

## Структурные изменения при фазовых переходах, критические и не критические параметры порядка в кристалле $(\text{NH}_4)_3\text{Nb}(\text{O}_2)_2\text{F}_4$

© М.С. Молокеев<sup>1</sup>, С.В. Мисюль<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск, Россия

<sup>2</sup> Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

E-mail: msmolokeev@mail.ru

(Поступила в Редакцию 31 мая 2011 г.)

По данным рентгеновского эксперимента на порошковом образце определены структуры двух фаз кристалла  $(\text{NH}_4)_3\text{Nb}(\text{O}_2)_2\text{F}_4$  — исходной кубической и наиболее искаженной низкотемпературной. Уточнение профильных и структурных параметров проводилось по методике, реализованной в программе DDM. Обсуждение полученных результатов ведется с привлечением теоретико-группового анализа полного конденсата параметров порядка, учитывающего критические и не критические смещения атомов и позволяющего интерпретировать полученные экспериментальные данные. Установлена следующая наиболее вероятная последовательность структурных изменений:

$$Fm\bar{3}m \xrightarrow{(\eta_1, \eta_1, \eta)} \Gamma_3^+(11-7) C2/m \xrightarrow{(\eta_1, \eta_1, \eta)(0, 0, 0, 0, 0, \xi, 0, -\xi, 0, 0, 0, 0)} \Gamma_3^+(11-7) \otimes \sum_2^{(4-2)} P2_1/m \xrightarrow{(\eta_1, \eta_1, \eta)(0, 0, 0, 0, 0, \xi, 0, -\xi, 0, 0, 0, 0)(0, 0, 0, 0, 0, \varepsilon, 0, \varepsilon, 0, 0, 0, 0)} \Gamma_3^+(11-7) \otimes \sum_2^{(4-2)} \otimes \sum_3^{(4-3)} P2_1/n.$$

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 09-02-00062) и гранта Президента РФ для поддержки ведущих научных школ РФ (НШ-4645.2010.2).

### 1. Введение

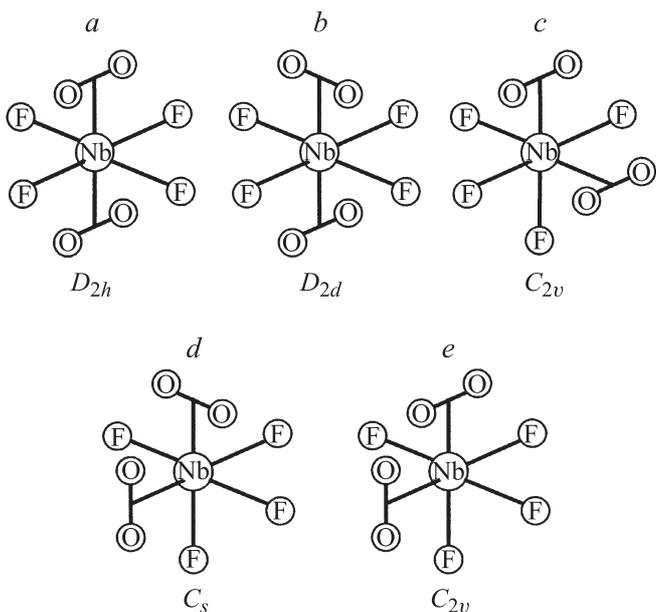
Об особенностях структур соединений с общей формулой  $A_2BMO_xF_{6-x}$  ( $A, B$ : К, Rb, Cs;  $M$ : Ti, Mo, W;  $x = 1, 2, 3$ ) неоднократно сообщалось [1,2], в том числе в наших работах [3–5]. Наиболее существенно то, что основными образующими элементами в этих соединениях являются нецентросимметричные оксифторидные анионы  $MO_xF_{6-x}$ , которые при определенных условиях позволяют создавать полярные структуры с сегнетоэлектрическими свойствами [3]. Однако большинство фтор-кислородных соединений кристаллизуется в неполярной фазе кубической эльпасолитоподобной структуры с гранецентрированной решеткой (пространственная группа  $Fm\bar{3}m$ ,  $Z = 4$ ), что указывает на фтор-кислородный беспорядок в  $MO_xF_{6-x}$  анионах. С понижением температуры большинство оксифторидов испытывает фазовые переходы сегнетоэластической и сегнетоэлектрической природы, связанные с процессами упорядочения и малыми смещениями атомов [3–5].

Попытка определения структур соединений  $(\text{NH}_4)_3\text{Nb}(\text{O}_2)_2\text{F}_4$  и  $(\text{NH}_4)_3\text{Ta}(\text{O}_2)_2\text{F}_4$ , имеющих при комнатной температуре кубическую симметрию  $Fm\bar{3}m$  ( $Z = 4$ ), предпринята в работе [6]. По данным работы в исходной кубической фазе этих соединений атомы фтора находятся в позиции  $24e$  и разупорядочены по 6 положениям, а атомы кислорода находятся в позиции  $96j$  и распределены по 24 положениям. Однако в таких соединениях атомы кислорода образуют гантелеобразные группы  $(\text{O}-\text{O})^{2-}$ , поэтому стоит

говорить не об отдельном атоме кислорода, а о группе  $(\text{O}_2)$ . Тогда центр масс гантели  $(\text{O}_2)$  находится в положении  $24e$  и распределен по 12 положениям.

К сожалению в [6] остался ряд нерешенных вопросов. Так, не были определены координаты водородов аммонийных групп и не была выяснена геометрия полиэдра  $\text{Nb}(\text{O}_2)_2\text{F}_4$ . В упомянутой статье приведен рисунок с дис-расположением перекисных групп в полиэдре, что противоречит колебательным спектрам комплекса, приведенным в [7] для  $(\text{NH}_4)_3\text{Ta}(\text{O}_2)_2\text{F}_4$ . Исходя только из информации по структуре кубических фаз  $(\text{NH}_4)_3\text{Nb}(\text{O}_2)_2\text{F}_4$  и  $(\text{NH}_4)_3\text{Ta}(\text{O}_2)_2\text{F}_4$ , полученных в работе [6] можно построить несколько вариантов расположения гантелей  $(\text{O}_2)$  в полиэдре  $\text{Nb}(\text{O}_2)_2\text{F}_4$  (рис. 1) и ни одному из них невозможно было отдать предпочтение.

Недавно в работе [8] калориметрическими методами были исследованы фазовые переходы соединения  $(\text{NH}_4)_3\text{Nb}(\text{O}_2)_2\text{F}_4$ , где по изменению теплоемкости в процессе охлаждения установлено наличие трех близлежащих структурных превращений первого рода при температурах  $T_1 = 193.0$ ,  $T_2 = 187.2$  и  $T_3 = 185.4$  К. При нагревании пики, соответствующие аномалиям теплоемкости в точках фазовых переходов, сливаются в один. Из-за близости температур переходов удалось установить только суммарную энтропию переходов, которая составила  $\Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = R \ln 20$ , где  $\Delta S_1$ ,  $\Delta S_2$  и  $\Delta S_3$  — энтропии фазовых переходов при  $T_1$ ,  $T_2$  и  $T_3$  соответственно. Столь высокое значение суммарной энтропии говорит о процессах упорядочения в кристалле групп



**Рис. 1.** Варианты (a–e) расположения молекулярных групп (O<sub>2</sub>) в полиэдре Nb(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>F<sub>4</sub> кубической фазы кристалла Nb(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>F<sub>4</sub> кубической фазы кристалла (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Nb(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>F<sub>4</sub>.

Nb(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>F<sub>4</sub> и тетраэдрических аммонийных ионов. По виду аномалий теплоемкости [8] можно также утверждать, что наибольший вклад в упорядочения в структуре дают процессы, происходящие при первом фазовом переходе ( $T_1 = 193.0$  К).

Для выяснения механизма происходящих превращений и устранения возникших неопределенностей в предыдущих исследованиях (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Nb(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>F<sub>4</sub> нами проведены температурные порошковые рентгendifракционные исследования структурных характеристик и их изменений в ходе фазовых переходов в этом кристалле.

## 2. Экспериментальные результаты

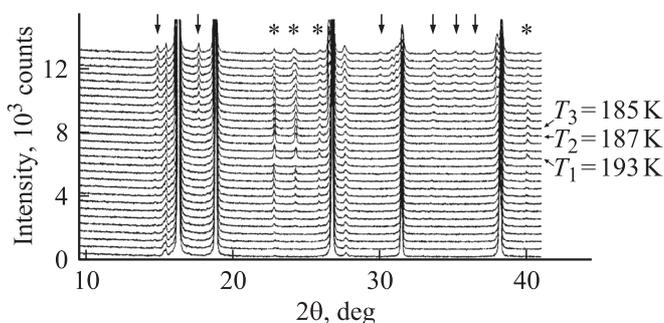
Ниобиевый оксифторид (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Nb(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>F<sub>4</sub> был синтезирован в виде белого кристаллического порошка методом растворной кристаллизации.

Рентгенограммы от поликристаллического образца (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Nb(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>F<sub>4</sub> были получены с использованием температурной камеры ТТК450 Anton Paar, установленной на рентгеновском дифрактометре D8-ADVANCE (Cu-K $\alpha$ -излучение,  $\theta$ -2 $\theta$ -сканирование, линейный детектор VANTEC). В качестве хладагента применялся жидкий азот. Шаг сканирования по углу 2 $\theta$  равен 0.016°, экспозиция — 0.3 секунды в каждой точке. Эксперименты проведены в температурном интервале от 155 до 253 К с шагом 2 К, что позволило установить закономерности в изменении структурных характеристик кристалла при фазовых переходах. Для более надежного уточнения структур исходной G<sub>0</sub> и искаженной фазы G<sub>3</sub> в двух температурных точках (298 К, 133 К), расположенных

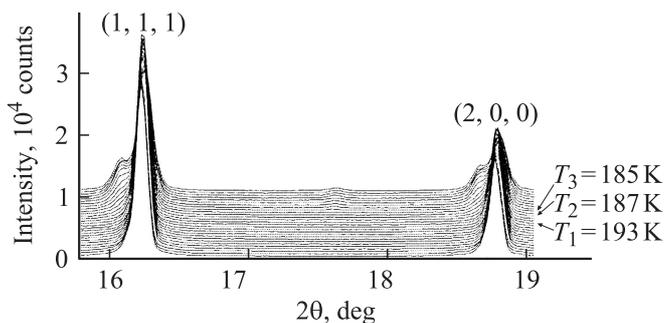
достаточно далеко от температур фазовых переходов, была увеличена экспозиция до 0.6 секунды на каждом экспериментальном шаге. Температуры выделенных экспериментов исключали влияние переходных явлений.

При понижении температуры после первого  $T_1 = 193.0$  К фазового перехода вид рентгенограммы от порошкового образца существенно не изменялся (рис. 2, 3). Сверхструктурные пики и заметное расщепление основных пиков отсутствовали. Наблюдалось только незначительное уширение некоторых пиков. Также не удалось надежно установить расщепление и сверхструктурные рефлексы в процессе охлаждения после второго перехода в узкой температурной области между  $T_2 = 187.2$  и  $T_3 = 185.4$  К.

Ниже температуры третьего фазового перехода ( $T_3 = 185$  К) на рентгенограммах (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Nb(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>F<sub>4</sub> по-



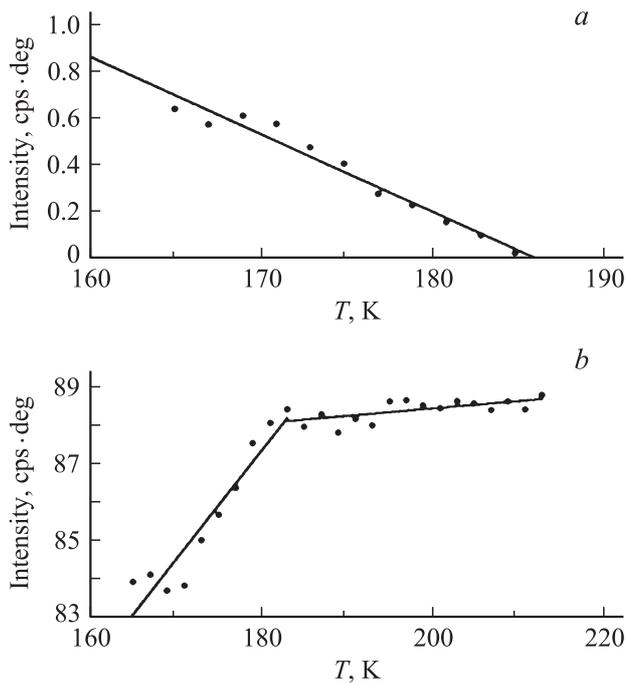
**Рис. 2.** Фрагменты рентгенограмм соединения (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Nb(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>F<sub>4</sub>, полученных при температурах от 155 К до 253 К с шагом 2 К. Стрелки отмечают сверхструктурные пики, звездочками отмечены пики льда.



**Рис. 3.** Фрагменты рентгенограмм с рефлексами (1,1,1) и (2,0,0) соединения (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Nb(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>F<sub>4</sub>, полученных при температурах от 155 К до 253 К с шагом 2 К.

Reflection of the cubic phase	h00	hh0	hhh
Cubic phase G <sub>0</sub>			
Low-temperature phase G <sub>3</sub>			

**Рис. 4.** Расщепление основных рефлексов кубической фазы G<sub>0</sub> (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Nb(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>F<sub>4</sub>, наблюдаемые в моноклинной фазе G<sub>3</sub>.



**Рис. 5.** Изменение интегральной интенсивности: *a* — сверхструктурного пика (2,1,0) соединения  $(\text{NH}_4)_3\text{Nb}(\text{O}_2)_2\text{F}_4$  с температурой; *b* — всех структурных пиков, имеющих угол Брэгга–Вульфа до  $2\theta = 50^\circ$ .

является надежно различимое расщепление основных рефлексов (рис. 3), штрихдиаграмма которых приведена на рис. 4. Вид расщеплений (рис. 4) основных рефлексов в фазе  $G_3$  указывал на моноклинную симметрию ячейки этой фазы. Здесь и далее по тексту индексы всех рефлексов даются по отношению к параметрам кубической ячейки. Используя метод гомологии [9], можно интерпретировать расщепление рефлексов на рентгенограммах следующей наиболее вероятной последовательностью симметрии фаз: кубическая  $G_0 \rightarrow$  неизвестная  $G_1 \rightarrow$  неизвестная  $G_2 \rightarrow$  моноклинная  $G_3$  с осью второго порядка вдоль диагонали грани бывшей кубической ячейки.

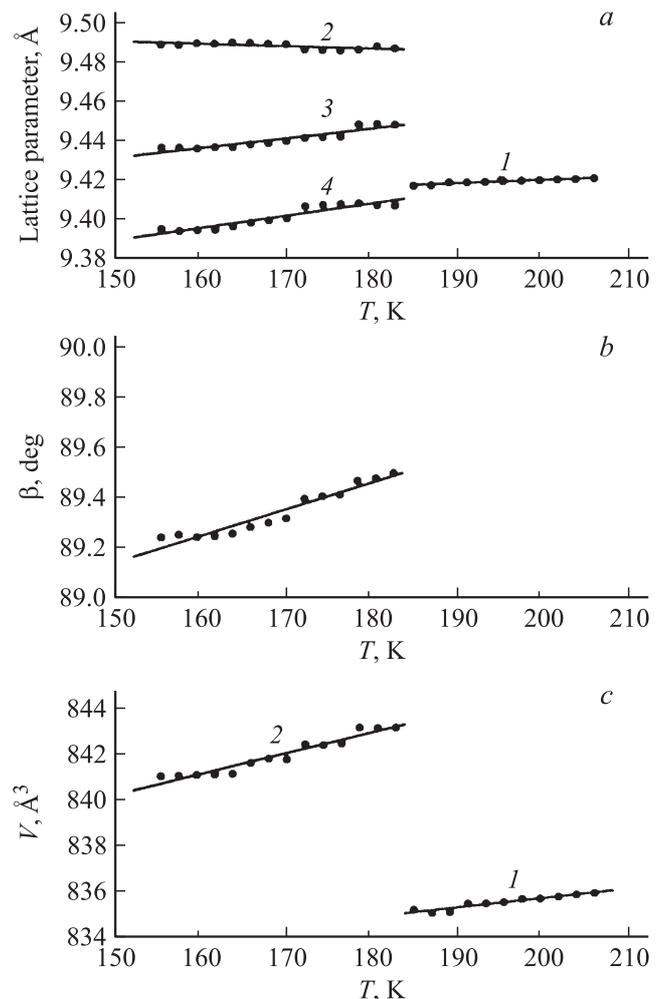
При температурах ниже  $T_3 = 185.4$  К, т.е. в фазе  $G_3$ , появляется система сверхструктурных рефлексов (рис. 2), интенсивность которых растет с понижением температуры (рис. 5, *a*). Температурное поведение интегральной интенсивности таких рефлексов позволяет отделить их от небольшого числа достаточно заметных рефлексов, относящихся к примесям (рис. 2). Суммарная же интегральная интенсивность структурных рефлексов с понижением температуры уменьшается (рис. 5, *b*), что, как правило, связано с процессом перераспределения интенсивности между структурными и сверхструктурными рефлексами.

Попытка определения параметров ячейки фазы  $G_3$  при помощи известной программы ИТО [10] не удалась по ряду причин, в частности из-за большого смещения плоскости поверхности образца ( $-0.05^\circ$ ) после охлаждения

кристалла. В ближайшее время предполагается публикация с подробным описанием оригинальной программы, которая позволяет по расщеплениям рефлексов и сравнению положений на рентгенограмме и теоретически рассчитанных положений сверхструктурных рефлексов выбирать параметры искаженных ячеек.

Опираясь на метод гомологии [9] и оригинальную программу для определения точечной и трансляционной симметрии искаженной фазы, было установлено, что только моноклинная ячейка с параметрами  $\mathbf{a}_1 = (-\mathbf{a}_0 - \mathbf{c}_0)/2$ ,  $\mathbf{b}_1 = \mathbf{a}_0 - \mathbf{c}_0$ ,  $\mathbf{c}_1 = -\mathbf{b}_0$  ( $\mathbf{a}_0$ ,  $\mathbf{b}_0$ ,  $\mathbf{c}_0$  — основные векторы кубической гранецентрированной ячейки Бравэ) и объемом в четыре раза большим, чем объем примитивной кубической ячейки ( $V_3/V_0 = 4$ , где  $V_3$  и  $V_0$  — объемы примитивных ячеек соответствующих фаз), подходит для описания всего профиля рентгенограммы искаженной фазы  $G_3$ .

Модели структур кубической  $G_0$  и искаженной  $G_3$  фаз находились при помощи традиционного метода функции



**Рис. 6.** Температурное поведение характеристик соединения  $(\text{NH}_4)_3\text{Nb}(\text{O}_2)_2\text{F}_4$ : *a* — параметров ячейки кубической фазы  $a_0$  (1) и моноклинной фазы  $a_1\sqrt{2}$  (2),  $c_1$  (3),  $b_1$  (4); *b* — угла моноклинности  $\beta$  ячейки фазы  $G_3$ ; *c* — объема ячейки: 1 — кубической фазы  $G_0$ ; 2 — моноклинной фазы  $G_3$ .

Таблица 1. Параметры сбора данных и уточнения структуры

Параметр	$T = 298 \text{ K}$	$T = 133 \text{ K}$
Пространственная группа	$Fm\bar{3}m$	$P2_1/n$
$a_i, \text{Å}$	$a_0, 9.43787(6)$	$(-a_0 - c_0)/2, 6.6681(3)$
$b_i, \text{Å}$	$b_0, 9.43787(6)$	$a_0 - c_0, 13.2740(5)$
$c_i, \text{Å}$	$c_0, 9.43787(6)$	$-b_0, 9.4797(3)$
$\beta, ^\circ$	90	89.146(2)
$V, \text{Å}^3$	840.66(1)	838.96(5)
$Z$	4	4
$2\theta$ -интервал углов, $^\circ$	5–110	5–110
Число рефлексов	42	1055
Число параметров уточнения	12	45
$R_B, \%$	2.94	3.41
$R_{DDM}, \%$	10.13	14.13

Примечание.  $R_B$  — брэгговский интегральный фактор недоверности,  $R_{DDM}$  — профильный фактор недоверности, определяемый программой DDM [11].

Таблица 2. Координаты атомов, изотропные тепловые параметры ( $B_{iso}$ ) и заселенности позиций ( $p$ ) структуры  $(NH_4)_3Nb(O_2)_2F_4$ 

Атом	$p$	$X$	$Y$	$Z$	$B_{iso}, \text{Å}^2$
$T = 298 \text{ K } Fm\bar{3}m$					
Nb	1.0	0	0	0	3.22(4)
N1	1.0	1/2	1/2	1/2	3.5(2)
H1	0.5	0.557(2)	0.557(2)	0.557(2)	3
N2	1.0	1/4	1/4	1/4	4.3(1)
H2	1.0	0.190(1)	0.190(1)	0.190(1)	3
O	0.1667	0.197(1)	0.080(2)	0	5.2(4)
					$B_{iso} = 8(1)$
					$U_{11} = 0.012(1), \text{Å}^2$
F	0.6667	0.2064(9)	0	0	$U_{22} = U_{33} = 0.032(1), \text{Å}^2$
$T = 133 \text{ K}, P2_1/n$					
Nb	1.0	0.2930(4)	0.8735(3)	0.2386(3)	2.42(8)
F1	1.0	0.338(2)	0.877(1)	0.446(1)	3.2(2)
F2	1.0	0.581(2)	0.933(1)	0.236(1)	3.2(2)
F3	1.0	0.458(2)	0.7534(9)	0.245(1)	3.2(2)
F4	1.0	0.075(2)	0.7744(9)	0.319(1)	3.2(2)
O1	1.0	0.186(3)	0.818(1)	0.061(2)	5.1(3)
O2	1.0	0.238(3)	0.018(1)	0.263(2)	5.1(3)
O3	1.0	0.048(3)	0.960(1)	0.265(2)	5.1(3)
O4	1.0	0.329(3)	0.893(2)	0.033(2)	5.1(3)
N1	1.0	0.698(2)	0.137(1)	0.271(2)	3.3(2)
H1a	1.0	0.584(2)	0.137(1)	0.271(2)	3.3(2)
H1b	1.0	0.812(2)	0.137(1)	0.328(2)	3.3(2)
H1c	1.0	0.699(2)	0.192(1)	0.215(2)	3.3(2)
H1d	1.0	0.699(2)	0.082(1)	0.215(2)	3.3(2)
N2	1.0	0.210(2)	0.132(1)	0.003(2)	3.3(2)
H2a	1.0	0.102(2)	0.132(1)	0.948(2)	3.3(2)
H2b	1.0	0.321(2)	0.132(1)	0.947(2)	3.3(2)
H2c	1.0	0.210(2)	0.187(1)	0.058(2)	3.3(2)
H2d	1.0	0.210(2)	0.077(1)	0.058(2)	3.3(2)
N3	1.0	0.293(2)	0.620(1)	-0.014(2)	3.3(2)
H3a	1.0	0.280(2)	0.683(1)	0.020(2)	3.3(2)
H3b	1.0	0.184(2)	0.606(1)	0.935(2)	3.3(2)
H3d	1.0	0.301(2)	0.578(1)	0.061(2)	3.3(2)
H3d	1.0	0.406(2)	0.617(1)	0.933(2)	3.3(2)

Паттерсона. Процесс уточнения профильных и структурных параметров проводился по новой, не имеющей пока широкого распространения методике, реализованной в программе DDM [11] (табл. 1). Для описания формы пиков была выбрана функция Пирсона VII. Температурное поведение параметров приведенной кубической ячейки, полученных в ходе подготовки профилей с использованием программы DDM, представлено на рис. 6, *a, b*. При этом объем кубической ячейки при понижении температуры скачком увеличивается приблизительно на  $100 \cdot \delta V/V_0 \approx 1\%$  в точке  $T_3 = 185.4$  К фазового перехода (рис. 6, *c*), что указывает на ярко выраженный переход первого рода.

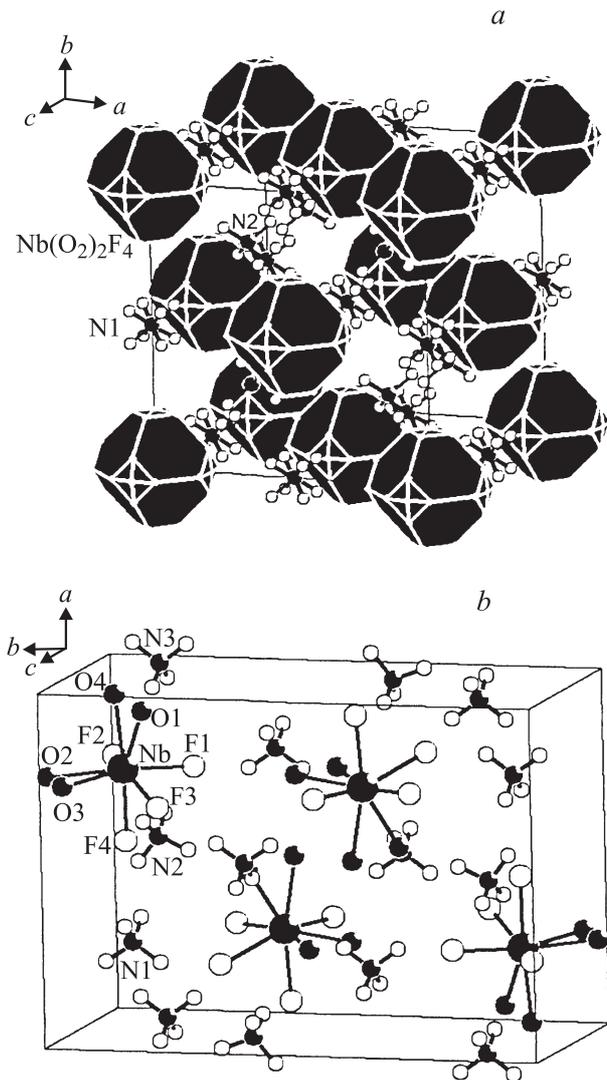
Зная суммарное изменение энтропии, равное  $\Delta S = R \ln 20$ , можно оценить величину коэффициента, указывающего на сдвиг температуры перехода под давлением,  $dT/dP$ , по формуле  $dT/dP = (\delta V \cdot a^3 \cdot N_A)/(Z \cdot \Delta S) \approx -50.5$  К/ГПа, где  $a$  — параметр кубической ячейки,  $N_A$  — число Авогадро,  $Z = 4$  — число формульных единиц в ячейке. Экспериментально измеренные значения  $dT/dP$  [8] составили для первого  $(dT/dP)_1 \approx -44$  К/ГПа и второго фазового перехода  $(dT/dP)_2 \approx -57$  К/ГПа. Видно, что средняя величина экспериментально измеренных значений  $dT/dP$  близка к вычисленной.

В высокотемпературной фазе  $G_0$  при 293 К кристалл  $(\text{NH}_4)_3\text{Nb}(\text{O}_2)_2\text{F}_4$  имеет структуру кубического криолита (табл. 2). В примитивной ячейке находится один Nb, две независимых аммонийных группы  $\text{NH}_4$ , одна из которых расположена в позиции  $4b$ , другая — в  $8c$ . Тетраэдрическая конфигурация иона  $\text{NH}_4$  в позиции  $4b$  имеющей октаэдрическое окружение, требует, чтобы его водороды были разупорядочены (табл. 2). Водороды другого аммонийного иона, находящегося в позиции  $8c$ , упорядочены уже в кубической фазе. Атомы O и F полиэдра  $\text{N}(\text{O}_2)_2\text{F}_4$  разупорядочены по различным правильным системам точек кубической ячейки. Так, ионы F занимают позицию  $24e$  с кратностью заселенности позиции 2/3.

Подробнее о положениях атомов O. Координаты атома O уточнялись в двух моделях: 1 — O находился в позиции  $24e$  с заселенностью позиции 2/3; 2 — в позиции  $96j$  с заселенностью 1.6. В первой модели координаты иона O уточнялись с анизотропными тепловыми параметрами. Фактор недостоверности в таком приближении составил  $R_B = 5.35\%$ . В другой модели при размещении атома O в позиции  $96j$  и дальнейшем уточнении его положения в изотропном приближении фактор недостоверности резко понизился до  $R_B = 2.94\%$  (табл. 2). Правильность выбора такой модели кубической фазы подтверждается структурой искаженной фазы  $G_3$ .

К сожалению, установить структуры промежуточных фаз  $G_1$  и  $G_2$  не удалось из-за узкого температурного интервала и влияния переходных эффектов в области их существования.

Полученные экспериментальные данные при 133 К позволили надежно определить структуру моноклинной



**Рис. 7.** Структуры фаз  $(\text{NH}_4)_3\text{Nb}(\text{O}_2)_2\text{F}_4$ : кубической фазы  $G_0$  при  $T = 298$  К (*a*); моноклинной фазы  $G_3$  при  $T = 133$  К (*b*).

фазы  $G_3$  кристалла  $(\text{NH}_4)_3\text{Nb}(\text{O}_2)_2\text{F}_4$ . В примитивной ячейке фазы  $G_3$  находится один независимый атом Nb, три независимых иона  $\text{NH}_4$ , четыре независимых атома F и четыре независимых атома O. Все атомы F и O полиэдров  $\text{Nb}(\text{O}_2)_2\text{F}_4$  упорядочены в фазе  $G_3$ . Вокруг разупорядоченного в кубической фазе аммонийного иона (N1) на разностном синтезе электронной плотности в моноклинной фазе были обнаружены пики соответствующие четырем атомам водорода. Длины связей N—H и углы H—N—H соответствовали геометрии правильного тетраэдра  $\text{NH}_4$ . Позиция другого иона аммония, относящегося к атому N2 и упорядоченного уже в кубической фазе, в моноклинной фазе  $G_3$  расщепилась на две позиции, соответствующие атомам N2 и N3 (табл. 2). Координаты водородов вокруг N2 и N3 были также получены по положениям пиков на разностном синтезе. Уточнение в дальнейшем координат всех ато-

мов структуры в изотропном приближении дало низкий фактор недоверности  $R_B = 3.41\%$ .

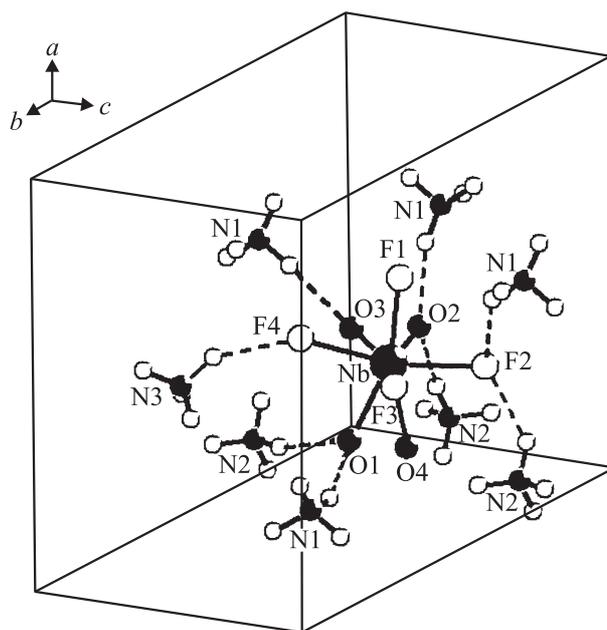
Результаты уточнения структур двух фаз  $(NH_4)_3Nb(O_2)_2F_4$  представлены в табл. 1 и 2, основные длины связей — в табл. 3. Структуры фаз изображены

**Таблица 3.** Характерные длины связей в структуре  $(NH_4)_3Nb(O_2)_2F_4$

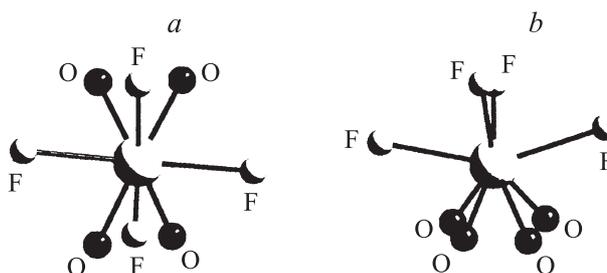
298 К		133 К	
Связь	Длина, Å	Связь	Длина, Å
Nb–F	1.948(8)	Nb–F1	1.99(1)
		Nb–F2	2.07(1)
		Nb–F3	1.94(2)
		Nb–F4	2.09(1)
Nb–O	2.01(1)	Nb–O1	1.98(2)
		Nb–O2	1.97(1)
		Nb–O3	2.01(2)
		Nb–O4	1.98(2)
N1–F	2.771(9)	N1–F1	2.71(2)
		N1–F4	2.72(2)
		N1–F3	2.76(2)
		N1–F2	2.84(2)
N1–O	2.96(1)	N1–O4	2.91(3)
		N1–F2	2.78(2)
		N2–F3	3.08(2)
		N2–F4	2.82(2)
N2–F	3.361	N3–F4	2.86(2)
		N3–F2	3.06(2)
		N2–O1	2.80(2)
		N2–O2	2.90(2)
N2–O	2.90(1)	N3–O2	2.74
		N3–O1	2.81(2)
		N3–O3	2.88(2)

**Таблица 4.** Водородные связи в структуре  $(NH_4)_3Nb(O_2)_2F_4$

Связь A–H...B	Длина H–B, Å	Длина A...B, Å	Угол A–H–B, °
$T = 298\text{ К}$			
N2–H2...O	2.07(1)	2.897(6)	140.4(8)
N2–H2...F	2.54(1)	3.362(6)	141.2(7)
$T = 133\text{ К}$			
N1–H1b...F2	2.13(2)	2.83(2)	134(1)
N2–H2a...O1	2.03(2)	2.80(2)	142(1)
N2–H2b...O4	2.37(2)	3.10(2)	139(1)
N2–H2b...F2	2.03(2)	2.78(2)	139(1)
N2–H2c...F4	2.20(2)	2.92(2)	138(1)
N2–H2c...F3	2.33(2)	3.08(2)	140(1)
N2–H2d...O2	2.11(2)	2.90(2)	147(2)
N3–H3a...O1	1.94(2)	2.82(2)	164(1)
N3–H3b...F2	2.07(2)	2.87(2)	146(1)
N3–H3b...F1	2.32(2)	3.06(2)	140(1)
N3–H3c...O2	1.86(3)	2.74(3)	163(2)
N3–H3d...O3	2.11(3)	2.88(3)	143(2)
N3–H3d...F4	2.12(2)	2.82(2)	143(1)



**Рис. 8.** Система водородных связей  $(NH_4)_3Nb(O_2)_2F_4$  в моноклинной фазе  $G_3$ .



**Рис. 9.** Вид полиэдра  $Nb(O_2)_2F_4$  в моноклинной фазе  $G_3$  в двух проекциях:  $a$  — вид сверху;  $b$  — вид сбоку.

на рис. 7. Параметры и конфигурация водородных связей в структурах представлены в табл. 4 и на рис. 8, геометрия полиэдра  $Nb(O_2)_2F_4$  в моноклинной фазе — на рис. 9.

### 3. Обсуждение результатов

Рассмотрение совокупности экспериментальных данных проведем, опираясь на работы по технико-групповому анализу структурных фазовых переходов в кристаллах с пространственной группой  $Fm\bar{3}m$  [12], комплекс программ ISOTROPY [13] и ISODISPLACE [14].

На первом этапе определялись параметры порядка и представления группы  $Fm\bar{3}m$ , вовлеченные в фазовые переходы. Для этого анализировались перестановочное и механическое представления [15] структуры кристалла  $(NH_4)_3Nb(O_2)_2F_4$ . Такой анализ проведен при помощи программы ISODISPLACE [14]. Итак, по известным структурам кубической  $G_0$  и моноклин-

**Таблица 5.** Симметрия фаз  $(\text{NH}_4)_3\text{Nb}(\text{O}_2)_2\text{F}_4$ , соотношения между феноменологическими параметрами порядка и энтропией переходов

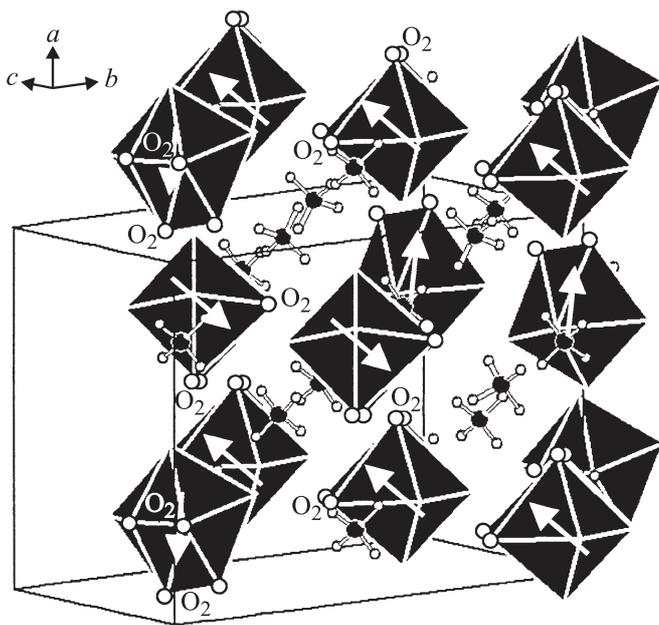
Характеристика	$T > 193 \text{ K}$	$193 \leq T < 187 \text{ K}$	$187 \leq T < 185 \text{ K}$	$T \leq 185 \text{ K}$
Критические представления и параметры порядка	—	$\Gamma_5^+(11-7)$ ( $\eta_1, \eta_1, \eta$ )	$\Gamma_5^+(11-7)$ ( $\eta_1, \eta_1, \eta$ ) + $\Sigma_2(4-2)$ ( $0, 0, 0, 0, 0, \xi$ $0, -\xi, 0, 0, 0, 0$ )	$\Gamma_5^+(11-7)$ + $\Sigma_2(4-2)$ ( $0, 0, 0, 0, 0, \xi$ $0, -\xi, 0, 0, 0, 0$ ) + $\Sigma_3(4-3)$ ( $0, 0, 0, 0, \varepsilon$ $0, \varepsilon, 0, 0, 0, 0$ )
Пространственная группа	$Fm\bar{3}m$	$C2/m$	$P2_1/m$	$P2_1/n$
$\mathbf{a}_i$	$\mathbf{a}_0$	$(-\mathbf{a}_0 + 2\mathbf{b}_0 - \mathbf{c}_0)/2$	$(\mathbf{a}_0 + \mathbf{c}_0)/2$	$(-\mathbf{a}_0 - \mathbf{c}_0)/2$
$\mathbf{b}_i$	$\mathbf{b}_0$	$(-\mathbf{a}_0 + \mathbf{b}_0)/2$	$\mathbf{a}_0 - \mathbf{b}_0$	$\mathbf{a}_0 - \mathbf{c}_0$
$\mathbf{c}_i$	$\mathbf{c}_0$	$(\mathbf{a}_0 + \mathbf{b}_0)/2$	$\mathbf{b}_0$	$-\mathbf{b}_0$
$V_i/V_0$	1	1	4	4
$Z_i$	4	2	1	1

ной  $G_3$  фаз получено разложение упорядочений и смещений атомов кристалла  $(\text{NH}_4)_3\text{Nb}(\text{O}_2)_2\text{F}_4$ , преобразующихся по неприводимым представлениям пространственной группы  $Fm\bar{3}m$ . Согласно такому анализу, наибольшие вклады в искажение структуры дали следующие представления:  $\Gamma_5^+(11-7)$  с параметром порядка  $(\eta_1, \eta_1, \eta)$ ,  $\Sigma_2(4-2)$  с параметром порядка  $(0, 0, 0, 0, 0, \xi, 0, -\xi, 0, 0, 0, 0)$ ,  $\Sigma_3(4-3)$  с параметром порядка  $(0, 0, 0, 0, 0, \varepsilon, 0, \varepsilon, 0, 0, 0, 0)$ , а также  $\Gamma_4^+(11-9)$  с параметром  $(g_4, g_4, 0)$  и  $X_5^-(10-10)$  с параметром  $(x_5, 0, 0, 0, 0, 0)$ . Обозначения в скобках, касающихся неприводимых представлений и точек зоны Бриллюэна, приводятся в соответствии со справочником [16].

Рассмотрим более подробно роль перечисленных представлений. Как уже упоминалось, фазовые переходы в  $(\text{NH}_4)_3\text{Nb}(\text{O}_2)_2\text{F}_4$  являются переходами типа порядок–беспорядок. Поэтому ответственными за фазовые переходы должны быть представления, приводящие к упорядочению структурных групп. Параметр порядка, преобразующийся по НП  $\Gamma_4^+(11-9)$ , осуществляет поворот полиэдра  $\text{Nb}(\text{O}_2)_2\text{F}_4$  вокруг моноклинной оси  $\mathbf{b}$  и не приводит к упорядочению каких-либо групп, поэтому, вероятнее всего, не является ведущим или критическим при фазовых переходах. Представление  $X_5^-(10-10)$  участвует в процессе упорядочения только полиэдра  $\text{Nb}(\text{O}_2)_2\text{F}_4$ , однако его вклад в это существенно меньше, чем  $\Gamma_5^+(11-7)$ ,  $\Sigma_2(4-2)$  и  $\Sigma_3(4-3)$ . Поэтому оно не может быть ведущим, по крайней мере, в первом фазовом переходе при  $T_1 = 193.0 \text{ K}$ , так как появление параметра, преобразующегося по представлению  $X_5^-$ , сопровождается изменением трансляционной симметрии и возникновением сверхструктурных рефлексов. Однако это не наблюдается на рентгенограммах вплоть до температуры третьего фазового перехода. Кроме того,

этот параметр порядка и представление не описывают трансляционную симметрию моноклинной фазы  $G_3$ . Итак, можно считать экспериментально установленным фактом, что в первом переходе ( $T_1 = 193.0 \text{ K}$ ) критическим является представление  $\Gamma_5^+(11-7)$  и все параметры, связанные с ним. Дальнейший порядок появления параметров представлений  $\Sigma_2$  или  $\Sigma_3$  установить пока невозможно. Здесь можем говорить только о вероятной последовательности в реализации критических представлений. Однако упорядочение иона  $\text{NH}_4$  связано только с представлением  $\Sigma_3$ . Поскольку ион аммония как самый легкий элемент в структуре, скорее всего, упорядочивается в последнюю очередь, в результате порядок появлений следующий:  $\Gamma_5^+$  (при  $T_1 = 193.0 \text{ K}$ ),  $\Sigma_2$  (при  $T_2 = 187.2 \text{ K}$ ) и  $\Sigma_3$  (при  $T_3 = 185.4 \text{ K}$ ). Теперь, используя эту информацию, можно получить симметрии промежуточных фаз. В табл. 5 приведены соотношения между компонентами феноменологических параметров порядка, сведения о симметрии фаз  $(\text{NH}_4)_3\text{Nb}(\text{O}_2)_2\text{F}_4$  и соотношения между основными трансляциями ячейки исходной кубической и искаженной фазы.

Итак, изменения точечной и трансляционной симметрии, на которые указывают расщепления структурных и положения сверхструктурных рефлексов фазы  $G_3$ , можно описать взаимодействием трех феноменологических параметров порядка, при этом один из них преобразуется по неприводимому представлению  $\Gamma_5^+(11-7)$  группы  $Fm\bar{3}m$  с волновым вектором  $\Gamma$  центра зоны Бриллюэна (волновой вектор  $\mathbf{k}_{11} = (0, 0, 0)$ ), а другие два — по представлениям  $\Sigma_2(4-2)$  и  $\Sigma_3(4-3)$  с волновым вектором  $\Sigma$  точки, расположенной внутри зоны Бриллюэна (волновой вектор  $\mathbf{k}_4 = (1/2, 1/2, 0)$ ). Такие параметры порядка, которые задают симметрию искаженной фазы, называют согласно [17] критическими. Структурные ис-



**Рис. 10.** Псевдокубическая структура соединения  $(\text{NH}_4)_3\text{Nb}(\text{O}_2)_2\text{F}_4$ , построенная по координатам атомов моноклинной фазы  $G_3$ :  $\text{O}_2$  — гантель перекисной группировки  $(\text{O}_2)^{2-}$ ; белые стрелки — вектор, соединяющий центр масс  $(\text{O}_2)_2$  и центр масс четырех F в каждом полиэдре  $\text{Nb}(\text{O}_2)_2\text{F}_4$ .

кажения, смещения атомов и их упорядочения, связанные с критическим параметром порядка, также называют критическими.

Хотя симметрии и структуры промежуточных фаз  $G_1$  и  $G_2$  экспериментально пока установить не удастся, попробуем все же представить процессы, происходящие в них.

Так как наибольший вклад в суммарную энтропию переходов дает фазовый переход при  $T_1 = 193.0 \text{ K}$  [8], то в этом переходе главенствующая роль должна отводиться группе  $\text{Nb}(\text{O}_2)_2\text{F}_4$ , которая разупорядочена в кубической фазе в большей степени, чем тетраэдрические аммонийные группы  $\text{NH}_4$ . Далее будем моделировать упорядочение полиэдра  $\text{Nb}(\text{O}_2)_2\text{F}_4$ , симметрия которого согласно структуре низкотемпературной фазы  $G_3$  соответствует  $2mm(C_{2v})$ . Моделирование проведем по аналогии с [3,5]. Полиэдр  $\text{Nb}(\text{O}_2)_2\text{F}_4$  представим в виде вектора, который направлен от центра прямоугольника, построенного на атомах  $(\text{O}_2)_2$  к центру масс атомов F. В кубической ячейке октаэдр  $\text{Nb}(\text{O}_2)_2\text{F}_4$  ориентирован так (рис. 10), что данный вектор имеет координаты  $(x, x, 0)$ , т. е. находится в положении  $48h$  кубической гранецентрированной ячейки. Заменяв полиэдр вектором, легко получить число различных ориентаций  $\text{Nb}(\text{O}_2)_2\text{F}_4$  в кубической фазе. Так как позиция  $(x, x, 0)$  в кубической фазе имеет кратность 48, то число ориентаций  $\text{Nb}(\text{O}_2)_2\text{F}_4$  в конкретном узле равно  $N_0 = 48/Z = 48/4 = 12$ , где  $Z = 4$  — число формульных единиц в кубической гранецентрированной ячейке. Итак, в кубической фазе существует 12 различно

ориентированных полиэдров  $\text{Nb}(\text{O}_2)_2\text{F}_4$  или векторов, заменяющих группу  $\text{Nb}(\text{O}_2)_2\text{F}_4$  (рис. 10, 11).

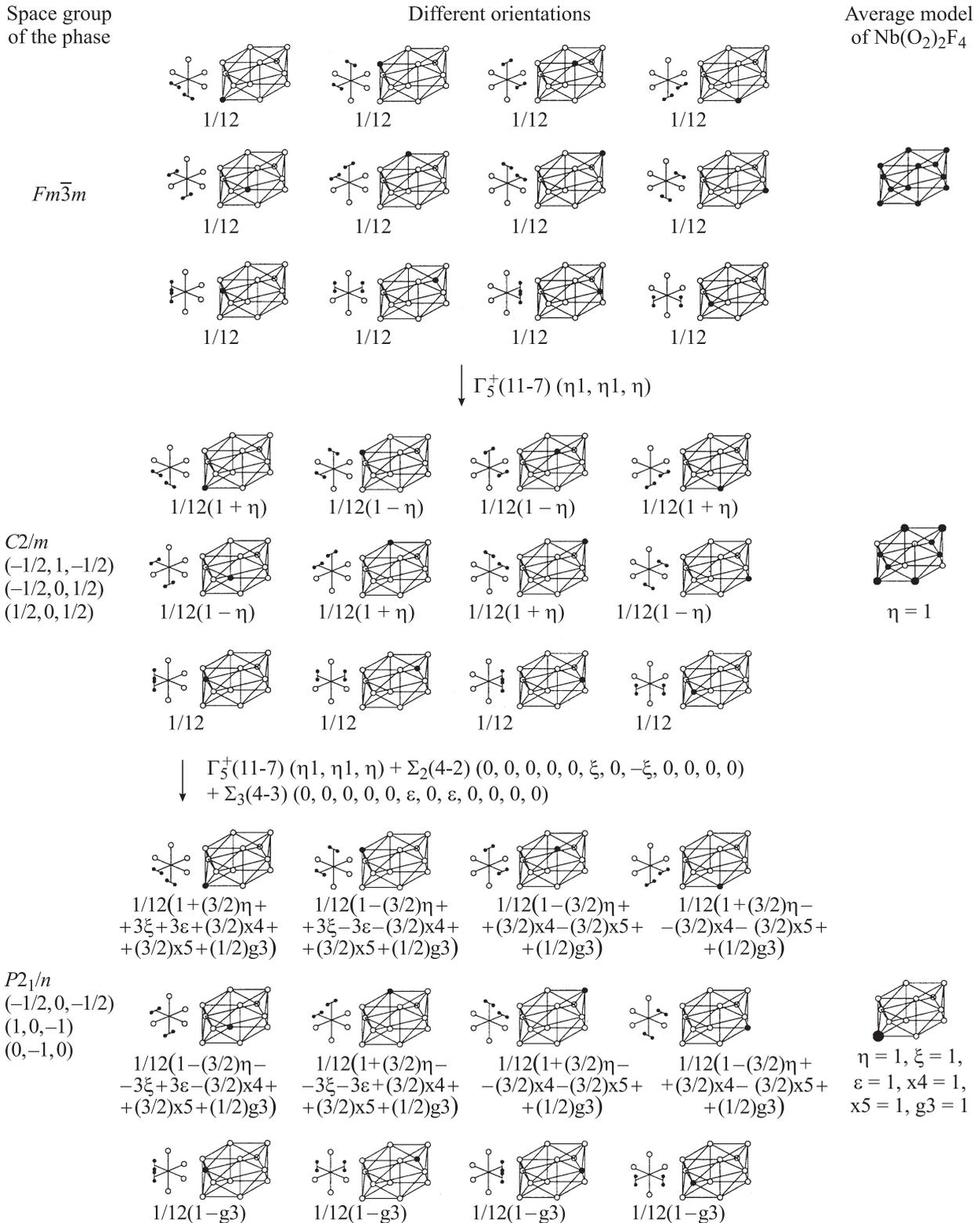
Используя теоретико-групповой анализ перестановочного представления, легко установить, как изменяются заселенности этих двенадцати позиций при изменении симметрии, а, следовательно, установить какие ориентации полиэдра реализуются с большей вероятностью после фазового перехода, если известен критический параметр порядка. Для этих целей наиболее удобно пользоваться комплексом программ ISODISPLACE [14], так как он визуализирует полученный результат.

На рис. 11 схематически представлено упорядочение полиэдра  $\text{Nb}(\text{O}_2)_2\text{F}_4$  при фазовых переходах  $Fm\bar{3}m \rightarrow C2/m \rightarrow P2_1/n$  без одной промежуточной фазы  $P2_1/m$ . Опустим информацию об этой фазе, так как вопрос о порядке появления представлений  $\Sigma_2$  и  $\Sigma_3$  в этом соединении все еще остается открытым. Из картины упорядочения видно, что перечисленные критические параметры не дают полного упорядочения полиэдра  $\text{Nb}(\text{O}_2)_2\text{F}_4$  в моноклинной фазе. Однако структура этой фазы свидетельствует, что все полиэдры  $\text{Nb}(\text{O}_2)_2\text{F}_4$  полностью упорядочены.

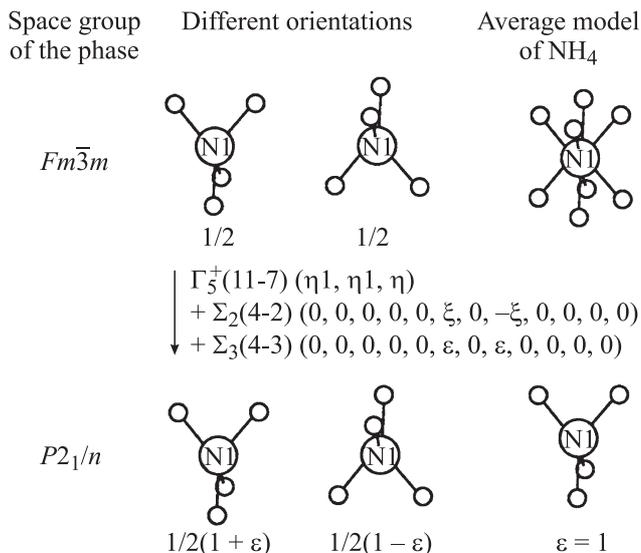
Теперь уместно заметить, что искажение структуры исходной фазы в ряде случаев невозможно описать только критическими параметрами порядка. В искаженной диссимметричной фазе могут осуществляться смещения или упорядочения атомов совместимые с симметрией этой фазы, которые задаются не критическими (вторичными) параметрами порядка и неприводимыми представлениями. Вся совокупность параметров порядка, критических и не критических, возникающих в ходе фазового перехода, образует полный конденсат параметров порядка [17]. Некритические искажения носят вторичный характер и незначительны вблизи точек фазового перехода.

В процессе упорядочения полиэдра  $\text{Nb}(\text{O}_2)_2\text{F}_4$  наряду с критическими параметрами порядка (представления  $\Gamma_3^+(11-7)$ ,  $\Sigma_2(4-2)$  и  $\Sigma_3(4-3)$ ) участвуют и вносят дополнительный вклад не критические параметры порядка (представления  $X_4^-, X_5^-, \Gamma_3^+$ ), действие которых приводит к полному упорядочению  $\text{Nb}(\text{O}_2)_2\text{F}_4$  (рис.11), соответствующему экспериментально полученному. Отметим, суммарная энтропия от упорядочения этого структурного элемента равна  $P \ln 12$ .

Упорядочение иона аммония схематически представлено на рис. 12. При этом энтропия от упорядочения этого структурного элемента равна  $R \ln 12$ , и поэтому суммарная энтропия фазовых переходов равна  $\Delta S = R \ln 12 + R \ln 2 = R \ln 24$ , что очень близко к экспериментально измеренному значению  $R \ln 20$ . Немного меньшее значение экспериментально измеренной энтропии переходов можно объяснить тем, что после трех фазовых переходов полиэдр  $\text{Nb}(\text{O}_2)_2\text{F}_4$  остается разупорядоченным и дальнейшее упорядочение происходит по мере удаления от температуры фазовых переходов с нарастанием не критических параметров порядка.



**Рис. 11.** Модель упорядочения полиэдра Nb(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>F<sub>4</sub> в C<sub>2v</sub> конфигурации (см. рис. 1). Числа под конкретной ориентацией полиэдра показывают вероятность ее существования, где  $\eta, \xi, \varepsilon$  — компоненты критических параметров порядка, преобразующихся по представлениям  $\Gamma_5^+, \Sigma_2, \Sigma_3$  соответственно;  $x_4, x_5, g_3$  — компоненты некритических параметров порядка, преобразующихся по представлениям  $X_4^-, X_5^-, \Gamma_3^+$  соответственно.



**Рис. 12.** Модель упорядочения NH<sub>4</sub>, находящегося в позиции 4b. Числа под конкретной ориентацией полиэдра показывают вероятность ее существования, где ε — компонента критического параметра порядка, преобразующегося по представлению Σ<sub>3</sub>.

Фазовый переход сопровождается смещениями атомов Nb, N1, N2 и N3 относительно позиций в кубической ячейке (компоненты всех смещений атомов в искаженных фазах указываются относительно осей бывшей кубической ячейки):

$$\begin{aligned} \Delta r(\text{Nb}) &= (-0.220, 0.108, -0.189) \text{ \AA}; \\ \Delta r(\text{N1}) &= (-0.240, 0.141, -0.165) \text{ \AA}; \\ \Delta r(\text{N2}) &= (-0.120, 0.004, -0.255) \text{ \AA}; \\ \Delta r(\text{N3}) &= (-0.131, 0.210, -0.322) \text{ \AA}. \end{aligned}$$

Вклад в смещение всех этих атомов дают представления: Γ<sub>4</sub><sup>+</sup>, Γ<sub>5</sub><sup>+</sup>, X<sub>5</sub><sup>-</sup>, Σ<sub>2</sub>, Σ<sub>3</sub>. Однако наибольшее смещение дает вклад от Σ<sub>2</sub>. Вклад от Σ<sub>3</sub> в смещение атомов примерно в два раза меньше, чем от Σ<sub>2</sub>. При этом атомы смещаются вдоль оси **a** моноклинной ячейки. Вклад от Γ<sub>4</sub><sup>+</sup>, Γ<sub>5</sub><sup>+</sup> и X<sub>5</sub><sup>-</sup> в смещение атомов на порядок меньше предыдущих рассмотренных представлений Σ<sub>2</sub> и Σ<sub>3</sub>.

С физической точки зрения фазовые переходы можно интерпретировать следующим образом. В процессе охлаждения при первом фазовом переходе происходит частичное упорядочение Nb(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>F<sub>4</sub> под действием критического Γ<sub>5</sub><sup>+</sup> и образование им водородных связей (табл. 4) с уже имеющимися упорядоченными ионами аммония N2. При втором фазовом переходе с критическим представлением Σ<sub>2</sub> анион Nb(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>F<sub>4</sub> продолжает частично упорядочиваться и число водородных связей растет. При этом начинается процесс поворота Nb(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>F<sub>4</sub>, под действием не критического Γ<sub>4</sub><sup>+</sup>, из-за уже имеющихся водородных связей, которые стремятся улучшить свои геометрические характеристики. Их число растет, влияние связей увеличивается. При третьем фазовом переходе полностью упорядочивается Nb(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>F<sub>4</sub>, при этом с упорядоченными ионами аммония N2 и N3 анион Nb(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>F<sub>4</sub> имеет максимальное число водородных связей, равное 12. Разупорядоченный же ион

аммония N1 упорядочивается и образует с Nb(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>F<sub>4</sub> одну водородную связь (табл. 4). Процессы перестройки полностью завершились.

#### 4. Заключение

Методом рентгеновской порошковой дифракции с привлечением методик симметричного анализа полного конденсата параметров порядка были определены структурные изменения в ходе фазовых переходов в кристалле (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Nb(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>F<sub>4</sub>, которые схематически можно представить в виде

$$\begin{aligned} Fm\bar{3}m \xrightarrow{(\eta 1, \eta 1, \eta)} \Gamma_5^+(11-7) C2/m \xrightarrow{(\eta 1, \eta 1, \eta)(0, 0, 0, 0, 0, \xi, 0, -\xi, 0, 0, 0, 0)} \Gamma_5^+(11-7) \otimes \Sigma_2(4-2) \\ P2_1/n \xrightarrow{(\eta 1, \eta 1, \eta)(0, 0, 0, 0, 0, \xi, 0, -\xi, 0, 0, 0, 0)} \Gamma_5^+(11-7) \otimes \Sigma_2(4-2) \Sigma_3(4-3) \rightarrow P2_1/n \end{aligned}$$

Авторы благодарны В.И. Зиненко и И.Н. Флерову за полезные обсуждения результатов работы и с. н. с. Н.М. Лапташ за предоставленные образцы и замечания, которые существенно улучшили содержание.

#### 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] J. Ravez, G. Peraudeau, H. Arend, S.C. Abrahams, P. Hagenmuller. *Ferroelectr.* **26**, 767 (1980).
- [3] М.С. Молокеев, С.В. Мисюль, В.Д. Фокина, А.Г. Кочарова, К.С. Александров. *ФТТ* **53**, 4, 778 (2011).
- [4] К.С. Александров, С.В. Мисюль, М.С. Молокеев, В.Н. Воронцов. *ФТТ* **51**, 12, 2359 (2009).
- [5] М.С. Молокеев, С.В. Мисюль. *ФТТ* **53**, 8, 1589 (2011).
- [6] Z. Ruzic-Toros, B. Kojic-Prodic, M. Slujkic. *Inorganica Chimica Acta.* **86**, 205 (1984).
- [7] Von R. Schmidt, G. Pausewang, M. Massa. *Z. annorg. allg. Chem.* **488**, 108 (1982).
- [8] В.Д. Фокина, А.Ф. Бовина, Е.В. Богданов, Е.И. Погорельцев, Н.М. Лапташ, М.В. Горев, И.Н. Флеров. *ФТТ* **53**, 10, 0000 (2011).
- [9] В.И. Михеев. *Рентгенометрический определитель минералов. Геология и охрана недр, М.* (1957). 867 с.
- [10] J.W. Visser. *J. Appl. Cryst.* **2**, 89 (1969).
- [11] L.A. Solovyov. *J. Appl. Cryst.* **37**, 743 (2004).
- [12] K.S. Aleksandrov, S.V. Misyul, E.E. Baturinets. *Ferroelectrics* **354**, 60 (2007).
- [13] H.T. Stokes, D.M. Hatch, B.J. Campbell. *Isotropy* (2007); stokes.byu.edu/isotropy.html.
- [14] B.J. Campbell, H.T. Stokes, D.E. Tanner, D.M. Hatch. *J. Appl. Cryst.* **39** 607 (2006).
- [15] Ю.А. Изюмов, В.Н. Сыромятников. *Фазовые переходы и симметрия кристаллов. Наука, М.* (1984) 248 с.
- [16] О.В. Ковалев. *Неприводимые и индуцированные представления и копредставления Федоровских групп. Наука, М. Физматлит.* (1986). 368 с.
- [17] В.П. Сахненко, В.М. Таланов, Г.М. Чечин. *Физика металлов и металловедение* **62**, 5, 847 (1986).