

Калориметрические и рентгеновские исследования перовскитоподобных оксифторидов $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$ и $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$

© И.Н. Флёрв, М.В. Горев, В.Д. Фокина, 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@ksc.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 15 июля 2003 г.)

Выполнены измерения теплоемкости и параметров элементарных ячеек перовскитоподобных оксифторидов $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$ и $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$ в интервале температур от 80 до 300 К. Установлено наличие в этих соединениях фазовых переходов (соответственно двух и одного) и определены их термодинамические параметры. Исследовано влияние гидростатического давления до 0.5 ГПа на температуры фазовых переходов. На фазовых T – p -диаграммах обнаружены тройные точки и фазы высокого давления. Анализ изменений энтропии позволяет утверждать, что все обнаруженные структурные превращения связаны с процессами упорядочения структурных элементов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 03-02-16079, 03-02-06728 и 01-03-32719) и в рамках программы ОФН РАН (проект 2.2.6.1).

Перовскитоподобные фторидные соединения с общей химической формулой $\text{A}_3\text{M}^{3+}\text{F}_6$ в высокотемпературной фазе имеют кубическую симметрию с пространственной группой $Fm\bar{3}m$ ($Z = 4$) и относятся к семейству криолита-эльпасолита [1]. В [2] было показано, что и при частичном замещении ионов фтора кислородом, т. е. в соединениях $\text{A}_3\text{MO}_x\text{F}_{6-x}$ (величина x зависит от валентности центрального атома М), исходная кубическая симметрия сохраняется, так как атомы фтора и кислорода статистически распределены в кристаллической решетке. Точечная симметрия октаэдров O_xF_{6-x} в соответствии с данными исследования ИК- и КР-спектров [3,4] оказалась ниже кубической: C_{4v} ($x = 1$) и C_{2v} ($x = 3$).

Перовскитоподобные оксифториды с атомарными катионами, как и родственные фториды, имеют при комнатной температуре искаженную симметрию и при повышении температуры испытывают единичные или последовательные структурные превращения [5,6]. Структура исходной и искаженных фаз оксифторидов исследована недостаточно. Симметрия кубической фазы была уточнена только для $\text{Rb}_2\text{KMnO}_3\text{F}_3$ в [7], где рассматривалась лишь модель распределения атомов кислорода и фтора по положениям $24e$, для которых оказалась существенной анизотропия тепловых колебаний. Варианты симметрии низкотемпературной фазы, реализующейся, например, в $\text{K}_3\text{MoO}_3\text{F}_3$ при комнатной температуре в результате двух фазовых переходов, предлагались самые разные: от тригональной [8] и ромбической [2] до моноклинной [9]. Природа фазовых переходов в криолитах $\text{A}_3\text{M}^{3+}\text{F}_6$ и $\text{A}_3\text{MO}_x\text{F}_{6-x}$ различна [1,3]. Фториды в искаженных фазах являются сегнетоэластиками, тогда как оксифториды испытывают сегнетоэлектрические и сегнетоэластические превращения. Замещение сферического катиона тетраэдрическим ионом аммония во фторидах ведет к существенному понижению

температуры потери устойчивости кубической фазы. С другой стороны, несферичность катиона А приводит к возможности появления дополнительного беспорядка, обусловленного разупорядочением тетраэдров в позициях $4b$ и/или $8c$ [1]. В связи с низкой симметрией фторкислородных октаэдров неясно, каким образом подобные эффекты будут проявляться в перовскитоподобных оксифторидах.

До сих пор сведения о фазовых переходах в аммонийных оксифторидах отсутствовали. В данной работе проведен синтез и исследования соединений $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$ и $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$ с целью поиска и изучения в них фазовых переходов. Для этого использовались методы дифференциальной сканирующей калориметрии, рентгеновской дифракции, адиабатического калориметра и дифференциального термического анализа (ДТА) под давлением.

1. Синтез образцов и поисковые исследования

Аммонийные оксифториды $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$ и $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$ были приготовлены из горячих растворов $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ с избытком NH_4F при последующем постепенном добавлении раствора NH_4OH до $\text{pH} = 8$ (до появления первых порций белого осадка). В результате такой быстрой кристаллизации образуются мелкие прозрачные и бесцветные кристаллы в форме октаэдров с длиной ребра около $5 \mu\text{m}$. После отделения кристаллического осадка из маточного раствора при медленном испарении на воздухе кристаллизовались более крупные октаэдры с размером ребра около $40 \mu\text{m}$.

Установлено, что при комнатной температуре симметрия обоих криолитов является кубической

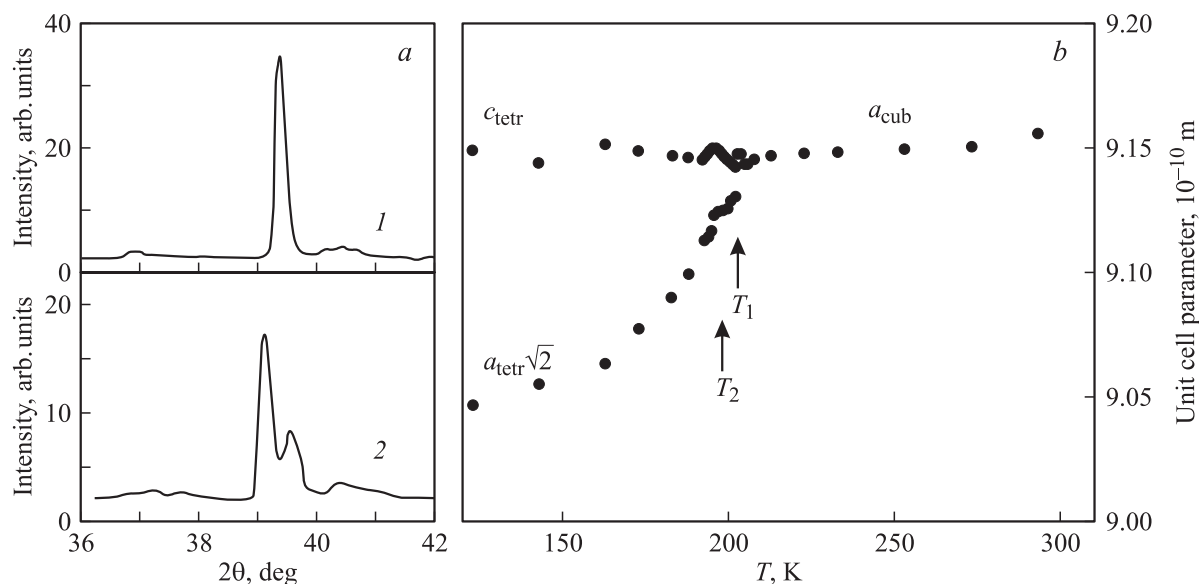


Рис. 1. Результаты рентгеновских исследований $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$. *a* — рефлекс (400) при 293 (1) и 123 К (2); *b* — температурная зависимость параметров элементарной ячейки.

($Fm\bar{3}m$, $Z = 4$) с параметрами элементарной ячейки $a_0 = 0.9156$ nm для $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$ и 0.9113 nm для $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$. На рентгенограммах не обнаружено пиков, соответствующих примесям исходных компонентов и посторонних фаз.

Первичные теплофизические исследования обоих криолитов осуществлялись методом дифференциального сканирующего микрокалориметра (ДСМ). Была измерена теплоемкость образцов соединений, полученных путем быстрой и медленной кристаллизации. Измерения проводились в интервале температур от 120 до 330 К в режимах нагрева и охлаждения со скоростью 8 К/мин. Масса образцов составляла около 0.1–0.2 г. При нагревании оксифторида $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$ обнаружено аномальное поведение теплоемкости: острый пик с температурой максимума $T_1 = 201 \pm 1$ К. На восходящей ветви пика наблюдалось плечо при $T_2 \approx 199$ К. Сделано предположение, что в этом соединении реализуется последовательность из двух фазовых переходов. Измерения в режиме охлаждения подтвердили это предположение: пик теплоемкости расщепился на два из-за различия величин гистерезиса температур фазовых переходов ($\delta T_1 \approx 3$ К и $\delta T_2 \approx 5$ К). Вследствие весьма узкого интервала температур существования промежуточной фазы определена лишь суммарная величина изменения энтальпии $\Sigma \Delta H_i = 3200 \pm 320$ J/mol, связанного с последовательностью фазовых переходов.

В соединении $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$ методом ДСМ обнаружен один фазовый переход при $T_0 = 270 \pm 1$ К с гистерезисом температуры $\delta T_0 \approx 11$ К. Изменение энтальпии оказалось для этого соединения значительно больше: $\Delta H_0 = 5000 \pm 500$ J/mol.

Данные калориметрических исследований, полученные методом ДСМ на образцах из различных кристал-

лизаций, удовлетворительно согласуются между собой в пределах ошибки измерений для обоих соединений.

Для подтверждения того, что аномалии теплоемкости связаны со структурными превращениями, были проведены рентгеновские исследования обоих соединений в широком интервале температур. Искажение структуры вольфрамового оксифторида проявилось в появлении при T_1 уширения и расщепления рефлексов ($h00$) и ($hk0$). На рис. 1, *a* показана характерная трансформация рефлекса (400). При дальнейшем понижении температуры характер расщепления не менялся. Полученных данных было недостаточно для определения симметрии искаженных фаз, поэтому на рис. 1, *b* приведена температурная зависимость параметров для псевдотетрагональной ячейки со следующими соотношениями: $a_{\text{tetr}} \approx a_{\text{cub}}/\sqrt{2}$, $c_{\text{tetr}} \approx a_{\text{cub}}$. Для этой зависимости обнаружены две особые точки при температурах T_1 и T_2 , соответствующих температурам фазовых переходов, обнаруженных в вольфрамовом оксифториде при ДСМ-исследованиях.

Существование фазового перехода при 270 К в соединении $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$ также было подтверждено методом рентгеновской дифракции. Однако из сравнения рентгенограмм этого соединения при комнатной температуре и при 123 К (рис. 2, *a*) следует, что в результате фазового перехода наряду с расщеплением рефлексов при $T < T_0$ появляются дополнительные пики, свидетельствующие о наличии сверхструктуры. Таким образом, можно сделать вывод, что симметрия низкотемпературной фазы в титановом оксифториде отлична от симметрии искаженных фаз в вольфрамовом соединении. Тем не менее большинство линий на порошковой рентгенограмме $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$ также может быть индцировано с использованием тетрагональной псевдоячейки. Зависимость $a_i(T)$ пред-

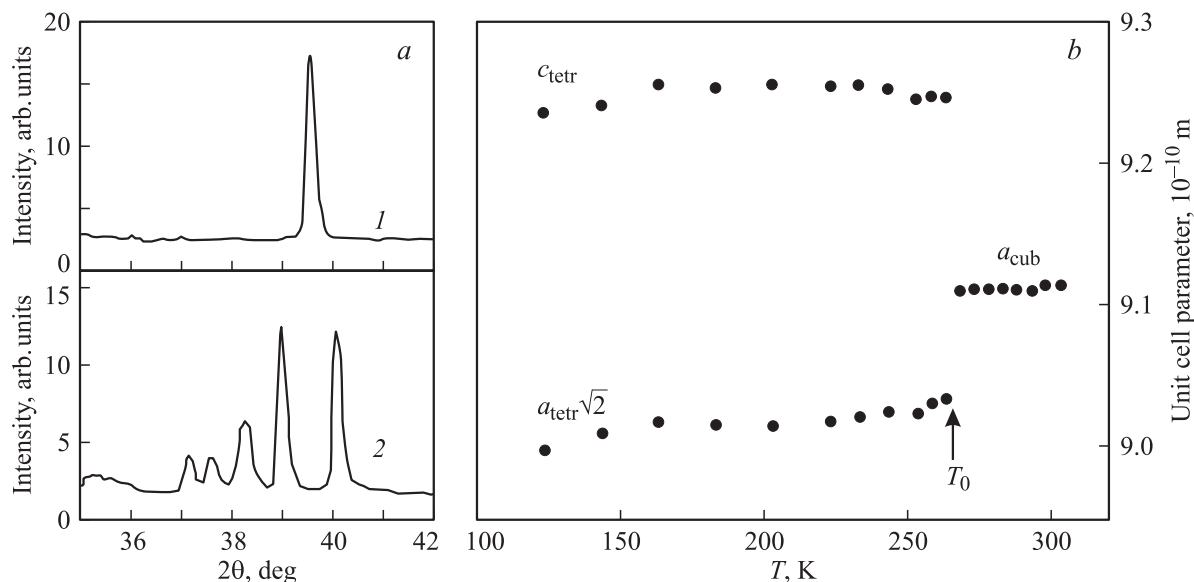


Рис. 2. Результаты рентгеновских исследований $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$. *a* — рефлекс (400) при 293 (1) и 123 К (2); *b* — температурная зависимость параметров элементарной ячейки.

ставлена на рис. 2, *b*. Скачкообразное изменение параметров ячейки и острый пик теплоемкости позволяет предположить, что структурное превращение в соединении $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$ является ярко выраженным фазовым переходом первого рода.

2. Измерения теплоемкости

Изменение энтальпии при фазовом переходе, определенное из данных ДСМ-измерений, довольно часто оказывается заниженным, особенно при исследовании превращений, далеких от трикритической точки, так как этот метод характеризуется относительно низкой чувствительностью к предпереходным явлениям в поведении теплоемкости. Поэтому для уточнения термодинамических параметров фазовых переходов, обнаруженных в исследованных соединениях, нами были проведены подробные измерения температурной зависимости теплоемкости $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$ и $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$ на адиабатическом калориметре в интервале температур 80–300 К.

Исследуемые образцы, масса которых составляла около 1 г, были герметично упакованы 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. Непосредственные окрестности фазовых переходов исследовались методом квазистатических термограмм со средними скоростями нагрева и охлаждения $|dT/dt| \approx 0.04$ К/мин. Измерения температуры осуществлялись при помощи платинового термометра сопротивления.

На рис. 3, *a* представлена температурная зависимость теплоемкости соединения $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$ в широком интервале температур. Более подробно область

существования аномалий, исследованная методом термограмм, показана на рис. 3, *b*. Обнаружены два пика теплоемкости при температурах $T_1 = 200.1 \pm 0.1$ К и $T_2 = 198.5 \pm 0.1$ К. Величины температурного гистерезиса составили $\delta T_1 = 2.2$ К и $\delta T_2 = 5.1$ К. Полученные результаты удовлетворительно согласуются с данными ДСМ-измерений. При обработке результатов, полученных на адиабатическом калориметре, нам также не удалось разделить аномалии теплоемкости, связанные с последовательностью фазовых переходов. Поэтому была рассчитана суммарная величина изменения энтальпии в результате двух фазовых переходов путем интегрирова-

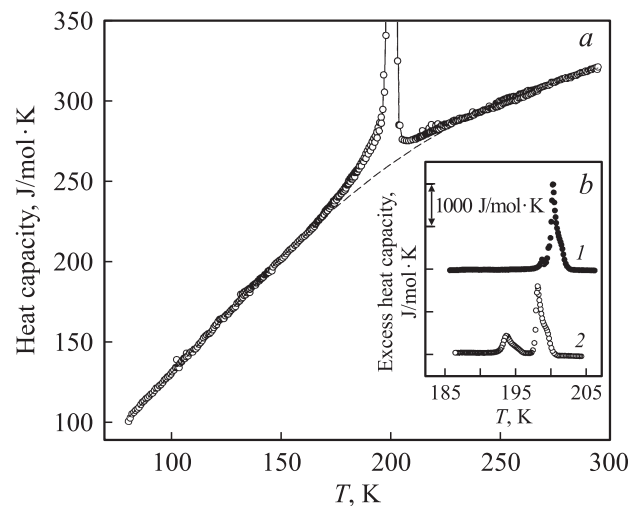


Рис. 3. Температурные зависимости теплоемкости $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$ в широком интервале температур (*a*) и избыточной теплоемкости в области фазовых переходов (*b*) в режимах нагрева (1) и охлаждения (2). Штриховая линия — решеточная теплоемкость.

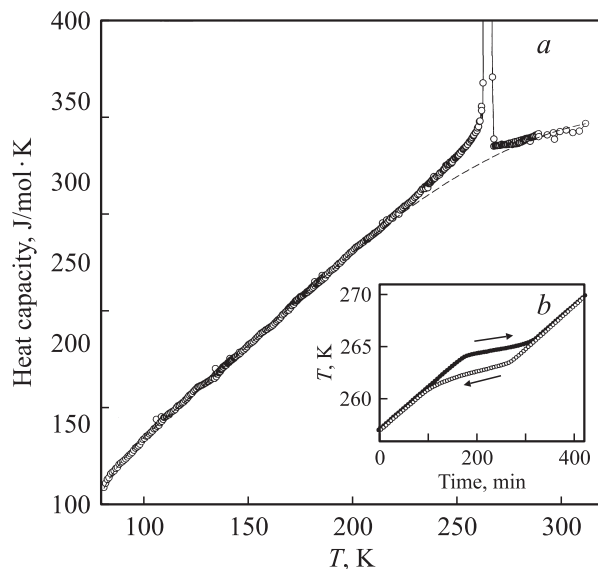


Рис. 4. *a*) Температурная зависимость теплоемкости $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$ в широком интервале температур. Штриховая линия — решеточная теплоемкость. *b*) Термограммы в режимах нагрева и охлаждения вблизи T_0 .

ния по температуре избыточной теплоемкости $\Delta C_p(T)$, которая определялась вычитанием решеточного вклада из полной теплоемкости. Температурная зависимость регулярной теплоемкости была получена полиномиальной аппроксимацией экспериментальных данных вне области существования фазовых переходов и показана штриховой линией на рис. 3, *a*. Средний разброс экспериментальных точек от сглаженной зависимости не превышал 1%. Варьированием температурных интервалов „вырезания“ аномальной теплоемкости установлено, что она существует в широкой области температур ниже ($T_1 - 40$ K) и выше ($T_1 + 29$ K) температуры фазового перехода из кубической фазы. Однако очевидно, что наибольший вклад в изменение энтальпии вносит избыточная теплоемкость вблизи температур превращений. Рассчитанное суммарное изменение энтальпии составило $\Sigma \Delta H_i = 3370 \pm 250$ J/mol. Полное изменение энтропии в результате двух переходов вычислялось путем интегрирования по температуре функции $\Delta C_p(T)/T$ и оказалось равным $\Sigma \Delta S_i = 16.9 \pm 1.2$ J/mol · K.

Результаты измерения теплоемкости оксифторида $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$ представлены на рис. 4, *a*. Как и в ДСМ-экспериментах, обнаружена одна аномалия теплоемкости. Уточненная температура фазового перехода $T_0 = 264.7 \pm 0.1$ K. Процедура выделения аномальной теплоемкости аналогична используемой при анализе теплоемкости вольфрамового соединения. Избыточная теплоемкость $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$ также существует в широкой области температур: от $T_0 - 75$ K до $T_0 + 25$ K. Величины изменения энтальпии и энтропии определялись, как и для вольфрамового оксифторида, путем интегрирования соответствующих функций $\Delta C_p(T)$ и

$\Delta C_p(T)/T$ и оказались равны $\Delta H_0 = 4820 \pm 250$ J/mol и $\Delta S_0 = 18.1 \pm 1.0$ J/mol · K.

На рис. 4, *b* показаны термограммы для титанового соединения в режимах нагрева и охлаждения. Поглощение скрытой теплоты перехода при нагревании образца наблюдалось в интервале $T_0 \pm 0.7$ K. В результате определены величины скрытой теплоты $\delta H_0 = 4200 \pm 220$ J/mol и скачка энтропии $\delta S_0 = 15.4 \pm 0.8$ J/mol · K. Значение температурного гистерезиса $\delta T_0 = 2.3$ K оказалось значительно меньшим, чем в ДСМ-экспериментах.

3. Фазовые диаграммы

Итак, согласно данным калориметрических и рентгенографических исследований, при атмосферном давлении $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$ испытывает последовательность фазовых переходов $G_0(Fm\bar{3}m) \rightarrow G_1 \rightarrow G_2$, а $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$ — одно превращение $G_0 \rightarrow G'_1$. Опыт исследования родственных фторидов [10,11] позволил предположить, что аммонийные оксифториды могут также оказаться весьма чувствительными к воздействию внешнего давления.

Влияние гидростатического давления на температуры фазовых переходов в обоих аммонийных оксифторидах исследовались на образцах, полученных путем быстрой кристаллизации. Температура перехода и ее изменение с давлением фиксировались методом ДТА. В качестве чувствительного элемента использовалась термопара, изготовленная путем пайки оловянно-свинцовым припоем медных проводов к германиевому параллелепипеду. На один спай термопары для сравнения наклеивался кварцевый брусок, а на другой — небольшой медный контейнер с исследуемым веществом. Масса образца составляла ~ 0.1 g. Давление до 0.5 GPa создавалось в камере типа цилиндр–поршень, соединенной с мультипликатором. В качестве среды, передающей давление, использовалась смесь трансформаторного масла с пентаном. Давление и температура в камере измерялись манганиновым манометром сопротивления и термопарой медь–константан (соответственно с ошибками порядка $\pm 10^{-3}$ GPa и ± 0.3 K). Положение фазовых границ на диаграммах $T-p$ регистрировалось в режимах роста и уменьшения гидростатического давления.

На рис. 5 представлена фазовая $T-p$ -диаграмма соединения $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$. При атмосферном давлении обнаружена только одна аномалия на температурной зависимости ДТА-сигнала. Расщепления пика, связанного с последовательностью переходов $G_0 \rightarrow G_1 \rightarrow G_2$, нами не наблюдалось, скорее всего, в силу меньшей чувствительности метода ДТА по сравнению с методом ДСМ, при использовании которого, как отмечалось выше, два перехода были надежно зарегистрированы только в режиме охлаждения. К сожалению, использованная нами методика ДТА не позволяет проводить измерения в режиме снижения температуры.

Термодинамические параметры фазовых переходов в $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$ и $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$ в соответствии с $T-p$ -диаграммами

Фазовые переходы	$(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$			$(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$				
	G_0-G_2	G_0-G_3	G_3-G_2	$G_0-G'_1$	$G_0-G'_2$	$G'_2-G'_1$	$G'_2-G'_3$	$G'_1-G'_3$
dT/dp , K/GPa	-2.5 ± 5	~ 435	-252 ± 14	6.3 ± 0.5	223 ± 9	-176 ± 12	-59 ± 12	425 ± 17
ΔH , J/mol	3370 ± 250	1000 ± 250	1900 ± 480	4820 ± 720	1320 ± 260	3400 ± 680	5300 ± 1060	1890 ± 380
ΔS , J/mol·K	16.9 ± 1.2	5.0 ± 1.3	9.5 ± 2.4	18.1 ± 1.0	5.0 ± 1.0	12.8 ± 2.6	21.3 ± 4.3	7.6 ± 1.5
$\Delta V/V$, %	0.04	1.9	-2.1	0.1	1.0	-2.0	-1.1	2.8

Такой вид фазовой диаграммы позволяет предположить, что фаза G_1 , выявленная в криолите $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$ при атмосферном давлении, быстро исчезает с ростом давления и фазовая граница, наблюдающаяся до давления тройной точки, обнаруженной на фазовой диаграмме, соответствует переходу $G_0 \rightarrow G_2$. Координаты тройной точки — $p_{\text{тр}} = 0.183$ GPa, $T_{\text{тр}} = 199.6$ K. Термодинамические параметры фазовых переходов при атмосферном и высоком давлении представлены в таблице. Температура потери устойчивости кубической фазы изменяется при увеличении давления с очень небольшой скоростью с возможным изменением знака величины dT_1/dp в пределах ошибки ее определения. В тройной точке происходит расщепление фазовой границы G_0-G_2 . При давлении выше $p_{\text{тр}}$ в вольфрамовом оксифториде наблюдается последовательность из двух фазовых переходов $G_0 \rightarrow G_3 \rightarrow G_2$. Температура превращения $G_0 \rightarrow G_3$ с повышением давления растет нелинейно. Начальный, при $p = p_{\text{тр}}$, сдвиг температуры перехода составляет ~ 435 K/GPa. Фазовая граница G_3-G_2 линейная и характеризуется отрицательным коэффициентом dT/dp .

При анализе данных, полученных в результате ДТА-измерений, были определены также величины изменения энтальпии при фазовых переходах, реализующих-

ся при высоком давлении. Для этого из температурной зависимости ДТА-сигнала вычиталась базовая линия и вычислялась площадь под аномалией, соответствующей фазовому переходу. Величина площади для превращения при атмосферном давлении ($G_0 \rightarrow G_2$) в относительных единицах принималась равной изменению энтальпии $\Sigma\Delta H = 3370$ J/mol при последовательности переходов $G_0 \rightarrow G_1 \rightarrow G_2$, найденному при измерениях теплоемкости методом адиабатического калориметра. Изменения энтальпий последовательных фазовых переходов $G_0 \rightarrow G_3$ и $G_3 \rightarrow G_2$, индуцированных давлением, определялись по соотношению площадей под соответствующими пиками ДТА-сигнала (см. таблицу). Вблизи тройной точки должно выполняться соотношение, связывающее энтальпии этих фазовых переходов $\Delta H(G_0 \rightarrow G_2) = \Delta H(G_0 \rightarrow G_3) + \Delta H(G_3 \rightarrow G_2)$. Как видно из сравнения приведенных выше данных, это условие выполняется в пределах ошибки определения величин ΔH . Увеличение погрешности определения величин ΔH при высоком давлении обусловлено возрастанием тепловых потерь за счет улучшения теплопроводности жидкости, передающей давление.

Фазовая $T-p$ -диаграмма оксифторида $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$ показана на рис. 6. Она имеет более сложный вид по сравнению с диаграммой вольфрамового соединения. Обнаружены две фазы высокого давления и две тройные точки с параметрами $T_{1\text{тр}} = 265.7$ K, $p_{1\text{тр}} = 0.196$ GPa и $T_{2\text{тр}} = 249.2$ K, $p_{2\text{тр}} = 0.291$ GPa. В первой тройной точке происходит расщепление линии фазовых переходов $G_0 \rightarrow G'_1$ на две, соответствующие переходам $G_0 \rightarrow G'_2$ и $G'_2 \rightarrow G'_1$. Последний переход существует в сравнительно узком интервале давлений (примерно 0.1 GPa). Во второй тройной точке сходятся фазовые границы $G'_2 \rightarrow G'_1$, $G'_2 \rightarrow G'_3$ и $G'_1 \rightarrow G'_3$. Величины сдвига температур всех фазовых переходов, зарегистрированных на фазовой диаграмме титанового оксифторида, представлены в таблице. В соответствии с наклоном фазовой границы $G'_1 \rightarrow G'_3$ можно было ожидать, что это превращение существует и при атмосферном давлении в районе 120 K. Однако из данных выполненных нами калориметрических измерений (см. раздел 2) видно, что никаких аномалий теплоемкости в интервале температур от T_0 до 80 K в $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$ нет. Следовательно, можно предположить, что при давлениях ниже 0.2 GPa фазовая граница $G'_1 \rightarrow G'_3$ является нелинейной и характеризуется ростом величины dT/dp .

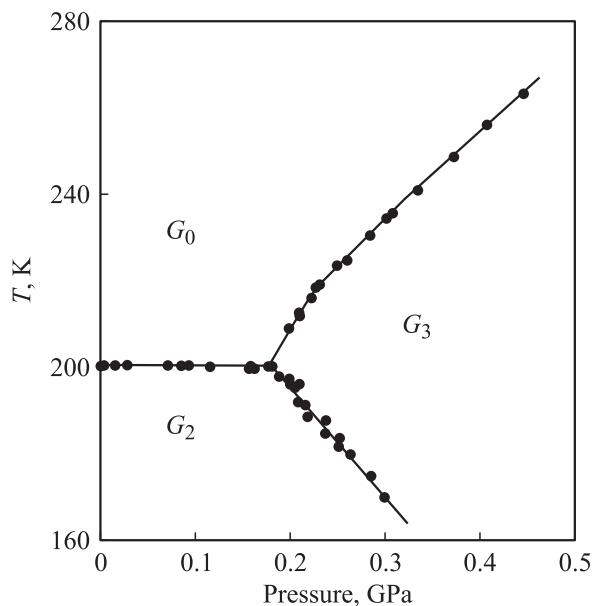


Рис. 5. Фазовая $T-p$ -диаграмма $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$.

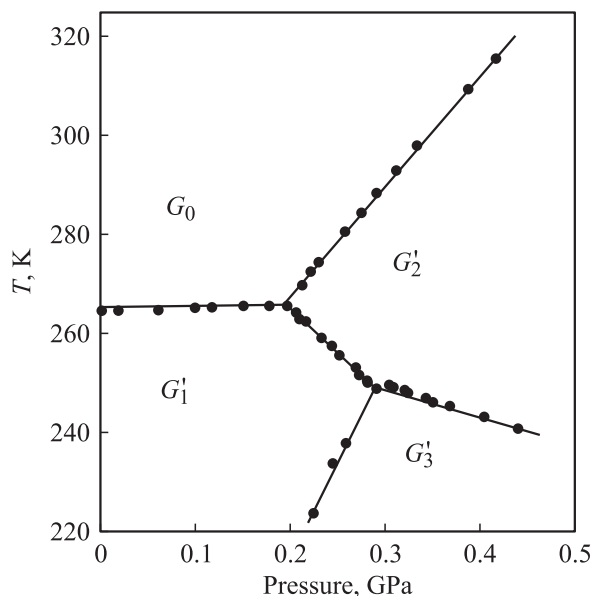


Рис. 6. Фазовая T – p -диаграмма $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$.

Методом, использованным ранее для анализа фазовой диаграммы вольфрамового оксифторида, были определены величины изменения энтальпии, характерные для структурных превращений в титановой соединении (см. таблицу). Соотношения между энтальпиями для соответствующих линий фазовых переходов, сходящихся в тройных точках, удовлетворительно выполняются в пределах погрешности.

4. Обсуждение результатов

В результате калориметрических, рентгенодифракционных исследований, а также ДТА под давлением обнаружены фазовые переходы и индуцированные давлением фазы в аммонийных оксифторидах $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$ и $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$ со структурой криолита. Замещение сферического атомарного катиона тетраэдрическим аммонийным, как и ожидалось, привело к существенному понижению температуры потери устойчивости кубической фазы. Так, например, фазовые переходы из кубической фазы в соединениях $\text{K}_3\text{WO}_3\text{F}_3$ и K_3TiOF_5 происходят соответственно при 452 [5] и 490 К [6] с реализацией одновременно сегнетоэлектрического и сегнетоэластического состояний. Ввиду слишком незначительных размеров отдельных монокристаллов в настоящей работе не были выполнены исследования диэлектрической проницаемости и поляризации, и вопрос о наличии сегнетоэлектричества в искаженных фазах $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$ и $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$ остается открытым. Наблюдения с помощью поляризационного микроскопа показали, что природа структурных превращений в обоих исследованных оксифторидах по крайней мере сегнетоэластическая.

Хотя результатов настоящих исследований оказалось недостаточно для установления симметрии искаженных фаз, можно утверждать, что она различна для

$(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$ и $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$, так как в последнем кристалле обнаружено изменение трансляционной симметрии при T_0 .

Как следует из данных калориметрических исследований, обнаруженные в настоящей работе фазовые переходы являются превращениями первого рода. Исходя из соотношения между скачком энтропии и ее полным изменением, можно определить степень близости перехода к трикритической точке. Эта величина для превращения $G_0 \rightarrow G'_1$ в титановом оксифториде составляет $\delta S_0/\Delta S_0 = 0.84$. Весьма существенное различие величин T_0 и δT_0 для этого соединения, определенных методами ДСМ и квазистатических термограмм, свидетельствует о значительной зависимости гистерезисных явлений от скорости температурного сканирования и также подтверждает значительную удаленность фазового перехода от трикритической точки.

Промежуточная фаза G_1 в $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$ существует в весьма узком интервале температур ($T_1 - T_2 = 1.6$ К) и, по-видимому, исчезает на T – p -диаграмме при небольших давлениях. Поэтому степень близости к трикритической точке можно было оценить лишь для перехода $G_0 \rightarrow G_2$, считая, что в силу аддитивности энтропии справедливо соотношение $\delta S(G_0 \rightarrow G_2) = \delta S(G_0 \rightarrow G_1) + \delta S(G_1 \rightarrow G_2)$. Суммарная скрытая теплота по данным исследования методом термограмм составила $\Sigma \delta H_i = 2700 \pm 150$ Дж/моль. Определив величину скачка энтропии как $\delta S(G_0 \rightarrow G_2) = \Sigma \delta H_i/T_1$, мы обнаружили, что и в этом соединении фазовый переход $G_0 \rightarrow G_2$ также оказывается весьма удаленным от трикритической точки: $\delta S(G_0 \rightarrow G_2)/\Delta S(G_0 \rightarrow G_2) = 0.8$. Напомним, что для некоторых фтористых аммонийных криолитов и эльпасолитов, например $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$ [10] и $\text{Cs}_2\text{NH}_4\text{GaF}_6$ [11], также наблюдались большие величины $\delta S_0/\Delta S_0 = 0.86$.

Используя сведения о величинах энтропии фазовых переходов и сдвига температур превращений под действием гидростатического давления, мы оценили исходя из уравнения Клапейрон–Клаузиуса $dT/dp = (\Delta V/V)/\Delta S$ относительные изменения объема элементарных ячеек $\Delta V/V$ при фазовых переходах в окрестностях тройных точек (см. таблицу). Обращает на себя внимание тот факт, что индуцированные давлением фазовые переходы в $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$ и $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$ являются, по-видимому, более ярко выраженными превращениями первого рода, так как для них величина изменения объема элементарной ячейки в несколько раз больше по сравнению с $\Delta V/V$ для переходов при атмосферном давлении.

Из таблицы видно также, что для всех фазовых переходов в обоих исследованных аммонийных оксифторидах характерной является величина изменения энтропии $\Delta S/R \geq \ln 2$. Это обстоятельство позволяет утверждать, что наблюдавшиеся структурные искажения связаны с процессами упорядочения неких структурных элементов. Заметим также, что фазовые переходы $G_0 \rightarrow G_2$ в $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$ и $G_0 \rightarrow G'_1$ в $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$ характеризуются одинаковым изменением энтропии $\Delta S/R$,

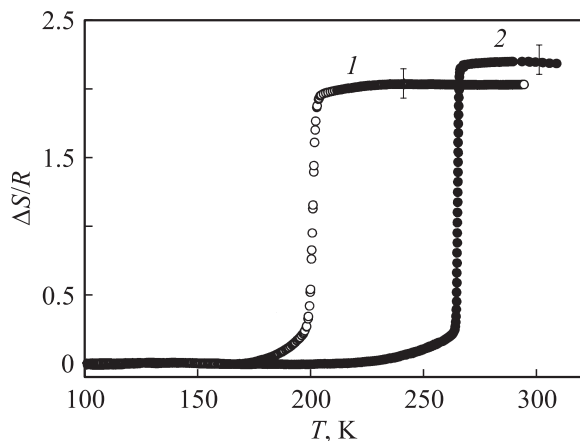


Рис. 7. Температурная зависимость избыточной энтропии $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$ (1) и $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$ (2). R — универсальная газовая постоянная.

примерно равным $\ln 8$, несмотря на различие симметрии искаженных фаз. Температурная зависимость избыточной энтропии представлена на рис. 7. Исследования методом ДСМ показали, что для ряда вольфрамовых оксифторидов с атомарными катионами со структурой криолита характерная величина изменения энтропии оказалась $\Delta S/R \leq \ln 2$ [5]. Таким образом, очевидно, что замещение сферических катионов тетраэдрическими приводит к большей степени разупорядочения кубической структуры $Fm\bar{3}m$. С другой стороны, фазовые переходы из кубической фазы в соединениях $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$ и $\text{Cs}_2\text{NH}_4\text{CaF}_6$ также сопровождаются изменением энтропии, равным $\ln 8$ [10,11]. Такая большая величина $\Delta S/R$ приписывалась частичному упорядочению октаэдров M^{3+}F_6 ($\ln 4$) и упорядочению аммонийных тетраэдров в позиции $4b$ ($\ln 2$). В настоящее время мы не располагаем данными ни о структуре кубической, ни о структуре искаженных фаз $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$ и $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$. Поэтому считаем преждевременным рассмотрение каких-либо модельных представлений, объясняющих установленные энтропии переходов.

В то же время необходимо отметить, что соотношения энтропий в окрестностях тройных точек, обнаруженных на фазовых диаграммах обоих исследованных оксифторидов, свидетельствуют о принадлежности индуцированных давлением последовательных фазовых переходов к превращениям типа порядок-беспорядок.

Авторы выражают признательность С.В. Мельниковой за предоставление результатов поляризационно-оптических исследований.

Список литературы

- [1] I.N. Flerov, M.V. Gorev, K.S. Aleksandrov, A. Tressaud, J. Grannec, M. Couzi. Mater. Sci. Eng. R **24**, 3, 81 (1998).
- [2] G. von Pausewang, W. Rüdorff. Z. Anorg. Allgem. Chem. **364**, 1–2, 69 (1969).

- [3] K. von Dehnicke, G. Pausewang, W. Rüdorff. Z. Anorg. Allgem. Chem. **366**, 1–2, 64 (1969).
- [4] M. Couzi, V. Rodriguez, J.-P. Chaminade, M. Fouad, J. Ravez. Ferroelectrics **80**, 109 (1988).
- [5] G. Peraudeau, J. Ravez, P. Hagenmüller, H. Arend. Solid State Commun. **27**, 591 (1978).
- [6] M. Fouad, J.P. Chaminade, J. Ravez, P. Hagenmüller. Rev. Chim. Minerale **24**, 1 (1987).
- [7] S.C. Abrahams, J.L. Bernstein, J. Ravez. Acta Cryst. B **37**, 7, 1332 (1981).
- [8] Z.G. Ye, J. Ravez, J.-P. Rivera, J.-P. Chaminade, H. Schmid. Ferroelectrics **124**, 281 (1991).
- [9] F.J. Brink, R.L. Withers, K. Friese, G. Madariaga, L. Noren. J. Solid State Chem. **163**, 267 (2002).
- [10] И.Н. Флёрв, М.В. Горев, Т.В. Ушакова. ФТТ **41**, 3, 523 (1999).
- [11] M.V. Gorev, I.N. Flerov, A. Tressaud, A.I. Zaitsev, E. Durand. Solid State Sci. **4**, 1, 15 (2002).