

Структурный фазовый переход в эльпасолите $(\text{NH}_4)_2\text{KWO}_3\text{F}_3$

© И.Н. Флёрв, М.В. Горев, В.Д. Фокина, А.Ф. Бовина,
М.С. Молокеев, Ю.В. Бойко, В.Н. Воронов, А.Г. Кочарова

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

E-mail: flerov@ksc.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 3 февраля 2005 г.)

Синтезировано новое химическое соединение $(\text{NH}_4)_2\text{KWO}_3\text{F}_3$. Методом Ритвельда уточнена кристаллическая структура, обладающая при комнатной температуре кубической симметрией и принадлежащая к семейству эльпасолита (пр. гр. $Fm\bar{3}m$). Выполнены исследования теплоемкости и параметров элементарной ячейки в широком интервале температур. Обнаружен фазовый переход второго рода при 235.4 К, удовлетворительно описываемый в рамках феноменологической теории. Под влиянием гидростатического давления температурный интервал стабильности кубической фазы расширяется ($dT_0/dp = -10.8 \text{ K} \cdot \text{GPa}^{-1}$). Обсуждается возможная модель упорядочения структуры на основе сравнения энтропийных параметров и распределения электронной плотности атомов кислорода-фтора.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия отечественной науке, Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 03-02-16079), Красноярского краевого фонда науки (грант 14G110) и в рамках программы ОФН РАН (проект № 2.6).

PACS: 64.70.Kb, 65.40.Ba, 65.40.Gr

Химические соединения с общей формулой $A_2A'MO_xF_{6-x}$ ($A, A': \text{K, Rb, Cs}; M: \text{Ti, Mo, W}; x = 1, 3$) обладают в некотором интервале температур кубической симметрией (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) [1,2]. В случае эквивалентности катионов A и A' реализуется структура криолита (Na_3AlF_6), а при $A \neq A'$ — структура эльпасолита (K_2NaAlF_6), которые при понижении температуры могут искажаться в результате фазовых переходов [3,4]. Недавно было установлено, что замещение атомарных катионов на ион аммония одновременно в двух различных кристаллографических позициях, а именно в центре октаэдра ($4b$) и в межоктаэдрической полости ($8c$), приводит к заметному снижению температуры потери устойчивости кубической фазы фторкислородных криолитов $A_3MO_xF_{6-x}$ [5,6]. Наблюдавшийся при этом существенный рост величины энтропии фазовых переходов позволяет характеризовать их как ярко выраженные превращения типа порядок—беспорядок. Этот экспериментальный факт находится в соответствии с моделями структуры кубической фазы некоторых соединений $(\text{NH}_4)_3MO_xF_{6-x}$, рассмотренными в [5]. Оказалось, что присутствие в структуре тетраэдрического катиона вызывает значительное возрастание ангармонизма колебаний ионов MO_xF_{6-x} , которые в предельном случае могут быть ориентационно разупорядочены по четырем (позиция $96k$), шести (смешанная позиция $24e + 96j$) или восьми ($192l$) эквивалентным положениям. Однако в структуре $Fm\bar{3}m$ в качестве критических ионов могут выступать также и тетраэдры NH_4 [1,5,7–10]. В соответствии с симметрией окружения атомы водорода, принадлежащие иону NH_4^+ , расположенному в центре октаэдра, должны быть разупорядочены по двум положениям (позиция $32f$). С другой стороны, так как вершины

тетраэдров, находящихся и в межоктаэдрической полости, и в октаэдре, лежат на осях третьего порядка, нельзя исключить возможность разупорядочения связей N–N по трем положениям (позиция $48f$). Суперпозиция разупорядочений водородов по двум и трем положениям приводит к позиции $96k$ и наблюдается, например, в $(\text{NH}_4)_3\text{Ti}(\text{O}_2)\text{F}_5$ [11]. Таким образом, при наличии тотального ориентационного беспорядка в октаэдрической и тетраэдрической подсистемах кубической фазы аммонийного криолита фазовый переход в полностью упорядоченную фазу сопровождался бы изменением энтропии, составляющим $\Delta S = R(\ln 8 + \ln 2 + \ln 3 + 2 \ln 3) = R \ln 432$. Однако трудно представить причины, способные инициировать такую крайнюю степень беспорядка. И действительно, результаты калориметрических исследований фтористых аммонийных криолитов [7–9,12] показали, что, по-видимому, вариант максимально возможного разупорядочения структуры соответствует положению октаэдров в позиции $192l$, а тетраэдров (в октаэдре) — в позиции $32f$. Переход в упорядоченную (триклинную) фазу при этом связан с изменением энтропии, равным $R(\ln 8 + \ln 2) = R \ln 16$. Замещение тетраэдрического катиона в позиции $4b$ на сферический вызывает упорядочение октаэдров в кубической фазе эльпасолита, но одновременно способствует разупорядочению тетраэдров в межоктаэдрических полостях [13]. Это ведет, как оказалось, к совершенно иной картине структурных искажений в результате фазовых переходов. Например, в $(\text{NH}_4)_2\text{KGaF}_6$ в подсистеме октаэдров переход в тетрагональную фазу осуществляется как превращение типа смещения, а дальнейшее снижение температуры приводит к упорядочению тетраэдров в результате второго фазового перехода.

В соответствии со структурными данными [5], в аммонийных оксифторидах с криолитной структурой можно было ожидать упорядочения структуры, подобного наблюдаемому во фторидах [7–9,12]. Однако оказалось, что при атмосферном давлении вплоть до 80 К фазовые переходы в $(\text{NH}_4)_3\text{MO}_x\text{F}_{6-x}$ (M : Ti, W; $x = 1, 3$) сопровождаются значительно меньшим изменением энтропии ($\Delta S = R \ln 8$) [6]. В связи с этим вполне можно предположить, что замещение отдельных элементов в структуре оксифторидов может сопровождаться иными эффектами по сравнению со фтористыми криолитами-эльпасолитами.

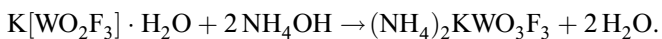
Цель настоящей работы — изучение влияния трансформации криолитной структуры в эльпасолитную на свойства кубической решетки оксифторидов с симметрией $Fm\bar{3}m$. Синтезировано новое химическое соединение $(\text{NH}_4)_2\text{KWO}_3\text{F}_3$, выполнены его структурные и калориметрические исследования, в частности под давлением. В задачи работы входило определение структуры исходной фазы, поиск и характеристика возможных фазовых переходов и определение критических ионов, ответственных за их реализацию.

1. Синтез образцов и поисковые исследования

Образцы соединения $(\text{NH}_4)_2\text{KWO}_3\text{F}_3$ в порошковом виде были приготовлены двумя методами — из раствора и путем твердофазной реакции.

Твердофазный синтез выполнен в автоклаве с фторопластовым вкладышем в вертикальной трубчатой печи с постоянным аксиальным градиентом температуры $\sim 20 \text{ K} \cdot \text{cm}^{-1}$. Реакция проводилась при температуре 570 К в течение недели. В качестве исходных компонентов использовались прокаленные WO_3 и $(\text{NH}_4)\text{F}$, а также KF , полученный в результате направленной кристаллизации в платиновой лодочке из расплава $\text{KF} \cdot \text{HF}$. Навески реактивов брались в стехиометрическом соотношении.

Синтез $(\text{NH}_4)_2\text{KWO}_3\text{F}_3$ из раствора проводился в три этапа. На первом этапе водный раствор K_2WO_4 насыщался плавиковой кислотой до $pH \sim 3-4$. В результате через 20 часов получали соединение $\text{K}_2[\text{WO}_2\text{F}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$. В дальнейшем это соединение растворялось в плавиковой кислоте, и после выпаривания раствора в течение 20–30 часов при комнатной температуре появлялись кристаллы $\text{K}[\text{WO}_2\text{F}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$. И наконец, осуществлялся синтез $(\text{NH}_4)_2\text{KWO}_3\text{F}_3$ в соответствии с реакцией



Характеризация полученных образцов осуществлялась методом плазменной фотометрии на приборе Flarpho 4, позволившем установить, что содержание калия соответствует химической формуле $(\text{NH}_4)_2\text{KWO}_3\text{F}_3$. Методом рентгеновского дифрактометра ДРОН-2 было установлено, что $(\text{NH}_4)_2\text{KWO}_3\text{F}_3$ при комнатной

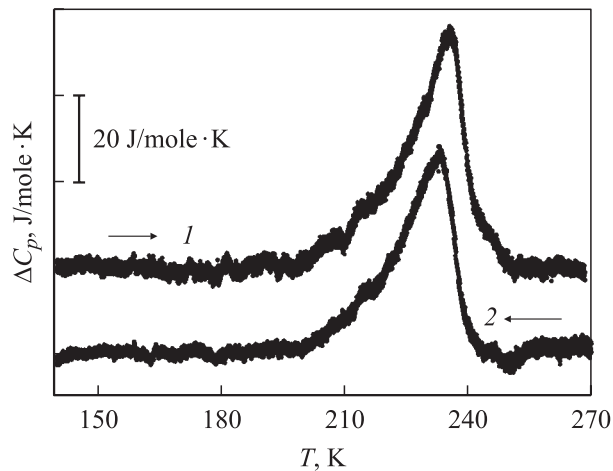


Рис. 1. Температурная зависимость аномальной теплоемкости, связанной с фазовым переходом в $(\text{NH}_4)_2\text{KWO}_3\text{F}_3$, измеренная методом ДСМ в режимах нагрева (1) и охлаждения (2).

температуре обладает кубической симметрией ($Fm\bar{3}m$, $Z = 4$), характерной для кристаллов со структурой эльпасолита. Рефлексы, соответствующие посторонним фазам, на дифрактограмме отсутствовали. Замещение тетраэдрического аммонийного катиона на сферический ион калия привело, как и следовало ожидать, к значительному уменьшению параметра элементарной ячейки ($a_0 = 0.8958 \text{ nm}$) по сравнению с криолитом $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$ ($a_0 = 0.9156 \text{ nm}$) [6].

Поисковые исследования с целью обнаружения фазовых переходов в $(\text{NH}_4)_2\text{KWO}_3\text{F}_3$ выполнялись путем изучения температурных зависимостей теплоемкости и параметров элементарной ячейки методами дифференциального сканирующего микрокалориметра (ДСМ) и порошкового рентгеновского дифрактометра.

Измерения теплоемкости образцов, полученных двумя методами, осуществлялись на приборе ДСМ-2М в интервале температур 110–330 К в режимах нагрева и охлаждения со скоростью $\pm 8 \text{ K/min}$. Масса образцов составляла 0.15–0.25 г. Обнаружено аномальное поведение теплоемкости, воспроизводимое при термодинамическом циклировании и, таким образом, свидетельствующее о наличии фазового перехода в этом соединении при температуре $T_0 = 235 \pm 2 \text{ K}$ (рис. 1). По результатам многократных измерений была определена величина соответствующего изменения энтальпии, оказавшаяся равной $\Delta H_0 = 1100 \pm 150 \text{ J/mole}$.

Данные о T_0 и ΔH_0 , полученные методом ДСМ на образцах, синтезированных разными методами, согласуются между собой в пределах ошибок измерений.

Существование структурного фазового перехода в $(\text{NH}_4)_2\text{KWO}_3\text{F}_3$ было подтверждено результатами порошковых рентгенограмм в широком температурном интервале на приборе ДРОН-2. Появление низкосимметричной фазы при $T < T_0$ проявилось в уширении и расщеплении рефлексов ($h00$) и ($hk0$). На рис. 2, а представлен характерный вид рефлекса (400) в кубической и искаженной фазах.

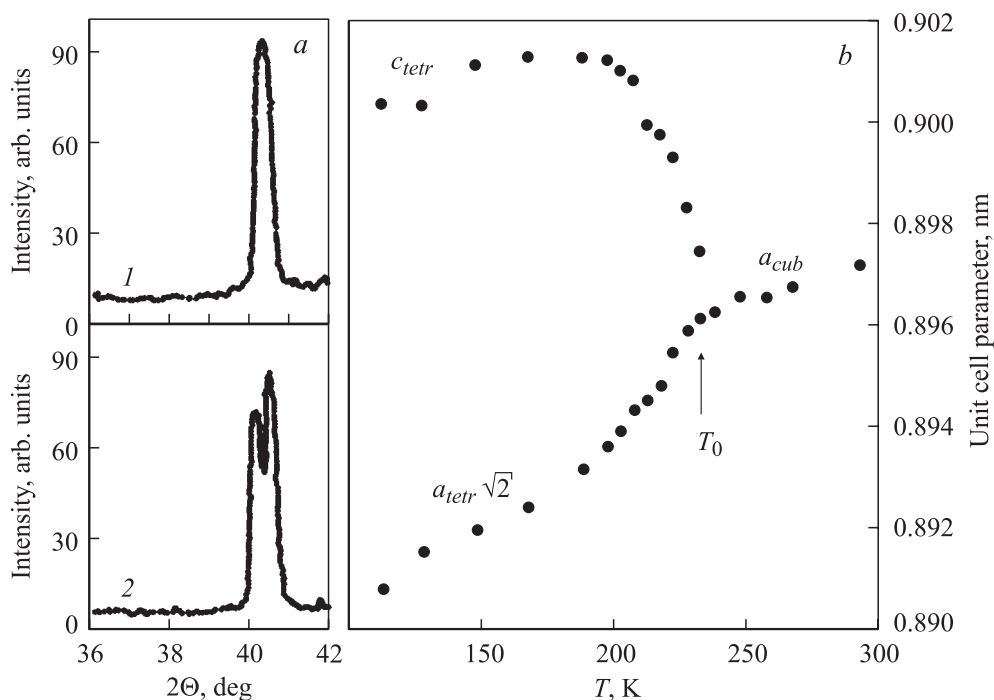


Рис. 2. Результаты рентгеновских исследований $(\text{NH}_4)_2\text{KWO}_3\text{F}_3$: *a* — рефлекс (400) при 293 (1) и 123 К (2); *b* — температурная зависимость параметров элементарной ячейки.

Большинство линий на рентгенограмме $(\text{NH}_4)_2\text{KWO}_3\text{F}_3$ удалось индентифицировать в приближении псевдотетрагональной ячейки. Температурная зависимость параметров ячейки $a_i(T)$ представлена на рис. 2, *b*. В точке перехода не происходит резкого изменения параметров, что свидетельствует в пользу фазового превращения второго рода. Это предположение подтверждается отсутствием гистерезиса температуры перехода, обнаруженного при исследованиях теплоемкости этого соединения методом ДСМ.

2. Калориметрические измерения и фазовая диаграмма

Для уточнения термодинамических параметров фазового перехода были проведены подробные исследования температурной зависимости теплоемкости $(\text{NH}_4)_2\text{KWO}_3\text{F}_3$ методом адиабатического калориметра в интервале температур 80–300 К.

Исследуемый образец массой 1.766 г герметично упаковывался в индиевый контейнер в атмосфере гелия. Измерения проводились в режимах дискретных ($\Delta T = 2.5\text{--}4.0$ К) и непрерывных ($dT/dt = 0.14$ К/мин) нагревов. Измерение температуры осуществлялось при помощи платинового термометра сопротивления.

На рис. 3, *a* представлены результаты исследования температурной зависимости теплоемкости эльпасолита $(\text{NH}_4)_2\text{KWO}_3\text{F}_3$. Как и в ДСМ-экспериментах, обнаружена одна аномалия теплоемкости. Уточненная температура фазового перехода составила $T_0 = 235.4 \pm 0.1$ К.

Штриховой линией на рис. 3, *a* показана решеточная теплоемкость C_L , которая определялась полиномиальной аппроксимацией экспериментальных данных $C_p(T)$ вне области существования аномалии теплоемкости. Избыточная теплоемкость ΔC_p определялась вычитанием решеточного вклада из полной теплоемкости. В точке перехода отношение $\Delta C_p/C_L$ оказалось невелико (25%), что подтверждает предположение о том, что $(\text{NH}_4)_2\text{KWO}_3\text{F}_3$ испытывает фазовый переход второго рода.

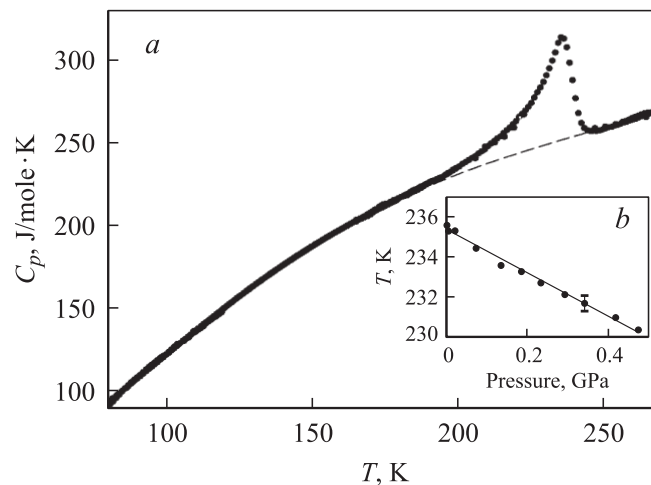


Рис. 3. Температурная зависимость теплоемкости в широком интервале температур (*a*) и фазовая T – p -диаграмма (*b*) оксифторида $(\text{NH}_4)_2\text{KWO}_3\text{F}_3$.

Величина изменения энтальпии структурного превращения определялась путем интегрирования функции $\Delta C_p(T)$ в интервале температур 170–250 К и оказалась равна $\Delta H_0 = 1060 \pm 60 \text{ J/mole}$.

Выполненные ранее исследования родственного криолита $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$, также обладающего при комнатной температуре исходной кубической структурой $Fm\bar{3}m$ и испытывающего в узком интервале температур последовательность из двух фазовых переходов, показали, что это соединение весьма чувствительно к воздействию гидростатического давления [6]. На фазовой T – p -диаграмме оксифторида $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$ уже при давлении $\sim 0.18 \text{ GPa}$ была обнаружена тройная точка.

С целью изучения влияния давления на устойчивость кубической фазы соединения $(\text{NH}_4)_2\text{KWO}_3\text{F}_3$ были проведены калориметрические исследования методом дифференциального термического анализа (ДТА). Экспериментальная методика определения зависимости $T(p)$ была подобна, использованной в [6]. На рис. 3, *b* можно видеть результаты изучения фазовой T – p -диаграммы. Установлено, что при увеличении гидростатического давления область существования кубической фазы расширяется. Барический коэффициент температуры фазового перехода составляет $dT_0/dp = -10.8 \pm 0.8 \text{ K} \cdot \text{GPa}^{-1}$. Тройных точек и фаз, индуцированных давлением, вплоть до 0.5 GPa обнаружено не было.

3. Структурные исследования

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

В дальнейшем планировалось анализировать совокупность экспериментальных результатов с целью изучения влияния изовалентного замещения $(\text{NH}_4)^+ \rightarrow \text{K}^+$ на свойства и структуру оксифторидов. Поэтому наряду со структурными исследованиями поликристаллического $(\text{NH}_4)_2\text{KWO}_3\text{F}_3$ мы также повторили их на $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$, несмотря на то, что ранее уточнение структуры последнего соединения было проведено в [5].

Все расчеты и обработка массивов экспериментальных данных проводилась по программам WTROR [14] и WINPLOTR [15]. Для описания формы пиков была выбрана функция Фойгта. При уточнении структуры координаты атомов водорода и азота были фиксированы. Учет атомов водорода приводил к уменьшению величин факторов надежности R . Тепловые параметры атомов Н и N также не уточнялись, так как эта процедура приводила к их отрицательным значениям. Заселенности позиций этих атомов не уточнялись.

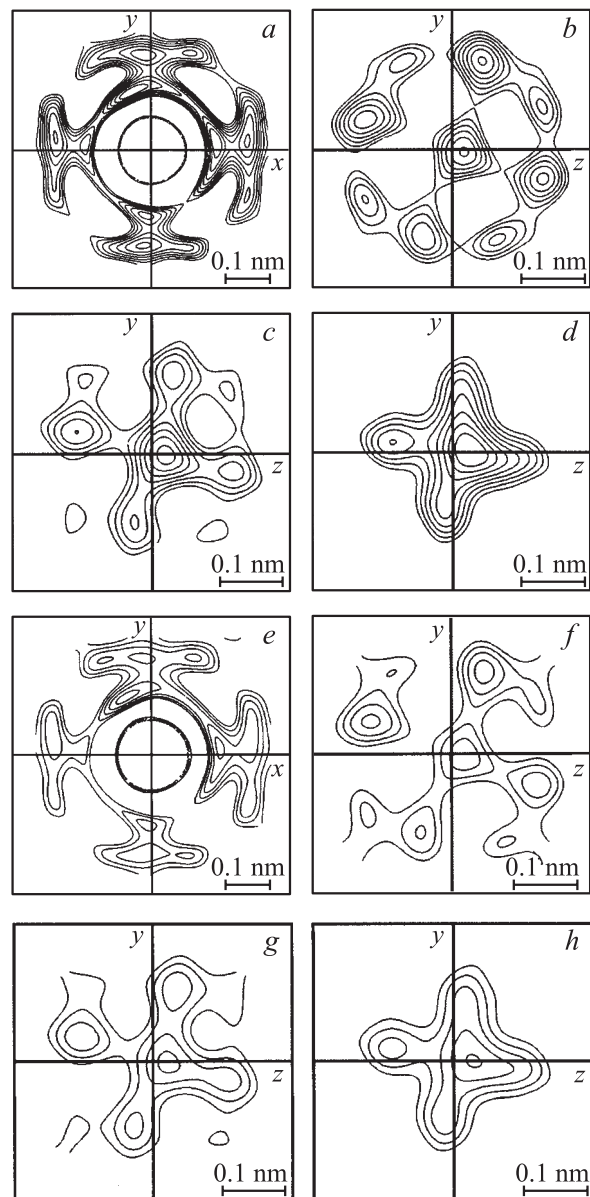


Рис. 4. Сечения электронной плотности (шаг 400 e/nm^3) для $(\text{NH}_4)_2\text{KWO}_3\text{F}_3$ (*a-d*) и $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$ (*e,h*): $z = 0$ (*a,e*); $x = 0.195$ (*b,f*), 0.215 (*c,g*), 0.235 (*d,h*).

Для начальной структурной модели обоих соединений были взяты координаты атомов исходного соединения $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$, полученные в [5]. Атомы О и F находились в положении $24e$ ($x; 0; 0$) с заселенностью позиции 0.5. Уточнение их x -координаты привело к значениям -0.2165 (5) и -0.2144 (6) для $(\text{NH}_4)_2\text{KWO}_3\text{F}_3$ и $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$ соответственно. Тепловые параметры атомов W и K уточнялись в изотропной модели.

По результатам исследований были построены карты электронной плотности (рис. 4). Наблюдаемая асимметричность картины распределения относительно осей может быть обусловлена аномальным поглощением рентгеновского излучения атомов вольфрама. При

Таблица 1. Параметры сбора данных и уточнения структур

Характеристика	$(\text{NH}_4)_2\text{KWO}_3\text{F}_3$	$(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$
Пространственная группа	$Fm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$
a_0 , nm	0.89585 (8)	0.91527 (2)
V , nm ³	0.71897 (1)	0.76674 (2)
2θ -интервал углов, deg	15.00–111.00	14.00–110.00
Число брэгговских рефлексов	40	40
Число уточняемых параметров	5	4
R_p , %	11.1	11.9
R_{wp} , %	13.1	14.1
R_B , %	5.03	5.2

Примечание. a_0 и V — параметр и объем элементарной ячейки. Факторы достоверности: R_p — профильный, R_{wp} — весовой профильный, R_B — брэгговский.

Таблица 2. Координаты атомов, изотропные тепловые параметры (B_{iso}) и заселенности позиций (p)

Атом	p	X	Y	Z	$B_{\text{iso}} \cdot 10^2$ nm ²
$(\text{NH}_4)_2\text{KWO}_3\text{F}_3$					
W	1.0	0	0	0	1.83 (2)
K	1.0	0.5	0.5	0.5	1.53 (7)
N	1.0	0.25	0.25	0.25	1.0
H	1.0	0.198	0.198	0.198	1.0
F	0.5	–0.2165 (5)	0	0	2.69*
O	0.5	–0.2165 (5)	0	0	2.69*
$(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$					
W	1.0	0	0	0	1.43 (8)
N (1)	1.0	0.25	0.25	0.25	1.0
H (1)	1.0	0.198	0.198	0.198	1.0
N (2)	1.0	0.5	0.5	0.5	1.0
H (2)	0.5	0.558	0.558	0.558	1.0
F	0.5	–0.2144 (6)	0	0	6.5*
O	0.5	–0.2144 (6)	0	0	6.5*

* Тепловой параметр анизотропной модели.

$z = 0$ эллипсоид тепловых колебаний атомов фтора и кислорода для обоих соединений представляет собой сильно деформированный эллипсоид вращения с одним из радиусов, близким к нулю (рис. 4, *a, e*). Таким образом, характер распределения электронной плотности свидетельствует о том, что тепловые параметры атомов O и F надо уточнять в анизотропном приближении. В результате этой процедуры параметры оказались следующими: $U_{11} = 0.5 \cdot 10^{-4}$ nm², $U_{22} = U_{33} = 1.01 (7) \cdot 10^{-4}$ nm² для $(\text{NH}_4)_2\text{KWO}_3\text{F}_3$ и $U_{11} = 0.5 \cdot 10^{-4}$ nm², $U_{22} = U_{33} = 3.1 (7) \cdot 10^{-4}$ nm² для $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$. Окончательные результаты уточнений структур обоих соединений представлены в табл. 1, координаты атомов, изотропные тепловые параметры и заселенности позиций приведены в табл. 2.

4. Обсуждение результатов

Итак, в результате калориметрических, рентгеновских и ДТА-исследований под давлением кристалла $(\text{NH}_4)_2\text{KWO}_3\text{F}_3$ установлено, что замещение тетраэдрического катиона в положении *4b* на сферический сопровождается следующими эффектами.

Кубическая фаза $Fm\bar{3}m$ при комнатной температуре сохраняется, а температура потери ее устойчивости повышается на ~ 35 К.

Род фазового перехода из кубической фазы меняется с первого ($(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$) на второй ($(\text{NH}_4)_2\text{KWO}_3\text{F}_3$). При этом отношение $\Delta C_p/C_L$, как показано выше и в [6], в обоих соединениях составляет $\sim 25\%$. К тому же избыточная теплоемкость существует в достаточно широкой области температур.

Представляет интерес проанализировать температурную зависимость аномальной теплоемкости обоих соединений, связанной со структурными превращениями, в рамках термодинамической теории Л.Д. Ландау. В соответствии с [16], величина $(\Delta C_p/T)^{-2}$ ниже точки перехода является линейной функцией температуры

$$\left(\frac{\Delta C_p}{T}\right)^{-2} = \left(\frac{2\sqrt{B^2 - 3A'C}}{A_T^2}\right)^2 + \frac{12C}{A_T^3}(T_0 - T). \quad (1)$$

Здесь $A = A' + A_T(T - T_0)$, B, C — коэффициенты термодинамического потенциала $\Delta\Phi(p, T, \eta) = A\eta^2 + B\eta^4 + C\eta^6$.

Температурные зависимости обратного квадрата избыточной теплоемкости представлены на рис. 5. Видно, что зависимость (1) для обоих вольфрамовых соединений выполняется в интервале температур $\sim (T_0 - 8$ К). Для $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$, испытывающего два последовательных перехода первого рода в интервале всего лишь ~ 1.5 К, поведение теплоемкости анализировалось относительно точки низкотемпературного перехода T_2 .

В табл. 3 приведены отношения коэффициентов уравнения (1) и величина N , характеризующая степень близости переходов к трикритической точке [16]

$$N = \sqrt{\frac{B^2}{3A_T C T_C}}. \quad (2)$$

Здесь $T_C = T_0 - B^2/(4A_T C)$ — температура Кюри.

На основании полученных в настоящей работе данных о теплоемкости эльпасолита $(\text{NH}_4)_2\text{KWO}_3\text{F}_3$ была рассчитана величина энтропии фазового перехода

Таблица 3. Термодинамические параметры фазовых переходов в соответствии с (1) и (2) в соединениях $(\text{NH}_4)_2\text{KWO}_3\text{F}_3$ и $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$

Соединение	$A_T^2/B, \text{J/mole} \cdot \text{K}^2$	$A_T^3/C, \text{J}^2/\text{mole}^2 \cdot \text{K}^3$	N
$(\text{NH}_4)_2\text{KWO}_3\text{F}_3$	0.615	2.64	0.099
$(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$	0.32	1.84	0.175

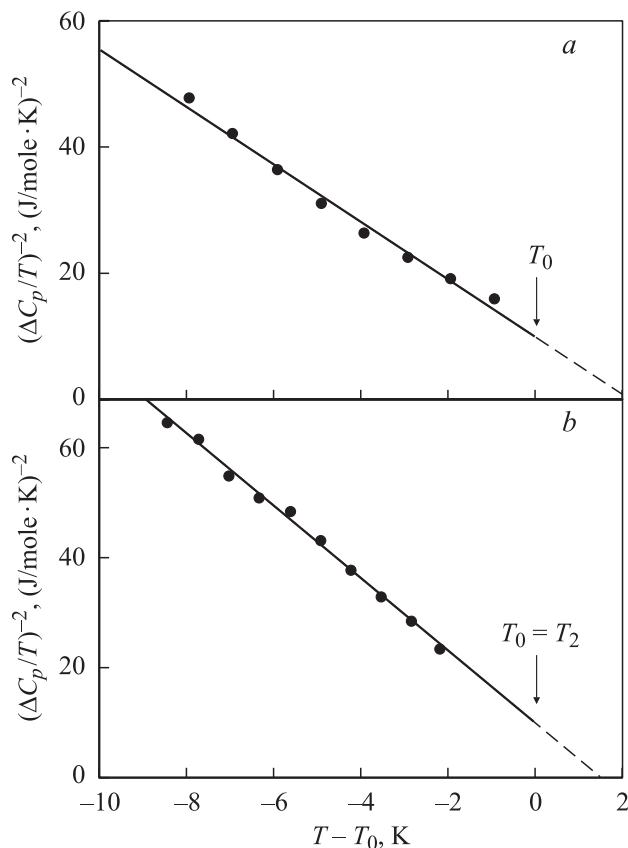


Рис. 5. Температурные зависимости обратного квадрата избыточной теплоемкости соединений $(\text{NH}_4)_2\text{KWO}_3\text{F}_3$ (a) и $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$ (b).

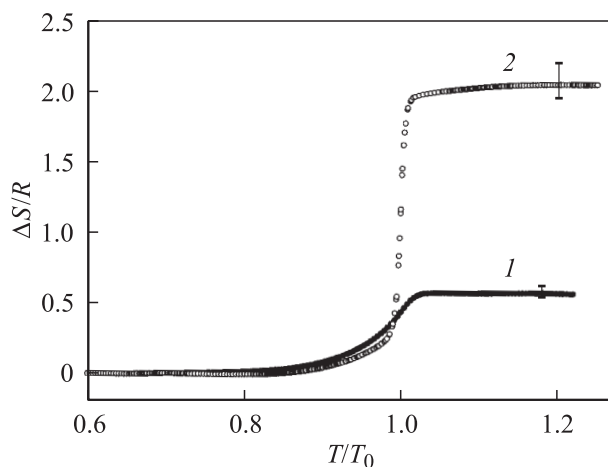


Рис. 6. Температурные зависимости энтропии фазовых переходов в $(\text{NH}_4)_2\text{KWO}_3\text{F}_3$ (1) и $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$ (2) [6], R — универсальная газовая постоянная.

$\Delta S_0 = 4.7 \pm 0.3 \text{ J/mole} \cdot \text{K}$. Характер ее изменения с температурой можно видеть на рис. 6, где для сравнения представлена также зависимость $\Delta S/T$ криолита $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$ [6]. Очевидно, что исследованная замена катиона привела к значительному уменьшению энтропии.

пии. Это может быть связано с тем, что либо в исходной фазе структура $(\text{NH}_4)_2\text{KWO}_3\text{F}_3$ является более упорядоченной, либо при обнаруженном переходе в этом соединении происходит лишь частичное упорядочение критических ионов. В последнем случае можно предположить, что при более низких температурах ($T < 80 \text{ K}$) исследованный эльпасолит претерпевает дополнительный фазовый переход.

Тетраэдрический катион в позиции $4b$ решетки $Fm\bar{3}m$ разупорядочен из симметричных соображений по двум положениям. Замена его на сферический катион должна приводить к существенному уменьшению степени разупорядочения структуры. И такая картина действительно наблюдалась в ряду родственных фторидов $(\text{NH}_4)_3\text{GaF}_6 \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{KGaF}_6$ [13]: переход типа порядок–беспорядок в криолите ($\Delta S = R \ln 16$) трансформировался в результате замещения катиона в превращение типа смещения ($\Delta S \approx 0.1R$).

Определенная нами энтропия перехода в $(\text{NH}_4)_2\text{KWO}_3\text{F}_3$ ($\sim R \ln 1.76$) намного превышает свойственную переходам смещения и близка к величине $\Delta S_1 = R \ln 1.68$, характерной для криолита $\text{K}_3\text{WO}_3\text{F}_3$ [3], который испытывает последовательность из двух фазовых переходов. С нашей точки зрения, эти факты свидетельствуют как о действительно существенном влиянии размера и формы катиона в позиции $4b$ на механизм перехода, так и об обоснованности предположения о возможности дальнейшего искажения структуры в эльпасолите $(\text{NH}_4)_2\text{KWO}_3\text{F}_3$.

Ответ на вопрос о характере разупорядочения по крайней мере октаэдрических ионов можно получить путем анализа электронной плотности, сечения которой для вольфрамовых оксифторидов показаны на рис. 4. Видно, что контуры плотности обоих соединений практически идентичны на различных расстояниях сечений от центра октаэдра. Однако концентрация изолиний, соответствующих координате атома кислорода (фтора) в положении $24e$ ($x = 0.215$), больше для $(\text{NH}_4)_2\text{KWO}_3\text{F}_3$. Указанные факты свидетельствуют о том, что кислородно-фторные октаэдры разупорядочены в кубической фазе обоих оксифторидов, но степень их разупорядоченности в калиевом соединении меньше.

Для дальнейшего выяснения деталей механизма перехода в $(\text{NH}_4)_2\text{KWO}_3\text{F}_3$, на наш взгляд, необходимо выполнить калориметрические исследования ниже 80 K , определить симметрию и уточнить структуру искаженной фазы.

Список литературы

- [1] I.N. Flerov, M.V. Gorev, K.S. Aleksandrov, A. Tressaud, J. Grannec, M. Couzi. *Materials Science & Engineering R* **24**, 3, 81 (1998).
- [2] Von G. Pausewang, W. Rüdorff. *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **364**, 1–2, 69 (1969).
- [3] G. Péraudeau, J. Ravez, P. Hagenmüller, H. Arend. *Solid State Commun.* **27**, 591 (1978).

- [4] M. Fouad, J.P. Chaminade, J. Ravez, P. Hagenmüller. *Rev. Chim. Min.* **24**, 1 (1987).
- [5] A.A. Udovenko, N.M. Laptash, I.G. Maslennikova. *J. Fluorine Chem.* **124**, 5 (1999).
- [6] И.Н. Флёров, М.В. Горев, В.Д. Фокина, А.Ф. Бовина, Н.М. Лапгаш. *ФТТ* **46**, 5, 888 (2004).
- [7] K. Moriya, T. Matsuo, H. Suga, S. Seki. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **50**, 8, 1920 (1977).
- [8] K. Moriya, T. Matsuo, H. Suga, S. Seki. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **52**, 11, 1352 (1979).
- [9] A. Tressaud, S. Khairoun, L. Rabardel, T. Kobayashi, T. Matsuo, H. Suga. *Phys. Stat. Sol. A* **96**, 2, 407 (1986).
- [10] K. Hirokawa, Y. Furukawa. *J. Phys. Chem. Sol.* **49**, 9, 1047 (1988).
- [11] W. Massa, G. Pausewang. *Mat. Res. Bul.* **13**, 361 (1978).
- [12] И.Н. Флёров, М.В. Горев, Т.В. Ушакова. *ФТТ* **41**, 3, 523 (1999).
- [13] И.Н. Флёров, М.В. Горев, М.Л. Афанасьев, Т.В. Ушакова. *ФТТ* **43**, 12, 2204 (2001).
- [14] P.-E. Werner, L. Eriksson, M. Westdahl. *J. Appl. Crystallogr.* **18**, 367 (1985).
- [15] T. Roisnel, J. Rodrigues-Carvajal. *Proceedings of the European Powder Diffraction Conference (EPDIC7)* **378-381**, 118 (2001).
- [16] К.С. Александров, И.Н. Флёров. *ФТТ* **21**, 2, 327 (1979).