

Теплоемкость, структурный беспорядок и фазовый переход в криолите $(\text{NH}_4)_3\text{Ti}(\text{O}_2)\text{F}_5$

© И.Н. Флёрв, М.В. Горев, В.Д. Фокина, М.С. Молокеев, А.Д. Васильев, А.Ф. Бовина, Н.М. Лапташ*

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

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

E-mail: flerov@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 28 ноября 2005 г.)

В широком интервале температур выполнены исследования теплоемкости, фазовых диаграмм температура–давление и параметров элементарной ячейки криолита $(\text{NH}_4)_3\text{Ti}(\text{O}_2)\text{F}_5$. Обнаружен фазовый переход при 226 К, определены его термодинамические характеристики и их зависимость от способа кристаллизации. Уточнены координаты и тепловые параметры атомов в фазе $Fm\bar{3}m$. Анализ распределения электронной плотности и энтропии перехода показал, что механизм структурного превращения определяется в первую очередь поворотами октаэдров $\text{Ti}(\text{O}_2)\text{F}_5$. Рассмотрены возможные модели разупорядочения тетраэдрических аммонийных групп.

Работа выполнена при финансовой поддержке Красноярского краевого фонда науки — РФФИ (грант № 05-02-97707-р_нисей) и СО РАН (Лаврентьевский конкурс молодежных проектов — грант № 51). В.Д. Фокина благодарит за финансовую поддержку Фонд содействия отечественной науке.

PACS: 77.80.-e; 77.84.Dy; 65.40.Ba

Впервые материалы из обширной группы оксифторидов $A_2A'MO_xF_{6-x}$ ($x = 1, 2, 3$) были синтезированы и охарактеризованы рентгеновским методом при комнатной температуре в [1]. Соединения с атомарными катионами A и A' ($R_A > R_{A'}$) в подавляющем большинстве случаев оказались принадлежащими к кубической эльпасолитоподобной структуре с пространственной группой $Fm\bar{3}m$ ($Z = 4$), каркас которой образован фтор-кислородными октаэдрами. Что касается оксифторидов с $A = A'$ (криолиты), то их структура при комнатной температуре считалась искаженной и была определена как псевдотетрагональная. Дальнейшие исследования [2,3] показали, что обе группы соединений при комнатной температуре являются сегнетоэлектриками и испытывают переход в параэлектрическую кубическую фазу ($Fm\bar{3}m$) лишь при повышении температуры в результате одного или двух последовательных структурных превращений. При этом предполагалось, что низкотемпературный переход является сегнетоэластическим, связанным, по крайней мере в криолитах, с процессами упорядочения в анионной октаэдрической подрешетке.

Недавние подробные структурные исследования соединений $(\text{NH}_4)_3MO_xF_{6-x}$ ($x = 1.3$; $M = \text{Ti}, \text{W}$) показали, что замещение сферического катиона в структуре фтор-кислородных криолитов тетраэдрическим ионом аммония приводит к тому, что кубическая структура остается стабильной и при комнатной температуре [4,5].

В то же время известно, что кубическая симметрия $Fm\bar{3}m$ может сохраняться и в родственных соединениях с семикоординированным анионом. К этому выводу привели, например, неоднократные исследования при комнатной температуре структуры соединений

$(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$ [6,7] и $(\text{NH}_4)_3\text{Ti}(\text{O}_2)\text{F}_5$ [8–10]. На первом этапе уточнения структуры $(\text{NH}_4)_3\text{Ti}(\text{O}_2)\text{F}_5$ [8] предполагалось, что группу $\text{Ti}(\text{O}_2)\text{F}_5^{3-}$ можно рассматривать как статистически ориентированную пентагональную бипирамиду. Тем не менее была предложена пространственная группа $Fm\bar{3}m$ с разупорядочением атомов F(O) по четырем положениям (позиция 96j). Более подробные структурные исследования этого соединения [9] позволили считать, что из-за короткой связи O—O ионная группа $\text{Ti}(\text{O}_2)\text{F}_5^{3-}$ с большой вероятностью представляет собой октаэдр. При этом „гантель“ O_2^{2-} статистически занимает одну из вершин октаэдра, будучи ориентированной в плоскости, перпендикулярной оси четвертого порядка, по двум равновероятным направлениям, соответствующим позиции 96j. В то же время, согласно этой модели, атомы фтора остаются упорядоченными, совершая при этом ярко выраженные анизотропные колебания относительно положения 24e.

В работах [9,10] показано, что аммонийные катионы, находящиеся в межоктаэдрических полостях (позиция 8c), упорядочены, в то время как расположенные в центре октаэдров (4b) являются разупорядоченными. Характер разупорядочения атомов водорода в соответствии с моделями, предложенными в [8] и [9], различен. В первом случае атомы H находятся в позиции 24e, что отвечает упорядоченному состоянию тетраэдров. На наш взгляд, это выглядит довольно странным, так как в соответствии с кубической симметрией $Fm\bar{3}m$ каждый из тетраэдров в центре октаэдров должен иметь, как минимум, два равновероятных положения, что соответствует позиции 32f для атомов водорода. Что касается модели [9], то здесь было предложено шесть равновероятных

положений атомов водорода (96к). Два из них связаны с поворотом тетраэдров вокруг оси второго порядка и три отвечают водородным связям $N-H \dots F(O_2)$. Следует заметить, что относительно характера тепловых колебаний тетраэдров авторы [10] придерживаются точки зрения, аналогичной [9].

Представляет интерес оценить возможные изменения энтропии ΔS для двух различных моделей структуры $Fm\bar{3}m$ в $(NH_4)_3Ti(O_2)F_5$, предложенных в [8–10], в случае ее полного упорядочения в результате фазового перехода. Согласно [8], максимальная величина ΔS должна состоять из вкладов от упорядочения октаэдров (каждый из пяти атомов F занимает четыре равновероятных положения, кислородная группа $O-O$ — два положения) $R \ln[(5 \cdot 4 + 2)/6]$ и атомов H $R \ln 6/4$. В модели [9,10] наибольший вклад в изменение энтропии обусловлен упорядочением тетраэдров ($R \ln 6$), в то время как за счет разупорядоченности лишь группы O_2^{2-} в вершине октаэдра соответствующий вклад в ΔS составляет $\sim 1/6(R \ln 2)$. Однако, несмотря на то что атомы фтора упорядочены, в результате перехода вклад в энтропию, обусловленный их малым смещением в структуре эльпасолита-криолита, может составить $\sim 0.2R$ в соответствии с [11]. Для большей наглядности имеет смысл представить энтропии фазовых переходов в размерных единицах: $\sim 14 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ [8] и $\sim 17.5 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ [9]. Таким образом, эти значительно различающиеся модели кубической решетки $Fm\bar{3}m$ дают относительно близкие по величине энтропии фазового перехода, сопровождающегося полным упорядочением структуры. Однако такое отличие вполне может быть обнаружено при исследовании теплоемкости методом адиабатического калориметра, позволяющим определять величины ΔS указанного выше порядка с точностью 4–6%.

До сих пор вопрос об устойчивости кубической фазы оксифторида $(NH_4)_3Ti(O_2)F_5$ не рассматривался, хотя тот факт, что структура соединения при комнатной температуре является разупорядоченной, свидетельствует о возможности реализации при понижении температуры единичного или последовательных фазовых переходов, связанных с упорядочением структурных элементов.

В настоящей работе проведено исследование влияния внешних параметров (температура и давление) на поведение некоторых физических свойств аммонийного криолита $(NH_4)_3Ti(O_2)F_5$.

1. Синтез и поисковые исследования

Соединение $(NH_4)_3Ti(O_2)F_5$ было приготовлено методом синтеза из раствора в соответствии с реакцией $(NH_4)_3TiF_6 + NH_4F + H_2O_2 = (NH_4)_3Ti(O_2)F_5 + 2HF$.

К раствору $(NH_4)_3TiF_6$ добавляли избыток (50–100% по отношению к стехиометрической пропорции) NH_4F (40%-раствор) и затем концентрированный раствор (30%) H_2O_2 . В результате образовывался обильный

осадок $(NH_4)_3Ti(O_2)F_5$ желто-лимонного цвета, состоящий из мелких ($\sim 10 \mu\text{m}$) октаэдрических монокристаллов. После отделения твердой фазы из раствора при дальнейшем медленном его испарении на воздухе образовывались ярко-желтые монокристаллы с размером ребра 200–1000 μm . В дальнейшем образцы, полученные на разных стадиях кристаллизации (быстрой и медленной), будем классифицировать как А (мелкие) и В (крупные).

Характеризация полученных соединений при комнатной температуре осуществлялась с помощью рентгеновского дифрактометра (ДРОН-2). Было установлено, что оба типа кристаллов оксифторида $(NH_4)_3Ti(O_2)F_5$ являются кубическими (пр. гр. $Fm\bar{3}m$, $Z = 4$) с небольшим различием параметров их элементарных ячеек: $a_0 = 9.2285 \text{ \AA}$ (А) и 9.2367 \AA (В). В соответствии с порошковыми дифрактограммами признаков присутствия посторонних фаз в образцах не обнаружено.

Поиск возможных фазовых переходов, обусловленных обсуждавшимся выше беспорядком отдельных атомов в структуре $Fm\bar{3}m$, на первом этапе был проведен в области низких температур с помощью дифференциального сканирующего калориметра (ДСМ-2М) и порошкового рентгеновского дифрактометра.

Измерения теплоемкости осуществлялись в интервале температур 110–310 К в режимах нагрева и охлаждения со скоростью 8 К/мин. Масса образцов составляла 0.10–0.15 г. Методика определения теплоемкости была аналогичной использованной нами в [12]. В калориметрических исследованиях в образцах обоих типов обнаружены воспроизводимые аномалии теплоемкости, свидетельствующие о нарушении стабильности исходной кубической фазы. Однако при этом оказалось, что фазовые переходы в этих образцах хотя и происходят при близких температурах, но характеризуются как существенно различающимся поведением аномальной теплоемкости (рис. 1, а, б), так и разными величинами термодинамических параметров. Так, на температурной зависимости избыточной теплоемкости $\Delta C_p(T)$, характерной для кристаллов А, аномалия представляет собой широкий „бугор“ с острым пиком на правом плече. Поскольку низкотемпературная часть аномалии не отражает характерного для фазовых переходов поведения теплоемкости, в дальнейшем будем называть соответствующую ей температуру температурой максимума $T_m = 203 \pm 4 \text{ K}$. Аномалию при $T_0 = 225 \pm 2 \text{ K}$ мы связываем с изменением в структуре в результате фазового перехода. В пользу такого утверждения свидетельствуют и данные поляризационно-оптических наблюдений, в которых при 225 К зарегистрировано появление анизотропии и двойниковой структуры, которая при дальнейшем понижении температуры не изменяется.

Аномалия теплоемкости кристаллов В наблюдалась при температуре $T_0 = 227 \pm 2 \text{ K}$ и представляла собой острый практически симметричный пик. Энтальпии соответствующих тепловых эффектов в обоих кристаллах составили $\Sigma \Delta H_i = 700 \text{ J/mol}$ (А) и $\Delta H_0 = 1800 \text{ J/mol}$ (В).

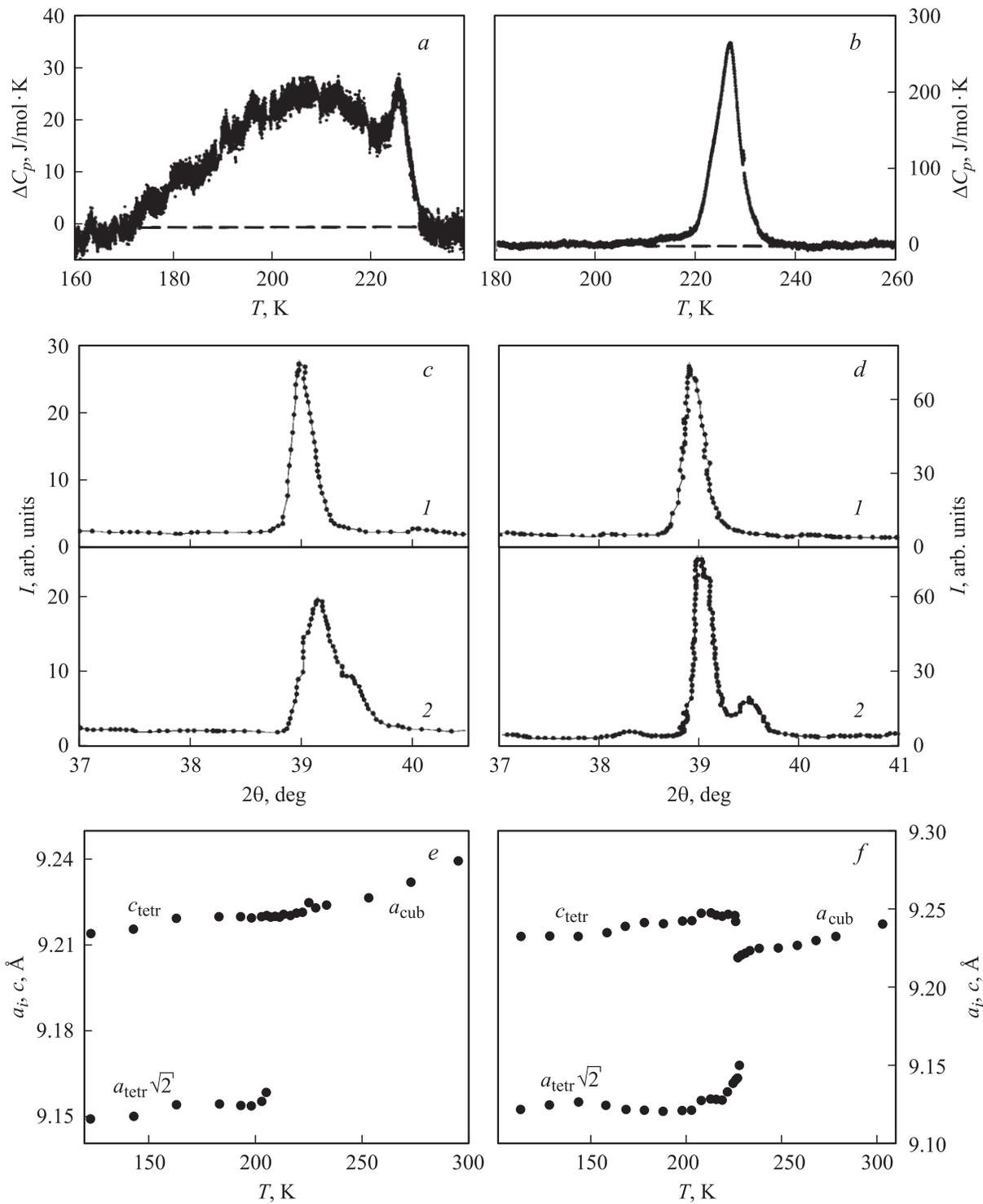


Рис. 1. Результаты исследования оксифторида $(\text{NH}_4)_3\text{Ti}(\text{O}_2)\text{F}_5$: избыточная теплоемкость кристаллов *A* (*a*) и *B* (*b*) по данным ДСМ-измерений; рефлекс (400) при 293 (*1*) и 123 К (*2*) для *A* (*c*) и *B* (*d*); температурная зависимость параметров элементарной ячейки кристаллов *A* (*e*) и *B* (*f*).

В первом случае приведена суммарная величина энтальпии, так как разделить аномалии при T_0 и T_m нам не удалось.

Наличие фазовых переходов в изученных образцах $(\text{NH}_4)_3\text{Ti}(\text{O}_2)\text{F}_5$ было подтверждено также результатами

исследований порошковых рентгенограмм в широком интервале температур (120–300 К). Появление низкосимметричной фазы при понижении температуры в обоих образцах проявилось в уширении и расщеплении рефлексов ($h00$) и ($hk0$). Характерный вид рефлек-

сов (400) в кубической и искаженной фазах показан на рис. 1, *c, d*. Очевидно, что более яркое расщепление этого рефлекса характерно для кристаллов *B*. Большинство линий на рентгенограммах низкотемпературных фаз удалось индиферировать в приближении псевдотетрагональной ячейки, так же как это было сделано ранее для кристалла $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$ [5]. Но в отличие от последнего на рентгенограммах $(\text{NH}_4)_3\text{Ti}(\text{O}_2)\text{F}_5$ не было обнаружено признаков изменения трансляционной симметрии кристаллической решетки.

Температурные зависимости параметров элементарной ячейки $(\text{NH}_4)_3\text{Ti}(\text{O}_2)\text{F}_5$ представлены на рис. 1, *e, f*. В поведении параметров обоих кристаллов наблюдается резкий скачок, который свидетельствует о том, что оба образца исследованного соединения испытывают ярко выраженный переход первого рода. Несмотря на то что для кристаллов *A* обнаружены две аномалии теплоемкости, на зависимости $a_i(T)$ наблюдается лишь одна особая температурная точка при T_0 . Таким образом, кристаллы *A*, так же как кристаллы *B*, испытывают один фазовый переход.

Наряду с этим следует отметить и различие в поведении $a_i(T)$. Если в крупных кристаллах скачок характерен для обоих параметров, то в мелких поведении параметра c практически не меняется в результате перехода.

2. Исследование теплоемкости и восприимчивости к давлению

Более подробные исследования теплоемкости $(\text{NH}_4)_3\text{Ti}(\text{O}_2)\text{F}_5$ были проведены методом адиабатического калориметра. Образцы герметично упаковывались в индиевые контейнеры в атмосфере гелия. Массы образцов составляли 0.68 г (*A*) и 0.75 г (*B*). Измерения осуществлялись в интервале температур 85–280 К в режимах дискретных и непрерывных нагревов. Подробности эксперимента описаны в [5].

Результаты, полученные методом ДСМ, были в целом подтверждены (рис. 2). В кристалле *A* наблюдались две аномалии теплоемкости при уточненных температурах $T_0 = 225.5 \pm 0.5$ К и $T_m = 205 \pm 2$ К, в соединении *B* — одна аномалия при $T_0 = 226 \pm 0.05$ К. Теплоемкость последнего кристалла вблизи температуры фазового перехода дополнительно исследовалась методом квазистатических термограмм со скоростью изменения температуры $|dT/d\tau| = 4 \cdot 10^{-2}$ К/мин (рис. 2, *c*). Гистерезис температуры перехода составил 1.7 ± 0.05 К.

Для обоих образцов регулярная теплоемкость C_L определялась полиномиальной аппроксимацией экспериментальных данных $C_p(T)$ вне области существования аномального вклада теплоемкости. Избыточная теплоемкость $\Delta C_p(T)$ определялась вычитанием регулярного вклада из полной теплоемкости. Величина избыточной энтальпии в $(\text{NH}_4)_3\text{Ti}(\text{O}_2)\text{F}_5$ вычислялась путем интегрирования функций $\Delta C_p(T)$ по температуре

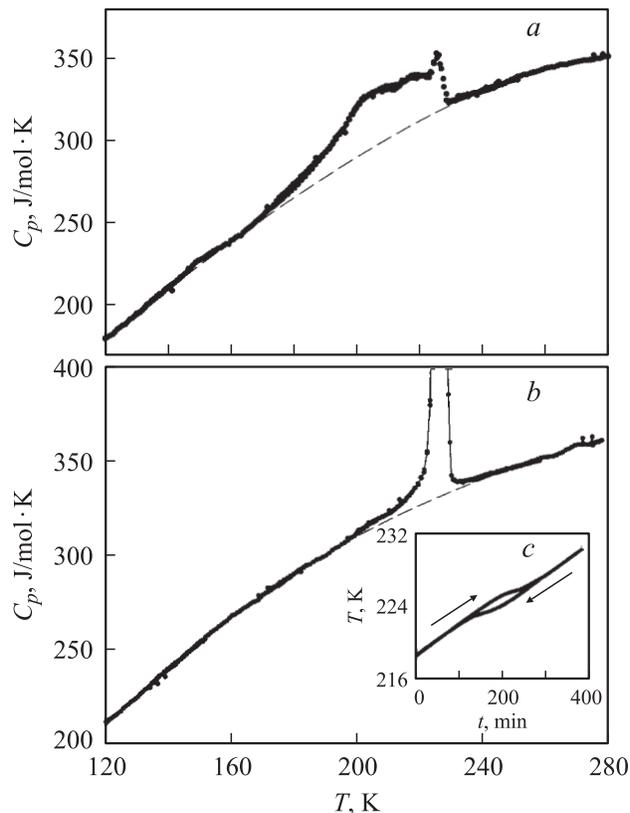


Рис. 2. Температурная зависимость кристаллов *A* (*a*) и *B* (*b*) криолита $(\text{NH}_4)_3\text{Ti}(\text{O}_2)\text{F}_5$ и термограмма образца *B* (*c*).

в интервале 160–240 К (кристаллы *A*) и 195–250 К (кристаллы *B*) и составила $\Sigma\Delta H_i = 1200 \pm 70$ Дж/моль и $\Delta H_0 = 2000 \pm 100$ Дж/моль соответственно. Отношение величины скрытой теплоты, вычисленной из данных, полученных методом квазистатических термограмм, к полному изменению энтальпии при переходе в кристаллах *B* составило $\delta H_0/\Delta H_0 = 0.75$, что вместе с данными, полученными рентгеновским методом, свидетельствует в пользу фазового превращения первого рода, весьма далекого от трикритической точки.

В соответствии с поведением параметров ячейки кристаллов *A* можно было ожидать, что и в этом случае переход из кубической фазы будет ярко выраженным превращением первого рода. Из характера зависимости теплоемкости этого кристалла (рис. 2, *a*) следует, что скрытая теплота если и существует, то может быть связана только с аномалией при T_0 . Однако ввиду малости этой аномалии невозможно было экспериментально убедиться в наличии или отсутствии δH_0 .

Ранее при исследовании фазовой диаграммы температура–давление оксифторида $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$, испытывающего при атмосферном давлении одно структурное превращение [5], было обнаружено, что искажения структуры в этом соединении под давлением могут происходить поэтапно. На T – p -диаграмме обнаружены тройные точки и фазы, индуцированные давлением.

Таблица 1. Параметры сбора данных и уточнения структуры

Характеристика	$(\text{NH}_4)_3\text{Ti}(\text{O}_2)\text{F}_5$ (A)	$(\text{NH}_4)_3\text{Ti}(\text{O}_2)\text{F}_5$ (B)	$(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$
Пространственная группа	$Fm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$
$a_0, \text{Å}$	9.2367 (1)	9.22850 (6)	9.1090 (1)
$V, \text{Å}^3$	788.04 (3)	785.947 (9)	755.80 (2)
Интервал углов 2θ , deg	15.00–110.00	15.00–110.00	15.00–110.00
Число брэгговских рефлексов	46	46	41
Число уточняемых параметров	9	9	5
R_p	18.6	12.3	15.6
R_{wp}	18.2	14.8	16.5
R_B	5.91	5.71	5.56

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

С целью выяснения влияния гидростатического давления на температуру потери устойчивости кубической фазы $(\text{NH}_4)_3\text{Ti}(\text{O}_2)\text{F}_5$ были проведены исследования обоих образцов этого соединения методом ДТА под давлением в интервале 0–0.6 ГПа. Методические подробности экспериментов были описаны нами в [5].

Установлено, что в образцах A и B при повышении давления рост температур потери устойчивости кубической фазы характеризуется близкими по величине скоростями dT/dp , равными 40.5 ± 2.0 К/ГПа (A) и 44.0 ± 2.0 К/ГПа (B) (рис. 3). Низкотемпературная аномалия теплоемкости образца A смещается под давлением значительно быстрее (212 ± 10 К/ГПа), и в районе 0.15 ГПа наблюдается слияние обеих аномалий (рис. 3, a). Мы не склонны отождествлять точку слияния аномалий с классической тройной точкой, так как в

интервалах температур T_0-T_m и $T < T_m$ симметрия кристалла одна и та же. При более высоких давлениях величина dT_0/dp в образце A изменяется до значения 48.7 ± 2.0 К/ГПа. Тройных точек на фазовой $T-p$ диаграмме образца B не наблюдалось (рис. 3, b).

К сожалению, уточнить структуру низкотемпературной фазы $(\text{NH}_4)_3\text{Ti}(\text{O}_2)\text{F}_5$ до сих пор не удалось, но из порошковых рентгенограмм видно, что она по крайней мере отлична от структуры искаженной фазы соединения $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$ при атмосферном давлении, в которой наблюдалось появление сверхструктуры [5].

3. Рентгеновские исследования

Как упоминалось выше, структура соединения $(\text{NH}_4)_3\text{Ti}(\text{O}_2)\text{F}_5$ уточнялась неоднократно, однако не существовало единого мнения о характере разупорядочения атомов фтора и водорода [8–10]. Обнаруженное в калориметрических и рентгеновских экспериментах существенное различие в поведении теплоемкости и параметров элементарной ячейки кристаллов A и B одного и того же соединения, полученных разными способами, стимулировало нас провести повторные подробные исследования структуры кубической фазы с целью уточнения координат атомов и характера разупорядочения по крайней мере октаэдрических ионных групп. А поскольку один из вопросов, решаемых в настоящей работе, связан с выяснением влияния состава анионной группы на устойчивость структуры $Fm\bar{3}m$, рентгеновские исследования были выполнены также и для кристалла $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$, термодинамические свойства которого были изучены нами ранее [5].

Рентгенограммы поликристаллических образцов для последующего уточнения структур методом Ритвельда получены на дифрактометре D8-ADVANCE ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, $\theta-2\theta$ -сканирование). Шаг сканирования по углу 2θ равен 0.02° , экспозиция 15 с в точке. Для уменьшения влияния текстуры на интенсивности отражений образцы вращались с частотой 0.5 s^{-1} .

Параметры ячеек определены при помощи программы WTREOR [13] и уточнены в ходе подгонки профилей

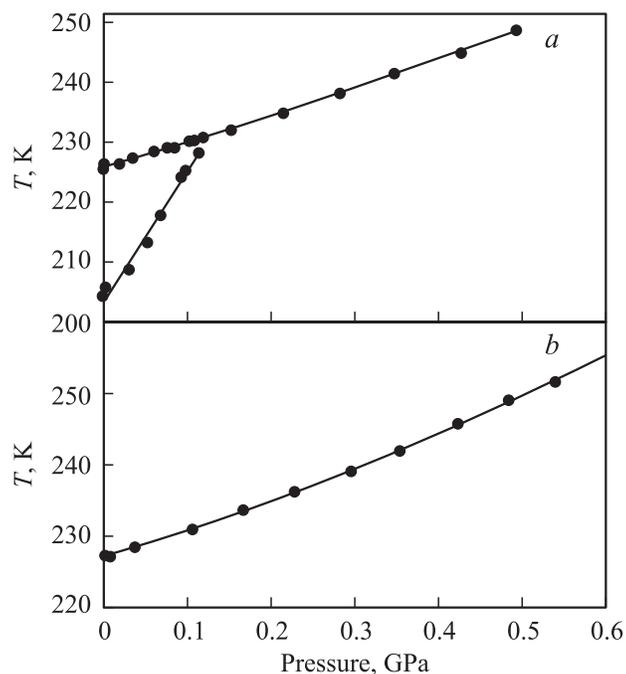


Рис. 3. Фазовые диаграммы кристаллов A (a) и B (b) криолита $(\text{NH}_4)_3\text{Ti}(\text{O}_2)\text{F}_5$.

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

Атом	p	X	Y	Z	$B_{iso}, \text{Å}^2$
(NH ₄) ₃ TiO ₂ F ₅ (A)					
Ti	1.0	0	0	0	1.50 (4)
N (1)	1.0	0.5	0.5	0.5	3.6 (2)
H (1)	1.0	0.555	0.555	0.555	1.0
N (2)	1.0	0.25	0.25	0.25	3.1 (1)
H (2)	1.0	0.198	0.198	0.198	1.0
F	0.833	0.2057 (3)	0	0	5.83*
O	0.0833	0	0.189 (1)	0.107 (1)	1.2 (3)
(NH ₄) ₃ TiO ₂ F ₅ (B)					
Ti	1.0	0	0	0	1.36 (4)
N (1)	1.0	0.5	0.5	0.5	3.5 (2)
H (1)	1.0	0.56	0.56	0.56	1.0
N (2)	1.0	0.25	0.25	0.25	2.7 (1)
H (2)	1.0	0.198	0.198	0.198	1.0
F	0.833	0.2059 (3)	0	0	6.9*
O	0.0833	0	0.172 (1)	0.102 (1)	2.6 (4)
(NH ₄) ₃ TiOF ₅					
Ti	1.0	0	0	0	2.34 (8)
N (1)	1.0	0.5	0.5	0.5	4.7 (4)
H (1)	1.0	0.56	0.56	0.56	1.0
N (2)	1.0	0.25	0.25	0.25	3.4 (2)
H (2)	1.0	0.198	0.198	0.198	1.0
F	0.8333	0.2048 (4)	0	0	11.1*
O	0.1667	0.2048 (4)	0	0	11.1*

Примечание. * Тепловой параметр анизотропной модели.

Таблица 3. Анизотропные тепловые параметры атомов F и O

Кристалл	$U_{11}, \text{Å}^2$	$U_{22} = U_{33}, \text{Å}^2$
(NH ₄) ₃ TiO ₂ F ₅ (A)	0.0028 (5)	0.0242 (5)
(NH ₄) ₃ TiO ₂ F ₅ (B)	0.002*	0.0289 (6)
(NH ₄) ₃ TiOF ₅	0.0055 (6)	0.0476 (9)

Примечание. * Тепловой параметр был фиксирован.

с использованием программы WINPLOTR [14]. Основные параметры сбора данных и уточнения структуры представлены в табл. 1. Пространственная группа $Fm\bar{3}m$ определена по погасаниям отражений.

В качестве исходных параметров для уточнения моделей всех исследуемых в работе титанатов были выбраны координаты атомов изоструктурного соединения (NH₄)₃WO₃F₃, определенные в [4]. Атом Ti, занимающий место в центре октаэдра, расположен в позиции 4a с координатами (0, 0, 0). Катионы аммония занимают две неэквивалентные кристаллографические позиции: один из них находится в положении 4b (0.5, 0, 0), два других — в 8c (0.25, 0.25, 0.25). На первом этапе в (NH₄)₃TiOF₅ атомам F(O) было приписано положение 24e с заселенностями 0.833 (F) и 0.167 (O).

В структуре (NH₄)₃Ti(O₂)F₅ атом F также расположен на ребре ячейки с той же заселенностью 0.833. Однако каждому из двух атомов O, как и в [9], была приписана позиция 96j (0, y, z) в предположении вынужденного разупорядочения гантели O₂ в кубической ячейке. Последняя операция привела к существенному улучшению факторов достоверности R. Координаты атомов H и их тепловые параметры были фиксированы. Результаты уточнения структуры титановых оксифторидов суммированы в табл. 2.

Карты распределения электронной плотности в срезах, проходящих через центры октаэдров TiOF₅ и Ti(O₂)F₅, показаны на рис. 4, a, e, i. Видно, что тепловой параметр атомов F желательно уточнять в анизотропном приближении. Результаты этой процедуры представлены в табл. 3.

4. Обсуждение результатов

Из данных структурных исследований (NH₄)₃TiOF₅ и (NH₄)₃Ti(O₂)F₅ [4,8,9] известно, что замещение ионной группы TiOF₅ более сложной Ti(O₂)F₅ не изменяет кубической симметрии $Fm\bar{3}m$ при комнатной температуре.

В результате калориметрических исследований образцов A и B соединения (NH₄)₃Ti(O₂)F₅, полученных при различных условиях кристаллизации, в настоящей работе установлено, что оба кристалла теряют устойчивость кубической фазы при понижении температуры и испытывают фазовые превращения первого рода. Анионное замещение TiOF₅ → Ti(O₂)F₅ привело к расширению области существования кубической фазы (температура перехода понизилась относительно $T_0 = 264.7 \text{ K}$ в (NH₄)₃TiOF₅ [5]), а также к изменению симметрии низкотемпературной фазы, о чем свидетельствуют результаты рентгеновских исследований и изучения фазовых $T-p$ -диаграмм.

Поведение теплоемкости и интегральные характеристики превращений в образцах (NH₄)₃Ti(O₂)F₅ различных кристаллизаций весьма индивидуальны. Проанализируем природу этих отличий, принимая во внимание, что такой фактор, как скорость кристаллизации, вряд ли может заметно влиять на жесткий каркас связанных вершинами октаэдрических ионов. В пользу этого свидетельствует, например, тот факт, что температура потери устойчивости кубической фазы T_0 и ее восприимчивость к внешним давлениям практически одинаковы в образцах A и B. Поэтому целесообразно проанализировать тетраэдрическую подсистему.

В кубической фазе исследованных криолитов ионы аммония, занимающие позицию 4b, в соответствии с ее симметрией должны быть разупорядочены по двум равновероятным положениям. Таким образом, энергетический потенциал колебаний тетраэдра является двухминимумным. При высоких температурах (в районе 300 K) время пребывания тетраэдра в каждом минимуме и время его перескока между ними неразличимы, что

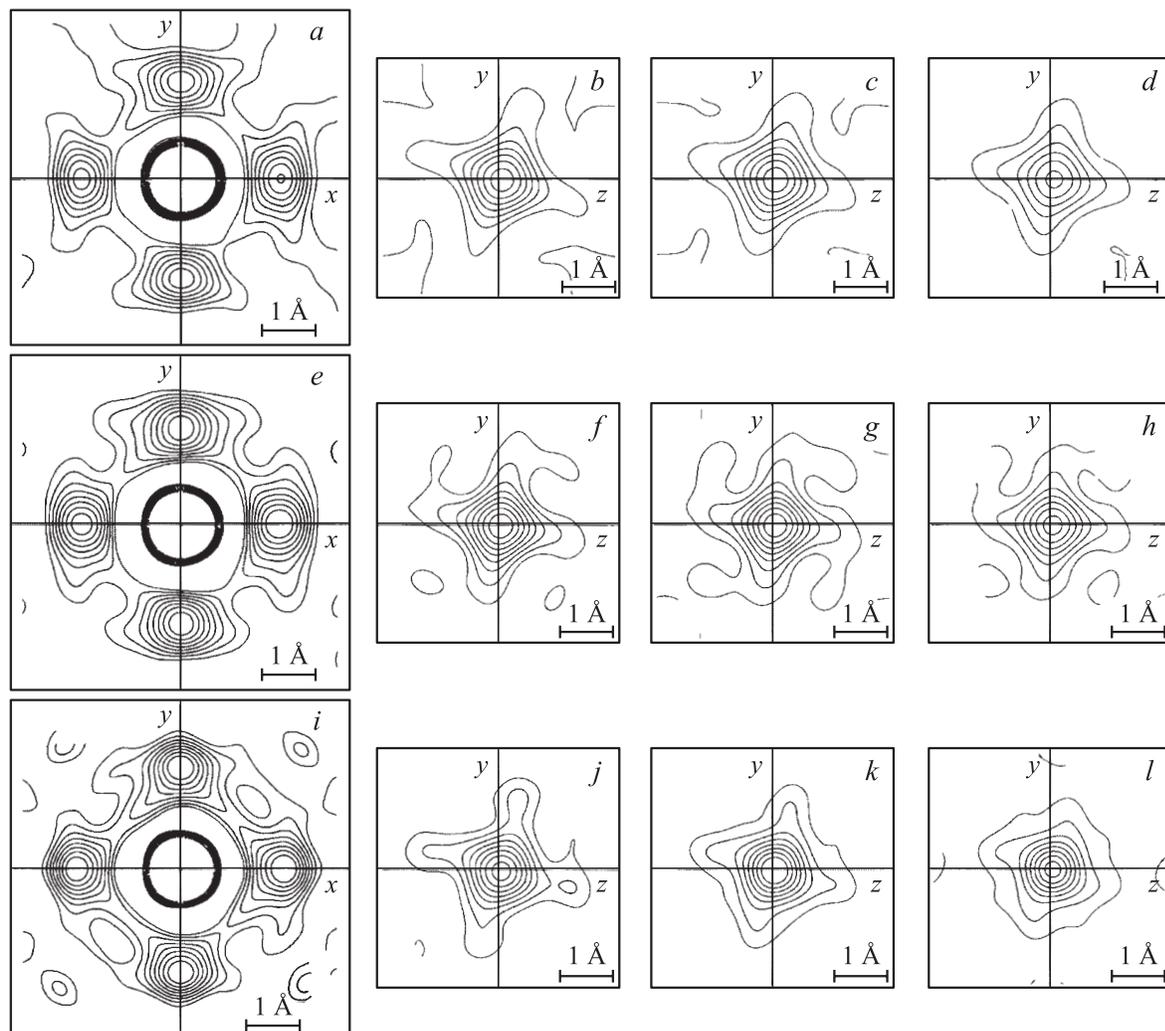


Рис. 4. Сечения электронной плотности (шаг $0.4 e/\text{\AA}^3$) для кристаллов $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$ (*a-d*) и $(\text{NH}_4)_3\text{Ti}(\text{O}_2)\text{F}_5$ типов *A* (*e-h*) и *B* (*i-l*). $z = 0$ (*a, e, i*); $x = 0.195$ (*b, f, j*), 0.215 (*c, g, k*), 0.235 (*d, h, l*).

соответствует динамическому беспорядку в ориентациях аммонийного тетраэдра. Понижение температуры сопровождается постепенно прогрессирующей заселенностью энергетических уровней, и это приводит к появлению на кривой теплоемкости аномалии типа Шоттки, т.е. к наличию „бугра“ при температуре T_m [15].

В том случае, когда структурный фазовый переход происходит при условии $T_0 > T_m$, на кривой теплоемкости должны присутствовать как соответствующий переходу пик при T_0 , так и бугрообразная аномалия в районе T_m , связанная с торможением вращения аммонийных групп. Если искажение решетки реализуется (например, за счет поворота октаэдров на небольшой угол), то, согласно [11], соответствующее изменение энтропии составит всего лишь $\Delta S_0 \sim 0.2R$. Именно такое поведение $C_p(T)$ наблюдалось нами для кристаллов *A* криолита $(\text{NH}_4)_3\text{Ti}(\text{O}_2)\text{F}_5$. Несмотря на близость температур T_m и T_0 , мы провели оценку изменения энтропии, связанного со структурным искажением, которое действительно

оказалось невелико ($\Delta S_0 \approx 0.7 \text{ J/mol} \cdot \text{K} \approx 0.1R$) и характерно для фазовых переходов, обусловленных малыми поворотами октаэдров.

Крупные кристаллы этого соединения (образцы *B*) в отличие от мелких (образцы *A*) оказались механически более напряженными, что проявилось в разной степени просветленности образцов при оптических наблюдениях. Напряжения, которые, скорее всего, являются неоднородными, могут приводить к существенному изменению характера движения тетраэдрических групп. Можно предполагать, что в кристаллах *B* свободное вращение тетраэдров мало вероятно, однако их статическое разупорядочение по двум положениям в исходной кубической фазе по-прежнему необходимо. Таким образом, искажение структуры, обусловленное малыми поворотами октаэдров и связанное с понижением симметрии, приводит к вынужденному упорядочению аммонийных ионов, т.е. в крупных кристаллах $(\text{NH}_4)_3\text{Ti}(\text{O}_2)\text{F}_5$ происходит фазовый переход смешанного типа. Энтропия

фазового превращения должна в этом случае составить $\Delta S_0 \approx 0.2R + R \ln 2 \approx 7.5 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$, что удовлетворительно согласуется с величиной $\Delta S_0 = 8.92 \pm 0.45 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$, экспериментально определенной для перехода в образцах *B*.

Результаты исследования фазовых T – p -диаграмм свидетельствуют о быстром росте температуры T_m под давлением в кристаллах *A*, выше 0.15 GPa для них наблюдается ситуация, характерная для кристаллов *B*. Таким образом, можно считать что различие некоторых свойств кристаллов *A* и *B* действительно обусловлено разной степенью их неоднородной механической напряженности. Попытки снять напряжения путем отжига кристаллов при 380 K не привели к изменению поведения теплоемкости, что может быть связано с недостаточной высокой температурой, выше которой уже началось разложение соединения.

Обнаруженный нами эффект не является из ряда вон выходящим. Похожая ситуация, связанная с различным поведением теплоемкости, наблюдалась в родственных аммонийсодержащих кристаллах NH_4MnF_3 и NH_4MnCl_3 со структурой перовскита [15,16]. Изменение объема элементарной ячейки за счет замещения галогена, которое безусловно можно рассматривать как связанное с изменением внутреннего (химического) давления, приводило к изменению соотношения характеристических температур от $T_0 < T_m$ (NH_4MnF_3) к $T_0 > T_m$ (NH_4MnCl_3). В последнем случае наблюдалось поведение $C_p(T)$, подобное установленному нами для кристаллов *A* криолита $(\text{NH}_4)_3\text{Ti}(\text{O}_2)\text{F}_5$. Изменения энтропий ΔS_0 также оказались существенно различающимися и соответствующими конкретным ситуациям: $1.38R$ (NH_4MnF_3) и $0.11R$ (NH_4MnCl_3) [15,16].

Предварительные результаты исследования спектров комбинационного рассеяния показали, что при переходе в образцах $(\text{NH}_4)_3\text{Ti}(\text{O}_2)\text{F}_5$ обеих кристаллизаций происходит расщепление и/или уширение линий, соответствующих внутренним колебаниям октаэдров, что явно свидетельствует об участии октаэдров в механизме перехода. Ответ на вопрос о степени разупорядочения октаэдров из этих данных получить невозможно. Однако из характера распределения электронной плотности в октаэдрах (рис. 4) следует, что, хотя анизотропия колебаний атомов F(O) очевидна, разупорядочения их явно не наблюдается. Таким образом, можно считать, что искажения структуры действительно происходят за счет поворотов октаэдрических групп на небольшие углы и связаны с переходом типа смещения.

В свете рассмотренных моделей структуры и экспериментальных результатов, касающихся физических свойств, представляет интерес вернуться к обсуждению модели фазового перехода в криолите $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$, характеризующегося существенно бóльшим изменением энтропии $\Delta S_0 = 18.1 \text{ J/mol} \cdot \text{K} = R \ln 8.8$ [5] по сравнению с крупными кристаллами $(\text{NH}_4)_3\text{Ti}(\text{O}_2)\text{F}_5$. Этот факт коррелирует с соотношением величин средне-квадратичных смещений критических атомов во всех

исследованных нами титанатах (табл. 3) и, в частности, может быть связан с установленным экспериментально различием симметрий их низкотемпературных фаз.

В [4] в предположении, что в фазе $Fm\bar{3}m$ тетраэдры (позиция $4b$) разупорядочены по двум положениям, анализировалось несколько конкурирующих моделей разупорядочения атомов F(O) в $(\text{NH}_4)_3\text{Ti}(\text{O}_2)\text{F}_5$. Предпочтение было отдано варианту $24e + 96j$, для которого полное упорядочение тетраэдров и октаэдров приводит к изменению энтропии $R(\ln 2 + \ln 6) = 20.7 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$. В то же время альтернативная модель, использованная для объяснения ситуации в родственных криолитах $(\text{NH}_4)_3\text{MF}_6$ ($M = \text{Al, Ga, Fe, Sc}$) [17,18], в которой переходы ($\Delta S = R \ln 16 = 23.1 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$) связывались с упорядочением октаэдров и тетраэдров, разупорядоченных в кубической фазе соответственно по восьми ($192l$) и двум ($32f$) положениям, характеризовалась очень близким по значению R -фактором [4], т.е. она также адекватно описывает ситуацию в рассматриваемом титанате.

Кроме того, в соответствии с диаграммой температура–давление, на которой обнаружены фазы высокого давления [5], фаза $Fm\bar{3}m$ кристалла $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$ характеризуется большей степенью разупорядочения, чем это предполагается на основе калориметрических данных, полученных при атмосферном давлении в интервале температур 80–310 K. Не исключено, что в этом кристалле при $T < 80 \text{ K}$ существует еще один фазовый переход с $\Delta S = R(\ln 2 - \ln 3)$. Тогда ожидаемое изменение энтропии, обусловленное полным упорядочением структуры, должно составить величину в пределах $R(\ln 16 - \ln 24)$. Таким образом, наблюдаемая нами экспериментально величина $\Delta S_0 = 18.1 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ [5], по-видимому, соответствует либо случаю только полного упорядочения октаэдров ($R \ln 8$), либо случаю упорядочения тетраэдров ($R \ln 2$) и частичного упорядочения октаэдров ($R \ln 4$).

Несмотря на то что мы склонились к принятию моделей, рассмотренных для $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$ в [4], энтропию перехода в этом соединении можно обсуждать и в рамках модели, предложенной для $(\text{NH}_4)_3\text{Ti}(\text{O}_2)\text{F}_5$ учитывая, что вершины октаэдров в $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$ заняты только сферическими атомами F(O). Напомним, что в этой модели предполагается: что фазовый переход связан с малыми поворотами октаэдров, сопровождающимися упорядочением аммонийных групп. Тогда можно считать, что при атмосферном давлении в искаженной фазе $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$ аммонийные тетраэдры полностью упорядочены. Однако и в этом случае энтропия перехода составит лишь $\Delta S_0 = 16.6 \text{ J/mol} \cdot \text{K} = R(\ln 6 + 0.2)$, что меньше определенной экспериментально величины для $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$. По-видимому, нельзя исключить, что дополнительное изменение энтропии ($1.5 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$) может быть связано как с процессами искажения октаэдров при их повороте, так и со смещениями других атомов, которые, кстати, наблюдались в оксифторидах с атомарными катионами [3]. Таким образом, эту модель можно рассматривать только в предположении возможного

искажения октаэдра. Кроме того, в ней не предусматривается дополнительного разупорядочения кубической фазы, связанного с существованием в $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$ фаз высокого давления [5].

Таким образом, в настоящее время затруднительно сделать однозначный выбор модели структуры кубической фазы криолита $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$, соответствующий наблюдаемым термодинамическим свойствам. Безусловно, необходимы исследования протонной подсистемы кристалла методом рассеяния нейтронов и рентгеновское излучение структуры искаженной фазы.

Авторы признательны С.В. Мельниковой за определение оптического качества образцов и А.С. Крылову за сообщение некоторых деталей исследований комбинационного рассеяния света.

Список литературы

- [1] G. Von Pausewang, W. Rüdorff. *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **364**, 1–2, 69 (1969).
- [2] G. Peraudeau, J. Ravez, P. Hagenmüller, H. Arend. *Solid State Commun.* **27**, 591 (1978).
- [3] J. Ravez, G. Peraudeau, H. Arend, S.C. Abrahams, P. Hagenmüller. *Ferroelectrics* **28**, 767 (1980).
- [4] A.A. Udovenko, N.M. Laptash, I.C. Maslennikova. *J. Fluorine Chem.* **124**, 5 (2003).
- [5] И.Н. Флёрв, М.В. Горев, В.Д. Фокина, А.Ф. Бовина, Н.М. Лапгаш. *ФТТ* **46**, 5, 888 (2004).
- [6] G.C. Hampson, L. Pauling. *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 2702 (1938).
- [7] H.J. Hurst, J.C. Taylor. *Acta Cryst.* **26**, 417 (1970).
- [8] R. Stomberg, I.-B. Svensson. *Acta Chem. Scand. A* **31**, 635 (1977).
- [9] W. Massa, G. Pausewang. *Mat. Res. Bull.* **13**, 361 (1978).
- [10] Ž. Ružić-Toroš, B. Kojić-Prodić. *Inorg. Chim. Acta* **86**, 205 (1984).
- [11] I.N. Flerov, M.V. Gorev, K.S. Aleksandrov, A. Tressaud, J. Grannec, M. Couzi. *Mater. Sci. Eng. R* **24**, 3, 81 (1998).
- [12] I.N. Flerov, V.D. Fokina, A.F. Bovina, N.M. Laptash. *Solid State Sci.* **6**, 367 (2004).
- [13] P.-E. Werner, L. Eriksson, M. Westdahl. *J. Appl. Crystallogr.* **18**, 367 (1985).
- [14] T. Roisnel, A. Rodrigues-Carvajal. *Proc. of the European Powder Diffraction Conference (EPDIC7)* **378–381**, 118 (2001).
- [15] C. Pique, E. Palacios, R. Burriel, J. Rubin, D. Gonzalez, R. Navarro, J. Bartolome. *Ferroelectrics* **109**, 27 (1990).
- [16] R. Burriel, J. Bartolome, R. Navarro, D. Gonzalez. *Ferroelectrics* **54**, 253 (1984).
- [17] М.В. Горев, И.Н. Флёрв, А. Трессо, Д. Деню, А.И. Зайцев, В.Д. Фокина. *ФТТ* **44**, 10, 1864 (2002).
- [18] И.Н. Флёрв, М.В. Горев, К.С. Александров, А. Трессо, В.Д. Фокина. *Кристаллография* **49**, 1, 107 (2004).