

Влияние дейтерирования на фазовые переходы в $(\text{NH}_4)_3\text{VOF}_5$ © Е.В. Богданов^{1,2}, В.С. Бондарев^{1,3}, М.В. Горев^{1,3}, М.С. Молокеев^{1,3}, И.Н. Флёров^{1,3}¹ Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН — обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия² Институт инженерных систем и энергетики, Красноярский государственный аграрный университет, Красноярск, Россия³ Институт инженерной физики и радиоэлектроники, Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

E-mail: evbogdanov@iph.krasn.ru

Поступила в Редакцию 11 ноября 2021 г.

В окончательной редакции 11 ноября 2021 г.

Принята к публикации 13 ноября 2021 г.

Выращен $(\text{ND}_4)_3\text{VOF}_5$ с высокой степенью дейтерирования ($D \approx 92\%$). Выполнены структурные и теплофизические исследования, определены параметры фазовых переходов. Установлено, что дейтерирование аммонийного катиона в $(\text{NH}_4)_3\text{VOF}_5$ привело к изменению химического давления, которое сопровождается увеличением объема элементарной ячейки и ростом температур фазовых переходов. Определены барические коэффициенты dT_i/dp и построена фазовая $T-p$ диаграмма $(\text{ND}_4)_3\text{VOF}_5$. Обнаружено уменьшение температурной устойчивости исходной кубической фазы $Fm\bar{3}m$ в $(\text{ND}_4)_3\text{VOF}_5$, а также выклинивание промежуточной моноклинной фазы при более низком давлении по сравнению с $(\text{NH}_4)_3\text{VOF}_5$. Существенное уменьшение в результате дейтерирования изменения энтропии при фазовых переходах свидетельствует в пользу уменьшения ангармонизма колебаний аммонийных тетраэдров.

Ключевые слова: оксифториды, фазовые переходы, теплоемкость, тепловое расширение, давление.

DOI: 10.21883/FTT.2022.03.52101.237

1. Введение

Кристаллическая структура ряда комплексных оксифторидов состоит из полярных анионов $[\text{MO}_x\text{F}_{6-x}]$ [1], наличие которых может привести к появлению макроскопического дипольного момента в объемном кристалле и созданию новых полярных материалов. Близость размеров и электроотрицательности кислородных и фторных лигандов приводит к разупорядочению фторкислородных октаэдров и макроскопический дипольный момент в структуре оксифторидов в целом реализуется достаточно редко [2]. Один из путей получения упорядоченных структур фторкислородных материалов заключается в создании окружения шести-координированных полиэдров, приводящего к упорядочению лигандов [3–5]. Методология создания упорядоченных оксифторидов состоит в понимании характера разупорядочения трехмерной кристаллической структуры и прогнозировании возможной ориентации локальных полярных моментов [6].

Кристаллы семейства оксифторида ванадия, достаточно многообразны, благодаря способности ванадия менять валентное состояние и формировать различные полярные/неполярные фторкислородные анионы $[\text{VO}_x\text{F}_{6-x}]$ [7–11]. Наличие двух типов связи центрального атома в октаэдре ($V-O$ и $V-F$) могло бы приводить к возможности возникновения дипольного момента. Комплексные исследования показали, что кристаллы $(\text{NH}_4)_3\text{VOF}_5$ и $(\text{NH}_4)_3\text{VO}_2\text{F}_4$ имеют два независимых фторкислородных аниона в структуре и при

комнатной температуре характеризуются ромбической симметрией (пр.гр. $Immm$) [12,13]. Выше комнатной температуры кристаллы претерпевают переходы в высокосимметричные динамически разупорядоченные фазы (пр.гр. $Fm\bar{3}m$) с шестью и двенадцатью пространственными ориентациями фторкислородного октаэдра соответственно для $(\text{NH}_4)_3\text{VOF}_5$ и $(\text{NH}_4)_3\text{VO}_2\text{F}_4$. Аммонийные тетраэдры разупорядочены и/или частично упорядочены в исходной кубической и первой искаженной ромбической фазах. При охлаждении кристаллы претерпевают последовательность фазовых превращений, сопровождающихся изменением симметрии: $(\text{NH}_4)_3\text{VO}_2\text{F}_4$ — $Fm\bar{3}m \leftrightarrow Immm(I222) \leftrightarrow$ ромбическая $\leftrightarrow P112/m \leftrightarrow P\bar{1}$; $(\text{NH}_4)_3\text{VOF}_5$ — $Fm\bar{3}m \leftrightarrow Immm \leftrightarrow \leftrightarrow? \leftrightarrow P\bar{1}$ [14,15]. Данные колебательной спектроскопии подтверждают динамический характер разупорядочения структуры, а полное замораживание ориентационного движения аммонийных групп наблюдается в кристаллах $(\text{NH}_4)_3\text{VOF}_5$ и $(\text{NH}_4)_3\text{VO}_2\text{F}_4$ в районе $T \sim 35$ К [16]. Изменение валентности центрального атома ($V^{4+} \rightarrow V^{5+}$), сопровождающееся ростом его ионного радиуса ($C_N = 6$ — $R_{V^{4+}} = 0.58$ Å; $R_{V^{5+}} = 0.54$ Å), приводит к уменьшению химического давления в $(\text{NH}_4)_3\text{VOF}_5$ и увеличению ($\sim 1.5\%$) объема элементарной ячейки по сравнению с $(\text{NH}_4)_3\text{VO}_2\text{F}_4$, а также к ряду особенностей в поведении физических свойств. В частности происходит значительное изменение, во-первых, температур фазовых переходов, во-вторых, чувствительности исходной и искаженных фаз к гидростатическому давлению, в-третьих, суммарной энтропии фазовых пре-

вращений [14,15]. Последнее обстоятельство согласуется с моделью разупорядочения структурных элементов в исходной кубической фазе $Fm\bar{3}m$ [13]. При этом природа структурных искажений остается сегнетоэластической (несегнетоэлектрической).

Возможность изменения степени разупорядочения фторкислородных анионов показана на примере замещения катиона $A, A' = \text{NH}_4, \text{ND}_4, \text{K}, \text{Cs}, \text{Rb}$ в межоктаэдрической полости соединений $AA'\text{MO}_2\text{F}_4$ [17,18]. Дейтерирование аммонийной группы в $(\text{NH}_4)_3\text{VO}_2\text{F}_4$ привело к уменьшению химического давления, при этом объем элементарной ячейки увеличился ($\sim 1.5\%$) в $(\text{ND}_4)_3\text{VO}_2\text{F}_4$ по сравнению с $(\text{NH}_4)_3\text{VO}_2\text{F}_4$ [19]. В результате дейтерирования вторая ромбическая фаза в $(\text{ND}_4)_3\text{VO}_2\text{F}_4$ выклинивается и вместо последовательности фазовых переходов $Immm \leftrightarrow$ ромбическая фаза $\leftrightarrow P112/m$ имеет место прямой переход $Immm \leftrightarrow P112/m$. [14]. Дейтерирование также привело к уменьшению индивидуальных энтропий фазовых переходов $Fm\bar{3}m \leftrightarrow Immm$ и $Immm \leftrightarrow P112/m$. Величина полного изменения энтропии $\Sigma\Delta S_i \approx R \cdot \ln 6$ в $(\text{ND}_4)_3\text{VO}_2\text{F}_4$, связанная с искажением структуры при понижении симметрии кристаллической решетки от кубической до триклинной, оказалась значительно меньше, чем в протонированном соединении. Уменьшение полной энтропии $\Sigma\Delta S_i$ в результате дейтерирования свидетельствует о значительной роли степени ангармонизма колебаний аммонийных тетраэдров.

В настоящей работе выполнены исследования влияния дейтерирования на термодинамические свойства оксопентафторида ванадия $(\text{NH}_4)_3\text{VOF}_5$ в области фазовых переходов, происходящих в результате разупорядочения/упорядочения элементов структуры.

2. Экспериментальные методы и результаты исследований

Для получения дейтерированного соединения исходный кристалл $(\text{NH}_4)_3\text{VOF}_5$ растворялся в тяжелой воде ($\sim 99.9\% \text{D}$). Далее раствор помещался в эксикатор с P_2O_5 и выдерживался там до полного поглощения воды. Процесс перекристаллизации в тяжелой воде повторялся несколько раз для достижения максимальной степени дейтерирования. Процентное содержание дейтерия $\text{D} \approx 92\%$ было определено путем сравнения интенсивностей линий поглощения ЯМР ^1H протонного и дейтерированного соединений [20].

Порошковая рентгенограмма $(\text{ND}_4)_3\text{VOF}_5$ получена при комнатной температуре на дифрактометре D8 ADVANCE фирмы Bruker, с использованием линейного детектора VANTEC и $\text{Cu-K}\alpha$ излучение (рис. 1, *a*). Шаг детектора был равен 0.016° , экспозиция в каждой точке 0.6 с. Основные рефлексы на рентгенограмме были проиндексированы в ромбической структуре (пр. гр. $Immm$), с параметрами близкими для $(\text{NH}_4)_3\text{VO}_2\text{F}_4$ [12]. Поэтому структура этого оксифторида была использована в качестве исходной модели

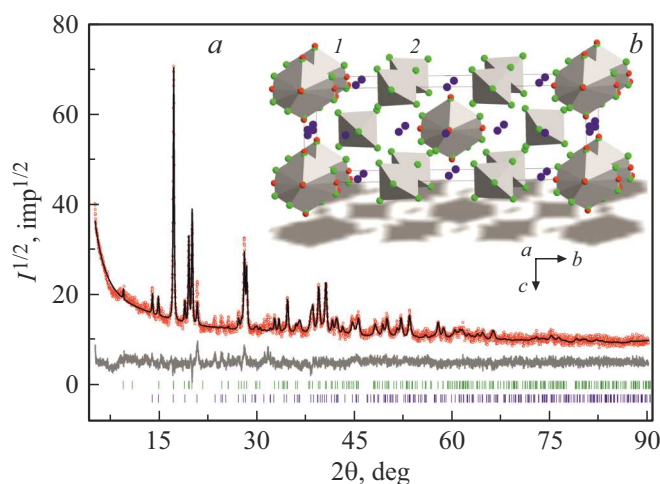


Рис. 1. Результаты уточнения структуры $(\text{ND}_4)_3\text{VOF}_5$ методом Ритвельда (*a*). Кристаллическая структура (*b*) (1 — VOF_5 разупорядочен по многим позициям, 2 — VOF_5 разупорядочен по двум позициям).

для уточнения. Единственное изменение было связано с коррекцией заселенностей позиций атомов фтора и кислорода для того чтобы конечная формула соответствовала $(\text{ND}_4)_3\text{VOF}_5$. В итоге, изначально полностью упорядоченный полиэдр VO_2F_4 пришлось разупорядочить по 2 позициям, чтобы получить полиэдр VOF_5 , так как через VO_2F_4 проходила плоскость симметрии m , не позволявшая упорядочить группу VOF_5 (рис. 1, *b*). На рентгенограмме также обнаружено несколько слабых пиков, не принадлежащих фазе $(\text{ND}_4)_3\text{VOF}_5$. Часть из них были ассоциированы с фазой $(\text{NH}_4)_2\text{VOF}_4$, которой оказалось $\sim 13\%$ по весу. Уточнение методом Ритвельда выполнено в программе TOPAS 4.2 [21] и дало низкие значения R факторов (табл. 1, рис. 1, *a*).

В результате исследования температурной зависимости теплового расширения получена информация о наличии и температурах фазовых превращений в $(\text{ND}_4)_3\text{VOF}_5$. Измерения проводились на индукционном dilatометре NETZSCH DIL-402C в температурном диапазоне 120–420 К в динамическом режиме со скоростью нагрева $\sim 3 \text{ K/min}$, в потоке газообразного гелия

Таблица 1. Основные параметры уточнения структуры кристалла $(\text{ND}_4)_3\text{VOF}_5$

Пр. гр.	$Immm$
$a, \text{Å}$	9.1553 (10)
$b, \text{Å}$	18.929 (4)
$c, \text{Å}$	6.3072 (13)
$V, \text{Å}^3$	1093.1 (3)
2θ интервал, $^\circ$	5–90
$R_{wp}, \%$	10.17
$R_p, \%$	7.83
$R_B, \%$	4.85
χ^2	2.09

при расходе ~ 50 ml/min. Для калибровки прибора и учета теплового расширения измерительной системы использовались эталоны из плавленого кварца [22]. Исследуемые образцы были приготовлены из поликристаллического $(\text{ND}_4)_3\text{VOF}_5$ в виде таблеток диаметром ~ 4 mm и высотой ~ 4 – 6 mm путем прессования при давлении ~ 2 GPa.

Температурное поведение деформации и коэффициента объемного расширения $(\text{ND}_4)_3\text{VOF}_5$ (рис. 2) качественно согласуются с зависимостями $\Delta V/V_0(T)$ и $\beta(T)$, полученными ранее для $(\text{NH}_4)_3\text{VOF}_5$ [15]. Дополнительные аномалии, вызванных наличием небольшого количества примеси, обнаружено не было. Ряд отличий связан с величинами изменения деформации и температурами фазовых переходов. Аномальное поведение деформации в $(\text{ND}_4)_3\text{VOF}_5$ при $T_1 = 355 \pm 1$ K, связанное с переходом первого рода, сопровождается

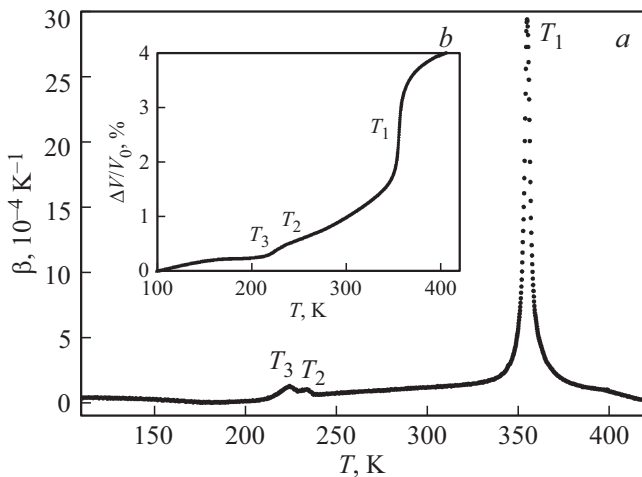


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента объемного расширения (a) и деформации (b) $(\text{ND}_4)_3\text{VOF}_5$.

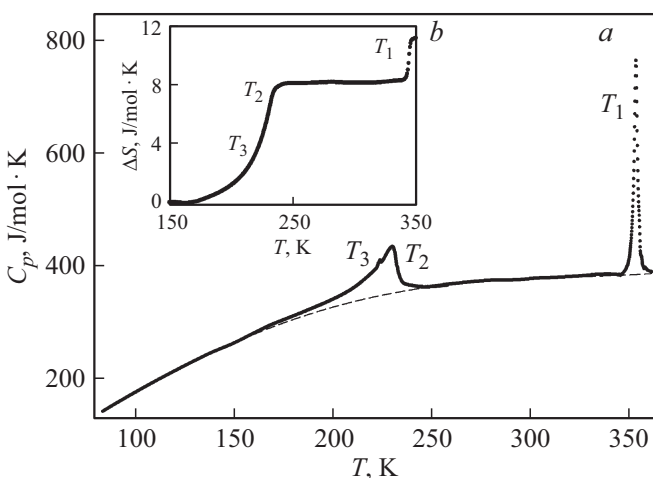


Рис. 3. Температурные зависимости теплоемкости (a) и энтропии фазовых переходов (b) в $(\text{ND}_4)_3\text{VOF}_5$ в широком интервале температур. Штриховая линия — решеточная теплоемкость.

Таблица 2. Термодинамические параметры фазовых переходов в оксифторидах $(\text{NH}_4)_3\text{VOF}_5$ и $(\text{ND}_4)_3\text{VOF}_5$

Параметр	$(\text{NH}_4)_3\text{VOF}_5$ [15]	$(\text{ND}_4)_3\text{VOF}_5$
T_1 , K	348.1 ± 0.5	353.2 ± 0.5
ΔS_1 , J/mol · K	5.4 ± 0.5	3.0 ± 0.3
$(dT_1/dp)_{\text{calc}}$, K/GPa	115	93
T_2 , K	229.1 ± 0.2	230.2 ± 0.2
$(AT^2/B)_{T_2}$, J/mol · K ²	-0.6	-0.5
$(AT^3/C)_{T_2}$, J ² /mol ² · K ³	4.6	6.3
$T_2 - T_{C2}$, K	3.2	6.3
N_2	-0.13	-0.19
ΔS_2 , J/mol · K	7.6 ± 0.7	7.9 ± 0.7
$(dT_2/dp)_{\text{exp}}$, K/GPa	23 ± 2	—
$(dT_2/dp)_{\text{calc}}$, K/GPa	26	13
T_3 , K	218 ± 1	224 ± 1
$(AT^2/B)_{T_3}$, J/mol · K ²	—	-0.29
$(AT^3/C)_{T_3}$, J ² /mol ² · K ³	—	2.1
$T_3 - T_{C3}$, K	—	6.1
N_3	—	-0.19
ΔS_3 , J/mol · K	0.4 ± 0.06	0.2 ± 0.05
$(dT_3/dp)_{\text{exp}}$, K/GPa	92 ± 4	—
$(dT_3/dp)_{\text{calc}}$, K/GPa	120	88

значительным скачком $\delta(V/V_0)(T_1) = 2 \cdot 10^{-2}$ (рис. 2, b). В низкотемпературной области наблюдается последовательность из двух слабовыраженных аномалий, которые более наглядно проявляются на температурной зависимости коэффициента объемного теплового расширения: $\Delta\beta(T_2) = 0.25 \cdot 10^{-4}$ 1/K и $\Delta\beta(T_3) = 0.65 \cdot 10^{-4}$ 1/K (рис. 2, a).

Исследования температурной зависимости теплоемкости $C_p(T)$ $(\text{ND}_4)_3\text{VOF}_5$ методом адиабатической калориметрии позволили уточнить температуры фазовых переходов и определить их энергетические и энтропийные характеристики. Поликристаллический образец с общей массой ~ 0.3 g герметично упаковывался в инертной атмосфере гелия в фурнитуру с нагревателем. Измерения теплоемкости системы проводились в режимах непрерывных ($dT/dt = 0.15$ K/min) и дискретных ($\Delta T = 2.5$ – 3.0 K) нагревов. Теплоемкость фурнитуры измерялась в отдельном эксперименте.

Температурное поведение молярной изобарной теплоемкости $(\text{NH}_4)_3\text{VOF}_5$ (рис. 3, a) качественно согласуется с $C_p(T)$ зависимостью, полученной для протонированного соединения [15]. Сравнение уточненных температур фазовых переходов, реализующихся в $(\text{NH}_4)_3\text{VOF}_5$ и $(\text{ND}_4)_3\text{VOF}_5$, показывает, что дейтерирование привело к их росту (табл. 2).

3. Обсуждение результатов

Высокая степень дейтерирования оксопентафторида ванадия $(\text{NH}_4)_3\text{VOF}_5$ ($\sim 92\%$ D) не привела к изменению симметрии реализующейся при комнатной температуре ромбической фазы (пр. гр. *Immm*). При этом

объем элементарной ячейки $(\text{ND}_4)_3\text{VOF}_5$ по сравнению с протонированным ванадатом $(\text{NH}_4)_3\text{VOF}_5$ увеличился всего на $\sim 0.2\%$. Полученное значение существенно отличается от величины изменения объема элементарной ячейки, которым сопровождалось дейтерирование диоксотетрафторида ванадия $(\text{NH}_4)_3\text{VO}_2\text{F}_4$ ($\sim 1.5\%$) [19]. Небольшая величина изменения объема при дейтерировании аммонийного катиона наблюдалась в системе оксифторидов $(\text{NH}_4)_2\text{MO}_2\text{F}_4$ ($M = \text{Mo}, \text{W}$) с изолированными октаэдрами [20,23]. Оценка изменения химического давления $\Delta p \approx \Delta T / (dT/dp)$ в $(\text{ND}_4)_3\text{VOF}_5$, выполнена с использованием фазовой $T-p$ диаграммы исходного кристалла $(\text{NH}_4)_3\text{VOF}_5$ и изменений температур фазовых превращений в результате замещения $\text{D} \rightarrow \text{H}$. Полученная величина $\Delta p \approx 0.1 \text{ GPa}$ оказалась достаточно близка к значению ($\Delta p \approx -0.08 \text{ GPa}$), полученному ранее при исследовании влияния дейтерирования $(\text{NH}_4)_3\text{VO}_2\text{F}_4$. Таким образом, аммонийные оксифториды ванадия, структура которых состоит из связанных октаэдров $[\text{VO}_x\text{F}_{6-x}]$, характеризуются значительно большей чувствительностью к изменению химического давления, возникающему в результате замещения $\text{D} \rightarrow \text{H}$, чем аммонийные оксифториды $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ с изолированными октаэдрами ($\Delta p \approx 0.02 \text{ GPa}$) [20,23].

Для определения энергетических и энтропийных характеристик фазовых переходов в $(\text{ND}_4)_3\text{VOF}_5$ выполнено разделение теплоемкости на регулярный C_{reg} и аномальный $\Delta C_p(T)$, связанный с последовательностью переходов, вклады. Для этого участки температурной зависимости теплоемкости вне области существования аномалий рассматривались как соответствующие C_{reg} и аппроксимировались комбинацией функций Дебая и Эйнштейна. Интерполяция функции $C_{\text{reg}}(T)$ на области аномального поведения $C_p(T)$ позволила определить избыточную теплоемкость (рис. 3, *a* и 4, *a*). Величины изменения энтропии $\Delta S_i = \int (\Delta C_p/T) dT$, полученные в результате интегрирования температурной зависимости $\Delta C_p(T)$, представлены в табл. 2.

Дейтерирование $(\text{NH}_4)_3\text{VOF}_5$ привело к существенному уменьшению энтропии высокотемпературного фазового превращения ΔS_1 (табл. 2), что косвенно подтверждает его связь с процессами упорядочения как фтор-кислородных октаэдров, так и аммонийных тетраэдров [15]. Аномальное поведение теплофизических свойств в низкотемпературной области, характерное для фазовых переходов второго рода, не изменилось. Это обстоятельство позволило выполнить анализ температурной зависимости избыточной теплоемкости $\Delta C_p(T)$ в рамках термодинамической теории Ландау [24] (рис. 4, *a*) и определить величины изменения энтропии ΔS_2 и ΔS_3 , а также ряд других параметров фазовых переходов при T_2 и T_3 . Квадрат обратной избыточной теплоемкости вблизи низкотемпературных фазовых переходов в $(\text{ND}_4)_3\text{VOF}_5$ достаточно хорошо описывается линейной функцией температуры (рис. 4, *b*): $(\Delta C_p/T)^{-2} = [2 \cdot (B^2 - 3 \cdot A^2 C)^{0.5} / A_T^2]^2 + 12 \cdot C(T_0 - T) / A_T^3$, где величины $A = A_T \cdot (T_0 - T_C) + A_T \cdot (T - T_0) = A' + A_T \cdot (T - T_0)$, B

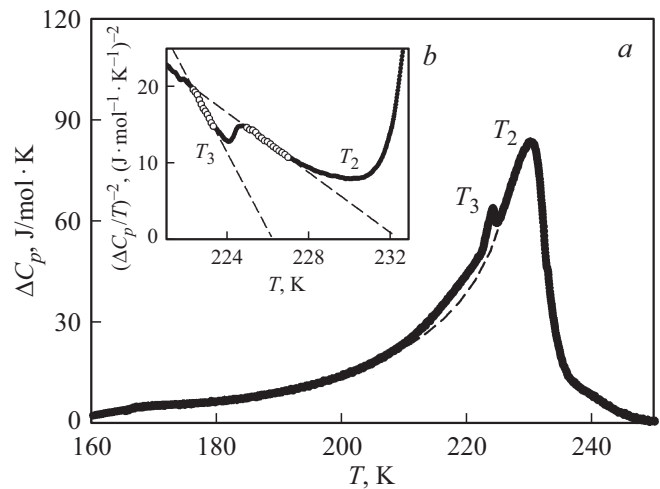


Рис. 4. Температурные зависимости избыточной теплоемкости (*a*) и квадрата обратной ее величины (*b*) в окрестности T_2 и T_3 .

и C являются коэффициентами термодинамического потенциала: $\Delta\Phi(p, T, \eta) = A \cdot \eta^2 + B \cdot \eta^4 + C \cdot \eta^6$ (η — параметр перехода, T_C — температура Кюри, T_0 — температура фазового перехода).

Оказалось, что энтропии низкотемпературных фазовых превращений в результате замещения $\text{D} \rightarrow \text{H}$ практически не изменились (табл. 2), что, в свою очередь, подтверждает преимущественный вклад фтор-кислородных октаэдров в механизм фазовых переходов типа упорядочения и смещения соответственно при T_2 и T_3 .

Сравнение феноменологических параметров ванадиевых оксифторидов показало (табл. 2), что в результате дейтерирования низкотемпературные превращения в $(\text{ND}_4)_3\text{VOF}_5$ оказались значительно дальше от трикритической точки ($T_i - T_{Ci} = 0$ и $N = 0$, где $N = \pm [B^2 / (3 \cdot A_T C T_0)]^{-0.5}$ — степень близости перехода к трикритической точке), чем соответствующие фазовые переходы в $(\text{NH}_4)_3\text{VOF}_5$ [15].

Совместный анализ экспериментальных калориметрических и дилатометрических данных позволил оценить величины барических коэффициентов dT_i/dp в $(\text{ND}_4)_3\text{VOF}_5$ (табл. 2). Величина dT_1/dp для высокотемпературного превращения рассчитана из уравнения Клапейрона–Клаузиуса для переходов первого рода, а коэффициенты dT_2/dp и dT_3/dp для фазовых переходов второго рода определены в рамках соотношения Эренфеста ($\Delta C_p = \Delta\beta \cdot T_i / (dT_i/dp)_p = 0$) [25].

Аналогичные оценки барических коэффициентов, выполненные ранее для $(\text{NH}_4)_3\text{VOF}_5$ [15], показали хорошее согласие между рассчитанными величинами dT_i/dp и полученными путем прямых измерений.

На основе данных о температурах фазовых переходов и вычисленных барических коэффициентах построена фазовая $T-p$ диаграмма $(\text{ND}_4)_3\text{VOF}_5$ (рис. 5), которая качественно соответствует диаграмме протонированного кристалла $(\text{NH}_4)_3\text{VOF}_5$. Таким образом, можно сделать

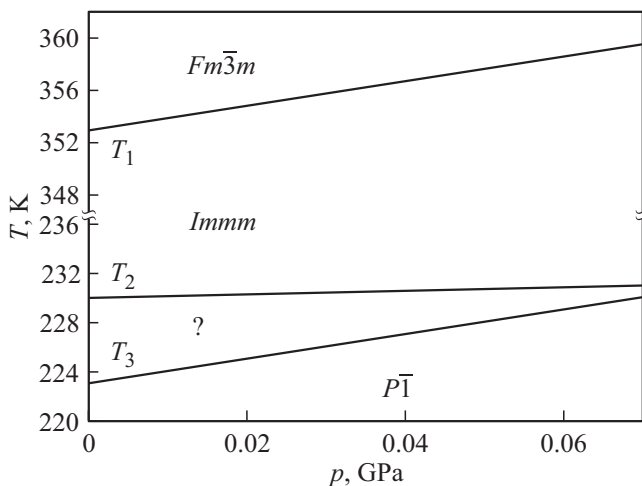


Рис. 5. Фазовая диаграмма температура–давление кристалла $(\text{ND}_4)_3\text{VOF}_5$, построенная на основе расчета барических коэффициентов $(dT_i/dp)_{\text{calc}}$.

вывод, о том, что дейтерирование аммонийного катиона не привело к изменению симметрии фаз и последовательности сегнетоэластических фазовых переходов $Fm\bar{3}m \leftrightarrow Immm \leftrightarrow \text{моноклинная} \leftrightarrow P\bar{1}(P1)$.

Дейтерирование $(\text{NH}_4)_3\text{VOF}_5$ приводит к увеличению температуры T_1 высокотемпературного фазового перехода в $(\text{ND}_4)_3\text{VOF}_5$, которое сопровождается уменьшением барического коэффициента dT_1/dp . В результате на фазовой $T-p$ диаграмме $(\text{ND}_4)_3\text{VOF}_5$ область существования исходной кубической фазы (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) сужается, а ромбическая фаза (пр. гр. $Immm$) становится энергетически выгодной в более широком интервале температур. Замещение $D \rightarrow H$ оказывает влияние как на температуры T_2 и T_3 , так и на величины барических коэффициентов dT_2/dp и dT_3/dp . В результате, на фазовой $T-p$ диаграмме $(\text{ND}_4)_3\text{VOF}_5$ происходит сужение области стабильности промежуточной моноклинной фазы и последующее выклинивание при увеличении внешнего давления. Тройная точка в $(\text{ND}_4)_3\text{VOF}_5$ реализуется при меньшем значении избыточного давления $p_{tr} \approx 0.08$ GPa ($p_{tr} \approx 0.1$ GPa в случае $(\text{NH}_4)_3\text{VOF}_5$ [15]). Изменение области стабильности высокотемпературной кубической фазы и смещение тройной точки в $(\text{ND}_4)_3\text{VOF}_5$ в области низких давлений согласуется с поведением фазовых переходов в $(\text{NH}_4)_3\text{VOF}_5$ при увеличении внешнего гидростатического давления.

Комплексные исследования дейтерированных кристаллов $(\text{ND}_4)_3\text{VOF}_5$ и $(\text{ND}_4)_3\text{VO}_2\text{F}_4$ [15] показали, что замещение $D \rightarrow H$ приводит не только к изменению температур фазовых переходов, но и к существенному изменению структурных, энергетических и барических характеристик фазовых переходов, происходящих в результате изменения химического давления. С другой стороны, химическое давление, связанное с дейтерированием аммонийного катиона, не приводит к изменению природы и механизмов фазовых превращений.

Сегнетоэластические фазовые переходы, реализующиеся в оксифторидах ванадия, сопровождаются значительными величинами изменения энтропии $\Sigma\Delta S_i$ и барических коэффициентов dT_i/dp . Поэтому соединения $(\text{NH}_4)_3\text{VOF}_5$ и $(\text{NH}_4)_3\text{VO}_2\text{F}_4$ могут представлять интерес с точки зрения исследования их барокалорической эффективности.

4. Заключение

Выращены кристаллы дейтерированного оксопентафторида ванадия (IV), $(\text{ND}_4)_3\text{VOF}_5$, и выполнены исследования теплофизических свойств в широком интервале температур.

1. Установлено, что замещения $D \rightarrow H$ не повлияло на последовательность сегнетоэластических фазовых переходов в $(\text{ND}_4)_3\text{VOF}_5$.

2. Дейтерирование приводит к изменению химического давления, которое сопровождается увеличением объема элементарной ячейки и ростом температур фазовых переходов в $(\text{ND}_4)_3\text{VOF}_5$.

3. Выполнена оценка барических коэффициентов dT_i/dp и построена предполагаемая фазовая $T-p$ диаграмма.

4. Величина избыточного химического давления в $(\text{ND}_4)_3\text{VOF}_5$ определена на основе анализа фазовой $T-p$ диаграммы $(\text{NH}_4)_3\text{VOF}_5$ и оказалась близка к величине изменения давления, возникающего при дейтерировании $(\text{NH}_4)_3\text{VOF}_5$.

5. Установлено уменьшение температурной устойчивости исходной кубической фазы в $(\text{ND}_4)_3\text{VOF}_5$, а также выклинивание промежуточной моноклинной фазы при более низком давлении по сравнению с $(\text{NH}_4)_3\text{VOF}_5$.

6. Дейтерирование $(\text{NH}_4)_3\text{VOF}_5$ приводит к уменьшению величины ΔS_1 , что косвенно подтверждает связь фазового перехода при T_1 с процессами упорядочения фтор-кислородного октаэдра и аммонийных тетраэдров.

7. Показано, что низкотемпературные превращения в $(\text{ND}_4)_3\text{VOF}_5$ в результате дейтерирования характеризуются меньшей степенью близости к трикритической точки, чем соответствующие переходы в $(\text{NH}_4)_3\text{VOF}_5$.

8. Уменьшение величины полного изменения энтропии $\Sigma\Delta S_i \approx R \cdot \ln 4$ в $(\text{ND}_4)_3\text{VOF}_5$ в сравнении $\Sigma\Delta S_i \approx R \cdot \ln 6$ в $(\text{NH}_4)_3\text{VOF}_5$ свидетельствует об участии аммонийного катиона в процессах упорядочения структуры, а также о возможности уменьшения степени ангармонизма колебаний аммонийных тетраэдров в результате дейтерирования.

Благодарности

Рентгенографические и дилатометрические данные получены с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] G. Pausewang, K. Dehnicke. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **369**, 265 (1969).
- [2] N.F. Stephens, M. Buck, P. Lightfoot. *J. Mater. Chem.* **15**, 4298 (2005).
- [3] F.H. Aidoudi, C. Black, K.S. Athukorala Arachchige, A.M.Z. Slawin, R.E. Morris, P. Lightfoot. *Dalton Trans.* **43**, 568 (2014).
- [4] R. Gautier, M.D. Donakowski, K.R. Poeppelmeier. *J. Solid State Chem.* **195**, 132 (2012).
- [5] G.A. Senchyk, V.O. Bukhan'ko, A.B. Lysenko, H. Krautscheid, B. Rusanov, A.N. Chernega, M. Karbowiak, K.V. Domasevitch. *Inorg. Chem.* **51**, 8025 (2012).
- [6] R.A.F. Pinlac, M.R. Marvel, J.J.-M. Lesage, K.R. Poeppelmeier. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1148**, PP01-04 (2009).
- [7] Р.И. Давидович, Л.Г. Харламова, Л.В. Самарец. *Координационная химия* **3**, 850 (1977).
- [8] B.R. Wani, U.R.K. Rao, K.S. Venkateswarlu, A.S. Gokhale. *Thermochim. Acta* **58**, 87 (1982).
- [9] K. Kobayashi, T. Matsuo, H. Suga, S. Khairoun, A. Tressaud. *Solid State Commun.* **53**, 719 (1985).
- [10] P. Bukovec, N. Bukovec, A. Demšar. *J. Therm. Anal.* **36**, 1751 (1990).
- [11] B. Dojer, M. Kristl, Z. Jagličić, M. Drogenik, A. Meden. *Acta Chim. Slov.* **55**, 834 (2008).
- [11] S.J. Patwe, S.N. Achary, K.G. Girija, C.G.S. Pillai, A.K. Tyagi. *J. Mater. Res.* **25**, 1251 (2010).
- [12] M. Leimkühler, R.J. Mattes. *Solid State Chem.* **65**, 260 (1986).
- [13] A.A. Udoenko, E.I. Pogoreltsev, Y.V. Marchenko, N.M. Laptash. *Acta Cryst. B* **73**, 1 (2017).
- [14] V.D. Fokina, M.V. Gorev, A.G. Kocharova, E.I. Pogoreltsev, I.N. Flerov. *Solid State Sci.* **11**, 836 (2009).
- [15] Е.В. Богданов, Е.И. Погорельцев, А.В. Карташев, М.В. Горев, М.С. Молокеев, С.В. Мельникова, И.Н. Флеров, Н.М. Лапгаш. *ФТТ В* **62**, 7, 1123 (2020).
- [16] Yu.V. Gerasimova, A.S. Oreshonkov, N.M. Laptash, A.N. Vtyurin, A.S. Krylov, N.P. Shestakov, A.A. Ershov, A.G. Kocharova. *Spectrochim. Acta A* **176**, 106 (2017).
- [17] Е.В. Богданов, А.Д. Васильев, И.Н. Флёрв, Н.М. Лапгаш. *ФТТ* **53**, 2, 284 (2011).
- [18] E.V. Bogdanov, E.I. Pogoreltsev, M.V. Gorev, I.N. Flerov. *Inorg. Chem.* **56**, 11, 6706 (2017).
- [19] Е.В. Богданов, Е.И. Погорельцев, М.В. Горев, М.С. Молокеев, И.Н. Флеров. *ФТТ* **61**, 2, 330 (2019).
- [20] E.V. Bogdanov, S.V. Mel'nikova, E.I. Pogoreltsev, M.S. Molokееv, I.N. Flerov. *Solid State Sci.* **61**, 155 (2016).
- [21] Bruker AXS TOPAS V4: General profile and structure analysis software for powder diffraction data. User's Manual. Bruker AXS, Karlsruhe, Germany. (2008).
- [22] М.В. Горев, Е.В. Богданов, И.Н. Флёрв, А.Г. Кочарова, Н.М. Лапгаш. *ФТТ* **52**, 1, 156 (2010).
- [23] И.Н. Флёрв, В.Д. Фокина, М.В. Горев, Е.В. Богданов, М.С. Молокеев, А.Ф. Бовина, А.Г. Кочарова. *ФТТ* **49**, 6, 1093 (2007).
- [24] К.С. Александров, И.Н. Флёрв. *ФТТ* **21**, 327 (1979).
- [25] Н. Парсонидж, Л. Стейвли. *Беспорядок в кристаллах*. Мир, М. (1982) 436 с.

Редактор Ю.Э. Китаев