33} = 0.0303(6) \text{ Å}^2$ . Результаты уточнений структуры представлены в табл. 1, координаты атомов, изотропные тепловые параметры и заселенности позиций приведены в табл. 2.

**Таблица 2.** Координаты атомов  $(\text{NH}_4)_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$ , изотропные тепловые параметры ( $B_{\text{iso}}$ ) и заселенности позиций ( $p$ )

Атом	$p$	$x$	$y$	$z$	$B_{\text{iso}}, \text{Å}^2$
Mo	1.0	0	0	0	3.00(4)
K	1.0	0.5	0.5	0.5	4.33(8)
N	1.0	0.25	0.25	0.25	1.6(1)
H	1.0	0.198	0.198	0.198	1.0
F	0.5	0.2097(3)	0	0	6.74*
O	0.5	0.2097(3)	0	0	6.74*

\* Тепловой параметр уточнялся анизотропно.



**Рис. 6.** Сечения электронной плотности (шаг  $0.4 \text{ e}/\text{\AA}^3$ ) для  $(\text{NH}_4)_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$  (a-d) и  $(\text{NH}_4)_2\text{KWO}_3\text{F}_3$  [3] (e-h).  $z = 0$  (a, e);  $x = 0.195$  (b, f),  $0.215$  (c, g),  $0.235$  (d, h).

На рис. 6 для сравнения представлен ряд сечений октаэдра вольфрамового аналога, исследованного ранее в [3]. Очевидно, что существует заметное различие характера распределения электронной плотности в двух соединениях, которое будет обсуждаться далее.

## 5. Анализ экспериментальных результатов

В результате проведенных в настоящей работе исследований было установлено, что эльпасолит  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_3\text{F}_3$  при комнатной температуре сохраняет кубическую симметрию, а при понижении температуры испытывает единичный фазовый переход при  $T_0 = 239 \text{ K}$ . Оказалось, что температура этого превращения превышает температуру потери устойчивости кубической фазы изоструктурного вольфрамового соединения лишь на  $\sim 45 \text{ K}$ , тогда как в соответствии с данными по исследованию вольфрамовых и молибдатов с атомарными катионами [1] можно было ожидать увеличения этой температуры на несколько десятков градусов. Таким образом, гипотеза о значительном влиянии ковалентности связи М-О на температуру перехода из кубической фазы, выдвинутая в [6], по-видимому, неприменима для структур, содержащих тетраэдрический катион.

С другой стороны, замещение  $W \rightarrow \text{Mo}$  привело к тому, что при атмосферном давлении в эльпасолите  $(\text{NH}_4)_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$  реализуется превращение первого

рода. Об этом свидетельствует наличие гистерезиса температуры перехода, скачка параметров элементарной ячейки и скрытой теплоты фазового превращения. Более того, соотношение между скрытой теплотой и полным изменением энтальпии  $\delta H/\Delta H = 0.7$  оказалось настолько большим, что явно указывает на значительную удаленность рассматриваемого перехода от трикритической точки.

Относительный скачок объема элементарной ячейки  $(\text{NH}_4)_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$  в точке фазового перехода был определен из зависимости параметров элементарной ячейки  $a_i(T)$  и оказался равным  $\delta V/V = -0.24\%$ . По данным о величинах сдвига температуры перехода под давлением и скачка энтропии, определенных в настоящей работе, скачок объема был рассчитан также из уравнения Клапейрона-Клаузиуса и составил  $-0.23\%$ . Хорошее совпадение значений  $\delta V/V$ , найденных с помощью независимых измерений, свидетельствует о надежности экспериментальных результатов.

Поскольку при исследовании фазовой диаграммы обнаружено, что во всем интервале давлений величины  $\Delta S$ , соответствующие переходам из кубической фазы, остаются практически постоянными, различие производных  $dT/dp$  на фазовых границах  $Fm\bar{3}m \rightarrow G_1$  и  $Fm\bar{3}m \rightarrow G_2$  связано с изменением величины и знака скачка объема. Постоянство величины  $dT_0/dp$  до тройной точки означает, что степень близости этого перехода к трикритической точке не меняется. При давлениях выше  $p_{tr}$  резкая смена знака и величины  $dT/dp$  свидетельствует о том,

что в тройной точке происходит аномальное изменение знака и величины скачка объема, обусловленное перераспределением соотношений между скачками параметров ячейки. В этой же области давлений уменьшение  $dT/dp$  при сохранении  $\Delta S$  означает, что при увеличении давления происходит уменьшение скачка объема, т.е. переход приближается к трикритической точке.

При исследовании температурной зависимости теплоемкости  $(\text{NH}_4)_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$  мы столкнулись с гистерезисными и релаксационными эффектами, которые заключались в том, что значение температуры максимума избыточной теплоемкости  $\Delta C_p$  (температура фазового перехода) существенно зависит от предыстории конкретной серии измерений. Было установлено, что перевести систему в равновесное состояние можно путем „отжига“ при комнатной температуре в течение 10–15 h. Подобные явления наблюдались и при исследовании фазовой  $T$ – $p$ -диаграммы. Эти обстоятельства можно было бы связать с обнаруженной нами значительной удаленностью рассматриваемого перехода от трикритической точки, так как при этом на фазовой  $T$ – $p$ -диаграмме существует широкая область неравновесных состояний исследуемой системы.

Следует отметить, что исследования под давлением криолита  $(\text{NH}_4)_2\text{NH}_4\text{WO}_3\text{F}_3$  [2], характеризующегося также значительной степенью удаленности перехода от трикритической точки ( $\delta S_0/\Delta S = 0.8$ ), показали, что это соединение имеет похожую фазовую диаграмму. Но, с одной стороны, при  $p > p_{\text{tr}}$  тем же методом ДТА надежно фиксировались обе границы, определяющие область существования фазы высокого давления. При этом переход в указанную фазу из кубической характеризовался существенно меньшей величиной энтропии ( $R \ln 2$ ) по сравнению с переходом  $G_2 \rightarrow G_1$  ( $R \ln 4$ ). С другой стороны, ни в калориметрических, ни в ДТА-экспериментах под давлением описанные выше релаксационные явления не наблюдались.

Можно было ожидать, что отмеченные выше особенности поведения теплофизических свойств  $(\text{NH}_4)_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$  должны проявиться и в механизме фазового перехода. Экспериментально установлено, что этот переход характеризуется большой величиной изменения энтропии  $\Delta S_0 = 13.0 \pm 0.7 \text{ J/mol} \cdot \text{K} = 1.56R = R \ln 4.8$  и, таким образом, является превращением типа порядок–беспорядок. В соответствии с модельными представлениями о беспорядке в кубической фазе аммонийного эльпасолита [3] энтропия перехода может быть обусловлена процессами упорядочения октаэдров  $\text{MO}_3\text{F}_3$  и тетраэдров  $\text{NH}_4$ . Однако из анализа карт электронной плотности следует, что атомы F(O) в  $(\text{NH}_4)_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$  (рис. 6) хотя и совершают анизотропные колебания, но в среднем положение на ребре ячейки с большей вероятностью, чем в родственных соединениях  $(\text{NH}_4)_2\text{KWO}_3\text{F}_3$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{NH}_4\text{WO}_3\text{F}_3$  [3], и в результате не могут вносить значительного вклада в энтропию перехода. В то же время сравнение тепловых параметров атомов F(O) свидетельствует об обратном.

Величина  $B_{\text{iso}}$  в молибденовом эльпасолите (табл. 2) примерно в 2.5 раза больше, чем в вольфрамовом аналоге ( $\Delta S_0 = R \ln 1.8$ ) [3], и близка к тепловому параметру атомов F(O) для  $(\text{NH}_4)_2\text{NH}_4\text{WO}_3\text{F}_3$  ( $6.5 \text{ \AA}^2$ ) [3], испытывающего превращение порядок–беспорядок ( $\Delta S_0 = R \ln 8$ ). Еще одной особенностью структуры молибденового эльпасолита является значительное превышение тепловых параметров атомов молибдена и калия по сравнению с вольфрамовыми соединениями [3]. Можно предполагать, то эти атомы также могут принимать участие в механизме фазовых переходов, и отмеченные структурные особенности молибдата приводят к отличию его теплофизических свойств.

В свете изложенного выше остается открытым вопрос о роли аммонийных групп в искажении структуры, и несомненный интерес представляет исследование протонной подсистемы как вольфраматов, так и молибдата.

## Список литературы

- [1] J. Ravez, G. Peraudeau, H. Arend, S.C. Abrahams, P. Hagenmüller. *Ferroelectrics* **26**, 767 (1980).
- [2] И.Н. Флёргов, М.В. Горев, В.Д. Фокина, А.Ф. Бовина, Н.М. Лапташ. *ФТТ* **46**, 888 (2004).
- [3] И.Н. Флёргов, 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).
- [4] A. Tressaud, S. Khairoun, L. Rabardel, T. Kobayashi, T. Matsuo, H. Suga. *Phys. Stat. Sol. (a)* **96**, 407 (1986).
- [5] И.Н. Флёргов, М.В. Горев, К.С. Александров, А. Трессо, В.Д. Фокина. *Кристаллография* **49**, 107 (2004).
- [6] G. Peraudeau, J. Ravez, P. Hagenmüller, H. Arend. *Solid State Commun.* **27**, 591 (1978).
- [7] P.-E. Werner, L. Eriksson, M. Westdahl. *J. Appl. Crystallogr.* **18**, 367 (1985).
- [8] T. Roisnel, J. Rodrigues-Carvajal. *Proc. of the European Powder Diffraction Conf. (EPDIC7)* **378–381**, 118 (2001).