

04,10,11

Термодинамические свойства и структура оксифторидов $Rb_2KMoO_3F_3$ и $K_2NaMoO_3F_3$

© Е.И. Погорельцев¹, Е.В. Богданов², М.С. Молокеев², В.Н. Воронов², Л.И. Исаенко³,
С.А. Журков³, Н.М. Лапташ⁴, М.В. Горев^{1,2}, И.Н. Флёров^{1,2}

¹ Институт инженерной физики и радиоэлектроники Сибирского федерального университета, Красноярск, Россия

² Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск, Россия

³ Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск, Россия

⁴ Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

E-mail: pepel@iph.krasn.ru, flerov@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 22 ноября 2010 г.)

В соответствии с результатами калориметрических и структурных исследований фаза $Fm\bar{3}m$ в $K_2NaMoO_3F_3$ остается стабильной по крайней мере до 100 К. В серии образцов $Rb_2KMoO_3F_3$, приготовленных по различным технологиям, не найдено предполагавшегося ранее сегнетоэлектрического превращения. Обнаружен лишь фазовый переход несегнетоэлектрической природы в области 195 К и определены его термодинамические характеристики. В рамках гипотезы о напряженностях межатомных связей выполнен анализ устойчивости кубической структуры молибденовых фтор-кислородных эльпасолитов-криолитов. Проведены оценки барокалорического эффекта в $Rb_2KMoO_3F_3$.

Работа выполнена в рамках междисциплинарного интеграционного проекта № 34 СО РАН и при финансовой поддержке гранта Президента РФ для поддержки ведущих научных школ РФ (НШ-4645-2010.2).

1. Введение

Впервые возможность реализации кубической эльпасолитоподобной структуры (пр.гр. $Fm\bar{3}m$, $Z = 4$) в широком круге соединений $A_2A'MeO_3F_3$ (A, A' : К, Rb, Cs; Me : Мо, W) со смешанными лигандами, образующими шестикоординированный полиэдр MeO_3F_3 , была установлена давно [1]. Существование подобной структуры возможно только при следующем соотношении ионных радиусов одновалентных катионов — $R_A > R_{A'}$. Методом инфракрасной спектроскопии было показано, что локальная симметрия октаэдра является ромбической C_{3v} , что связано с фас-конфигурацией лигандов. В качестве одной из причин высокой симметрии кристаллической решетки оксифторидов предполагалось отсутствие корреляции во взаимной ориентации групп MeO_3F_3 по объему кристалла. Таким образом, вполне можно было предполагать возможность возникновения полярных состояний в кристаллах $A_2A'MeO_3F_3$ в результате упорядочения структуры за счет скоррелированных поворотов октаэдров.

В [2] впервые были выполнены исследования температурных зависимостей некоторых физических свойств оксифторидов $A_2A'MeO_3F_3$ (Me : W, Мо). В отличие от [1] кубическими при комнатной температуре (293 К) оказались не все соединения, а лишь $Cs_2KMeO_3F_3$ и $Rb_2KWO_3F_3$. Такое противоречие выглядит довольно странным, так как в обоих случаях [1,2] соединения были приготовлены по одной весьма простой технологии: путем твердотельной реакции

$MeO_3 + 2AF + A'F \rightarrow A_2A'MeO_3F_3$ при $\sim 600^\circ\text{C}$. В зависимости от соотношения ионных радиусов R_A и $R_{A'}$, а также сорта атома Me структура $Fm\bar{3}m$ могла оставаться стабильной по крайней мере до температур жидкого азота ($Cs_2KMeO_3F_3$) или искажаться в результате одного ($Cs_2RbMeO_3F_3$, $Rb_2KWO_3F_3$) и двух фазовых переходов ($Rb_2KMoO_3F_3$). Во всех случаях переход из кубической фазы сопровождался возникновением спонтанной поляризации, а второй фазовый переход в $Rb_2KMoO_3F_3$ связывался с несегнетоэлектрической природой [3].

Структурные исследования были выполнены лишь на монокристалле $Rb_2KMoO_3F_3$ и только в параэлектрической фазе, так как в низкотемпературных фазах было обнаружено сегнетоэластическое двойникование, затрудняющее уточнение структуры [4]. Установлено, что для атомов F и O, статистически равновероятно занимающих одни и те же кристаллографические позиции $24e$, характера ярко выраженная анизотропия колебаний и наибольшая величина теплового параметра по сравнению с другими атомами. Таким образом, лиганды или октаэдр в целом могут определять механизм искажения структуры.

Количественной мерой изменения степени разупорядочения структурных элементов при фазовых переходах является величина соответствующего изменения энтропии, которая существенно отличается для превращений типа смещения ($\Delta S \ll R \ln 2$) и порядкобеспорядок ($\Delta S \geq R \ln 2$) [5]. К сожалению, для эльпасолитов $A_2A'MeO_3F_3$ такие данные отсутствуют. Однако в [3] приведены сведения об энтальпии и энтропии фа-

зовых переходов для родственных криолитов $A_3MeO_3F_3$, в которых атомы A и A' в позициях $8c$ и $4b$ идентичны. Независимо от сочетания катионов криолиты испытывают два последовательных перехода, характеризующихся той же природой, что и превращения в $Rb_2KMoO_3F_3$. Изменения энтропии для разных кристаллов и переходов колеблются в пределах $\Delta S = R \ln 1.3 - R \ln 2.2$, а суммарное изменение для двух превращений составляет $\Sigma \Delta S_i = R \ln 1.9 - R \ln 3.9$. Эти цифры позволяют считать, что в кубической фазе криолитов $A_3MeO_3F_3$ может существовать разупорядочение неких структурных элементов. Скорее всего, это относится к октаэдрам MeO_3F_3 , упорядочивающимся при сегнетоэлектрическом переходе, что способствует появлению макроскопической поляризации.

О том, что октаэдры либо самостоятельно, либо за счет внедрения в структуру тетраэдрических катионов могут принимать активное участие в механизме фазовых переходов, по крайней мере в молибденовых оксифторидах, свидетельствуют результаты исследования эльпасолита $(NH_4)_2KMoO_3F_3$ и криолита $(NH_4)_3MoO_3F_3$ [6,7]. В обоих соединениях энтропии фазовых переходов из кубической фазы оказались близки: $R \ln 4.8$ и $R \ln 5$. Эти величины незначительны, но все же превосходят суммарные энтропии, наблюдавшиеся для криолитов с атомарными катионами [3].

Недавние исследования термодинамических свойств соединений $(NH_4)_3TiOF_5$ [8] и Rb_2KTiOF_5 [9] с тетрагональной симметрией октаэдра показали, что катионное замещение $Rb_2K \rightarrow (NH_4)_3$ практически не повлияло на изменение энтропии: в обоих оксифторидах оно составило $\Delta S \approx R \ln 8$. Однако при этом наблюдался аномально большой рост восприимчивости к гидростатическому давлению (от 6 до 110 К/ГПа), которая также является косвенной характеристикой структурного беспорядка.

Одними из практически не изученных оксифторидов являются соединения с сочетанием атомарных катионов K_2Na . Было лишь известно, что при комнатной температуре кристаллы $K_2NaMeO_xF_{6-x}$ ($Me: W^{6+}, Mo^{6+}, V^{5+}, V^{4+}, Ti^{4+}$) имеют кубическую эльпасолитную структуру [1].

В свете изложенного выше безусловный интерес представляло изучение термодинамических свойств эльпасолитов $A_2A'MeO_3F_3$. В настоящей работе выполнены исследования:

1) теплоемкости, восприимчивости к внешним давлениям, диэлектрической проницаемости и структуры кубической фазы кристалла $Rb_2KMoO_3F_3$;

2) температурных пределов устойчивости кубической фазы $Fm\bar{3}m$ в эльпасолите $K_2NaMoO_3F_3$.

2. Синтез и характеристика образцов, поисковые исследования

Синтез соединения $Rb_2KMoO_3F_3$ проводился многократно несколькими методами. В дальнейшем для удобства сравнения параметров образцов с литературными

Таблица 1. Параметры ячейки a_0 , температуры T_1 и энтальпии ΔH_1 перехода из фазы $Fm\bar{3}m$ в образцах $Rb_2KMoO_3F_3$, синтезированных различными методами

Номер образца	$a_0, \text{Å}$	T_1, K	$\Delta H_1, \text{J/mol}$	Литературная ссылка
1	8.917			[5]
2	8.945*	328		[6]
3	8.929	193	2200	Наст. раб.
4	8.913	210	1800	То же
5	8.912	187	1000	« «
7	8.941	191	2000	« «

* Данные получены при 330 К.

данными и между собой будем использовать следующую нумерацию: № 1 — [1], № 2 — [2] и так далее по тексту.

На первом этапе синтез $Rb_2KMoO_3F_3$ проведен из расплава по методу, аналогичному использованному ранее в [4]. Стехиометрическая смесь соединений MoO_3 , RbF и KF нагревалась в атмосфере кислорода в вертикальной градиентной печи в три этапа и выдерживалась при 800°C 10 min и при 950°C 20 h. После нагрева до 1050°C ампула с образцом опускалась из горячей зоны со скоростью 1.75 mm/h при температурном градиенте $\sim 15^\circ\text{C/cm}$. В результате был получен поликристаллический образец $Rb_2KMoO_3F_3$ (№ 3) с включениями небольших по объему монокристаллических областей. Исследования синтезированного соединения с помощью порошкового рентгеновского дифрактометра D8-ADVANCE показали, что при комнатной температуре симметрия является кубической ($Fm\bar{3}m$). Это согласовывалось с результатами [1] и противоречило данным [2], где было обнаружено псевдотетрагональное искажение кристаллической решетки. Параметры элементарной кубической ячейки приведены в табл. 1.

Поиск фазовых переходов методом дифференциально-сканирующего калориметра ДСМ-10М (ДСМ) позволил обнаружить лишь одну аномалию теплоемкости в районе 190 К вместо двух, найденных ранее в [2] при $328 \pm 5 \text{ K}$ и $182 \pm 5 \text{ K}$. Структурная природа превращения в образце № 3 следовала из появления расщеплений структурных рефлексов на рентгенограмме при 120 К. Результаты наблюдений с помощью поляризационного микроскопа согласуются с рентгеновскими и калориметрическими данными: оптически изотропный при комнатной температуре образец № 3 становится анизотропным при $\sim 190 \text{ K}$.

Образец № 4 был приготовлен из тех же исходных компонентов путем твердофазного синтеза, использованного ранее в [1,3]. Смесь тщательно осушенных реактивов трижды выдерживалась в вакууме при температуре 600°C в течение 48 h с промежуточным перетиранием смеси. Искомый оксифторид $Rb_2KMoO_3F_3$ также испытывал один переход, но при более высокой

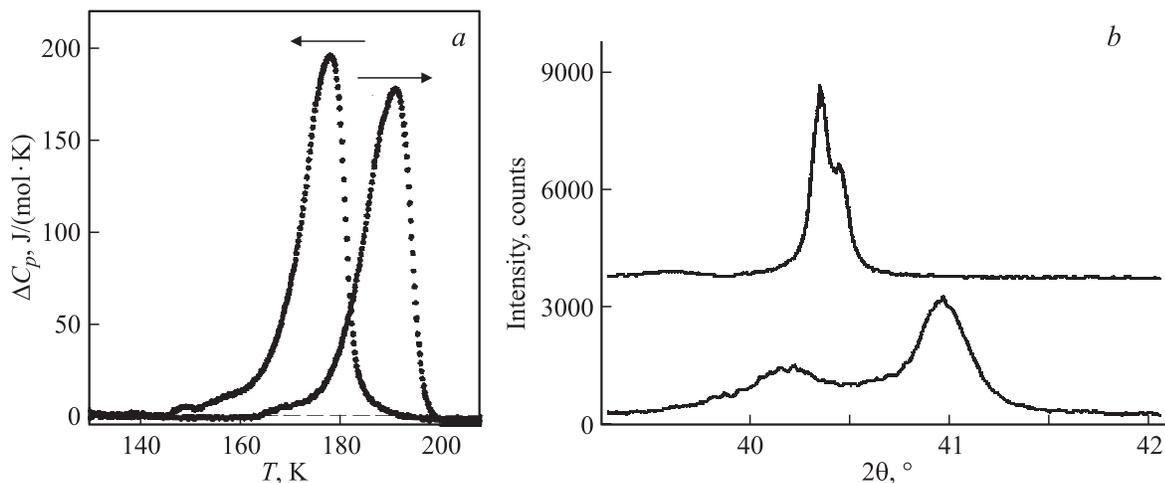


Рис. 1. *a)* Избыточная теплоемкость $\text{Rb}_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$ по данным исследований методом ДСМ в режимах нагрева и охлаждения. *b)* Рефлекс (400) в высокотемпературной и низкотемпературной фазах.

температуре и с меньшей величиной ΔH_1 по сравнению с образцом № 3 (табл. 1). Вполне вероятно, что рост T_1 и уменьшение ΔH_1 , а также a_0 были вызваны наличием в образце посторонних фаз, которые были обнаружены в рентгеновских исследованиях.

В дальнейшем для синтеза $\text{Rb}_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$ было использовано еще несколько вариантов реакций, часть которых приведена далее.

Образец № 5 — $(\text{NH}_4)_3\text{MoO}_3\text{F}_3 + \text{Rb}_2\text{CO}_3 + 0.5\text{K}_2\text{CO}_3 = \text{Rb}_2\text{KMoO}_3\text{F}_3 + 3\text{NH}_3 \uparrow + 1.5\text{CO}_2 \uparrow + 1.5\text{H}_2\text{O} \uparrow$.

Образец № 6 — $\text{MoO}_3 + \text{NH}_4\text{HF}_2 + \text{Rb}_2\text{CO}_3 + \text{KF} = \text{Rb}_2\text{KMoO}_3\text{F}_3 + \text{NH}_3 \uparrow + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O} \uparrow$.

В обоих случаях нагревание смеси проводилось в три этапа: 1 — при $200\text{--}300^\circ\text{C}$ с перемешиванием для быстрого удаления воды, 2 — в муфельной печи при 600°C , 3 — при $750\text{--}800^\circ\text{C}$ в течение $30\text{--}40$ min.

Монокристаллический образец № 7 объемом несколько кубических миллиметров получен, как и образцы № 3 и 4, из KF , RbF , MoO_3 . Но в последнем случае использовались специальные методики приготовления безводных исходных реактивов. Синтезированный порошок $\text{Rb}_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$ помещали в платиновый тигель, на дно которого засыпали фторопластовую стружку в качестве фторагента, и нагревали до 900°C со скоростью 100 grad/h. Сразу после нагрева печь выключалась. Скорость первоначального снижения температуры составляла около 100 grad/h.

Всего было использовано 8 различных способов приготовления $\text{Rb}_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$. Все образцы оказались кубическими при комнатной температуре, и ни один из них не обладал параметрами, свойственными образцу, исследованному в [3]. Следует заметить, что аномалия теплоемкости и появление оптической анизотропии в синтезированных нами образцах наблюдаются при температуре, очень близкой к температуре низкотемпературного сегнетоэлектрического перехода (185 ± 5 K),

наблюдавшегося в [3]. Таким образом, мы не обнаружили сегнетоэлектрического фазового перехода. Очевидно, что весьма полезно исследовать полученный нами оксифторид, так как его состояние, по-видимому, наиболее легко реализуемое и устойчивое.

На основе предварительных рентгеновских, калориметрических и оптических данных наиболее оптимальными параметрами качества (отсутствие примесей, небольшая ширина рентгеновских рефлексов, вид аномалии теплоемкости, энтальпия перехода, оптическая прозрачность) обладал образец № 7, на котором и были проведены более подробные исследования. Анализ, выполненный на рентгенфлуоресцентном спектрометре, показал, что соотношение между реальным и рассчитанным содержанием отдельных элементов в образце $\text{Rb}_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$ вполне удовлетворительное — различия не превышают $0.3\text{--}0.5\%$.

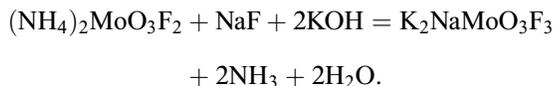
Поведение теплоемкости $\text{Rb}_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$ (образец № 7) из ДСМ-данных, полученных при нагревании и охлаждении образца в интервале температур $110\text{--}350$ K, показано на рис. 1, *a*.

Температура максимума теплоемкости в режиме нагрева и энтальпия фазового перехода приведены в табл. 1. Путем термоциклирования установлена величина температурного гистерезиса при фазовом переходе $\delta T_0 = 13$ K.

Ниже температуры перехода из кубической фазы на порошковой рентгенограмме $\text{Rb}_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$ отчетливо наблюдалось расщепление структурного рефлекса (400) (рис. 1, *b*), как и в случае $(\text{NH}_4)_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$ [6]. Это может свидетельствовать о близости искажений структуры в молибденовых эльпасолитах в отличие от криолита $(\text{NH}_4)_3\text{MoO}_3\text{F}_3$, где расщепления не наблюдалось [7].

Оксофторомолибдат $\text{K}_2\text{NaMoO}_3\text{F}_3$ был синтезирован двумя путями: в первом случае использовали MoO_3 , во втором — $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_3\text{F}_3$. Исходные компоненты

смешивали в стехиометрических соотношениях согласно реакциям



Синтез проводился в последовательности, использованной при приготовлении образцов $Rb_2KMoO_3F_3$ (№ 5, 6).

Рентгеновские исследования на порошковом дифрактометре показали, что при комнатной температуре синтезированный $K_2NaMoO_3F_3$ имеет кубическую решетку (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) с параметром $a_0 = 8.398 \text{ \AA}$, удовлетворительно соответствующим сообщенному в [1] — $a_0 = 8.393 \text{ \AA}$. В результате экспериментов при 100 К заметных изменений рентгенограммы по сравнению с аналогичной при высоких температурах не обнаружено. При калориметрическом исследовании $K_2NaMoO_3F_3$ методом ДСМ в интервале 110–300 К аномалий теплоемкости не наблюдалось. Совокупность полученных экспериментальных результатов можно интерпретировать как связанную с отсутствием в $K_2NaMoO_3F_3$ каких-либо структурных фазовых переходов, по крайней мере в исследованном интервале температур.

Таким образом, стабильность эльпасолитной фазы кристаллов $A_2A'MeO_3F_3$ сохраняется в широком интервале температур не только для сочетания катионов Cs_2K [2], но и K_2Na , как это следует из наших данных.

3. Теплоемкость, восприимчивость к гидростатическому давлению и диэлектрическая проницаемость $Rb_2KMoO_3F_3$

Уточнение термодинамических параметров фазового перехода в $Rb_2KMoO_3F_3$ было выполнено при помощи адиабатического калориметра. Измерения теплоемкости проводились на образце массой 1.93 г в интервале температур 85–330 К с использованием режимов дискретных ($\Delta T = 1.8\text{--}2.5 \text{ К}$) и непрерывных ($dT/dt = 0.18\text{--}0.22 \text{ К/мин}$) нагревов. Медный контейнер с помещенным в него порошковым образцом герметично упаковывался в атмосфере гелия в индиевую капсулу, которая в свою очередь была обернута алюминиевой полированной фольгой, с наклеенным нагревателем из константанового провода. Теплоемкость фурнитуры (фольги, нагревателя, медной и индиевой капсул) определялась в отдельном эксперименте. Гистерезисные явления в окрестностях фазового перехода исследованы методом квазистатических термограмм в режимах нагрева и охлаждения ($|dT/dt| \approx 0.02 \text{ К/мин}$).

Результаты измерений теплоемкости $Rb_2KMoO_3F_3$ приведены на рис. 2. Видно, что как и в экспериментах

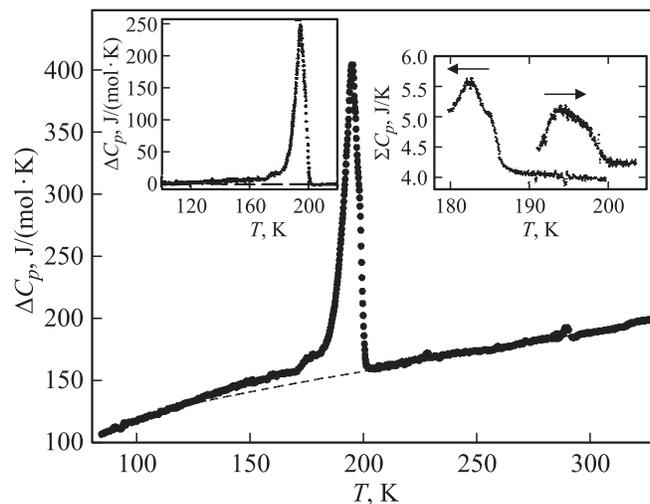


Рис. 2. Температурная зависимость молярной теплоемкости $Rb_2KMoO_3F_3$. Штриховая линия — решеточная теплоемкость. На вставке — теплоемкость системы „образец + фурнитура“ вблизи фазового перехода, измеренная методом термограмм в режимах нагрева и охлаждения (справа), и избыточная теплоемкость $Rb_2KMoO_3F_3$ (слева).

на ДСМ, ярко выраженное аномальное поведение теплоемкости наблюдается только в районе 190 К. Выше комнатной температуры, где, согласно [2], $Rb_2KMoO_3F_3$ якобы испытывает сегнетоэлектрический переход, аномалий теплоемкости не обнаружено. Уточненные температура структурного перехода и ее гистерезис составили соответственно $T_1 = 194.6 \pm 0.1 \text{ К}$ и $\delta T_1 = 12 \text{ К}$. Следует отметить, что величина гистерезиса мало изменилась по сравнению с данными ДСМ, несмотря на существенное уменьшение скорости сканирования по температуре в экспериментах на адиабатическом калориметре. Это свидетельствует о значительной удаленности исследованного перехода от трикритической точки. Ярко выраженного скачка энтальпии при переходе не наблюдалось, что может быть обусловлено размытием аномалии теплоемкости в порошковом образце (правая вставка на рис. 2).

Из рис. 2 видно также наличие небольшой аномалии теплоемкости в районе $T_2 \approx 175 \text{ К}$, которая отчетливее проявляется на температурной зависимости избыточной теплоемкости (левая вставка на рис. 2). Для выделения последней из экспериментально измеренной теплоемкости определялась решеточная составляющая как путем полиномиальной аппроксимации экспериментальных данных вдали от фазового перехода, так и с использованием уравнений Дебая и Эйнштейна. Существенного отличия результатов, полученных двумя методами, не обнаружено. В качестве критерия сравнения двух вариантов аппроксимации служила величина изменения энтальпии при фазовом переходе, определенная путем интегрирования функции $\Delta C_p(T)$ во всем интервале температур существования аномальной теплоемкости.

В первом случае энтальпия ΔH_1 составила 2500 J/mol, а во втором — 2770 J/mol.

Таким образом, отличие оказалось не превышающим 10% и за окончательное значение была принята средняя величина $\Delta H_1 = 2640 \pm 150$ J/mol.

Соответствующее изменение энтропии при фазовом переходе в $\text{Rb}_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$ составляет $\Delta S_1 = \int (\Delta C_p/T) dT = 14.3 \pm 0.8$ J/(mol · K).

Величины максимумов аномалий теплоемкости при T_1 и T_2 отличаются почти в 25 раз (левая вставка на рис. 2), поэтому разделять связанные с ними интегральные параметры нет смысла, так как тепловой эффект при T_2 будет, безусловно, сравним с ошибкой определения эффекта при T_1 .

Несмотря на наличие аномальной теплоемкости в широкой области температур искаженной фазы, ее поведение не описывается в рамках феноменологической теории Ландау [10] — зависимость $(\Delta C_p(T)/T_0)^{-2}$ даже вблизи температуры фазового перехода не является линейной. Причем это относится к анализу избыточных теплоемкостей, определенных двумя описанными выше методами. Этот факт, безусловно, еще раз подчеркивает значительную удаленность перехода в $\text{Rb}_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$ от трикритической точки.

Восприимчивость $\text{Rb}_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$ к высоким гидростатическим давлениям исследовалась методом ДТА на установке, описанной в [11] и неоднократно использованной нами ранее для изучения фазовых диаграмм температура–давление широкого круга оксифторидов и фторидов [5–9]. Порошковый образец помещался в медный контейнер объемом ~ 0.03 см³, прикрепленный к одному из спаев чувствительного термопарного элемента медь–германий, помещаемого в заполненную трансформаторным маслом камеру высокого давления типа цилиндр–поршень, соединенную с мультипликатором.

Результаты исследований в виде фазовой диаграммы температура–давление показаны на рис. 3. Фазовая граница представляет собой прямую линию и в интер-

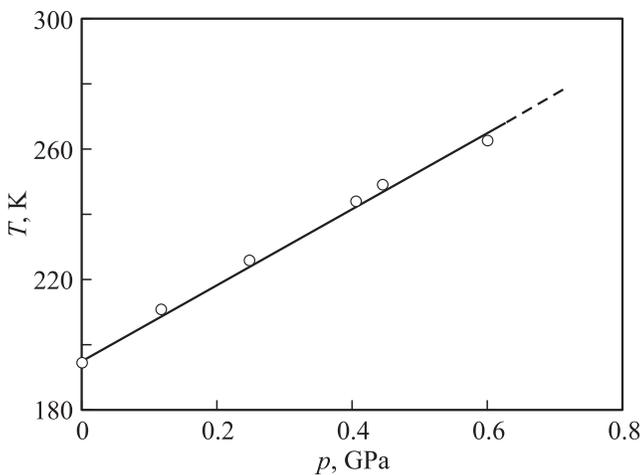


Рис. 3. Фазовая T – p -диаграмма $\text{Rb}_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$.

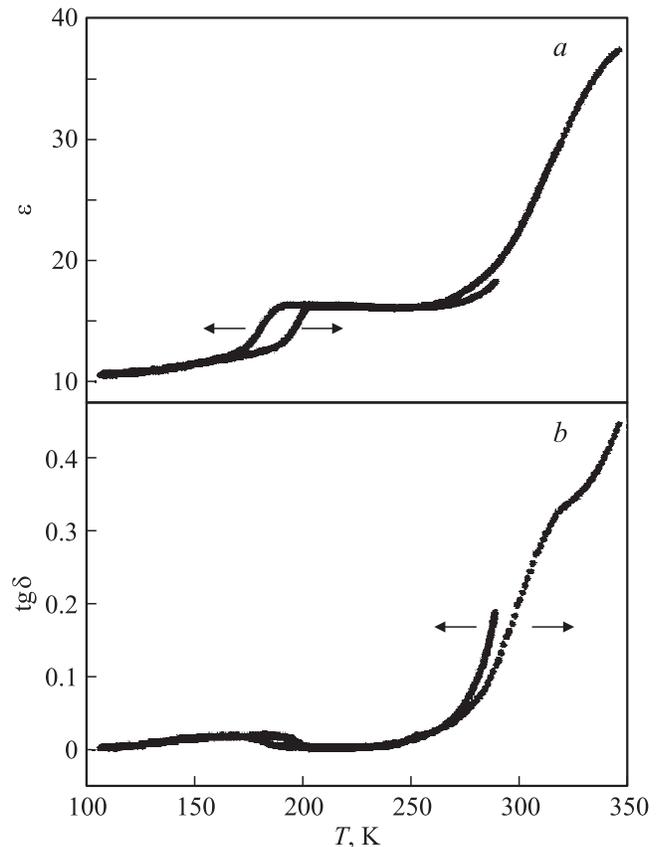


Рис. 4. Поведение диэлектрической проницаемости (а) и тангенса угла потерь (b) при нагревании и охлаждении оксифторида $\text{Rb}_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$.

вале исследованных давлений (до 0.06 GPa) описывается уравнением $T_1(p) = 195 + 117p$. Аномалия при T_2 в экспериментах под давлением не зарегистрирована.

Измерения диэлектрической проницаемости выполнены с помощью измерителя иммитанса E 7-20 на частоте 1 kHz в режимах нагрева и охлаждения со скоростью ~ 0.6 K/min в интервале температур 100–350 K, охватывающем и температуру предполагавшегося в [3] сегнетоэлектрического фазового перехода. Так как нам не удалось вырастить монокристаллы достаточно большого объема, исследования проводились на керамическом образце в виде таблетки (диаметр 8 mm, высота 2 mm), приготовленной из мелкодисперсного порошка путем прессования и термической обработки. Медные электроды наносились путем напыления в вакууме.

На рис. 4 представлены результаты измерений $\varepsilon(T)$ и $\text{tg } \delta(T)$. Диэлектрическая проницаемость медленно изменяется от 10 до 13 единиц в широком интервале температур по мере приближения к переходу (рис. 4, а). В области перехода при T_1 ε быстро возрастает до 16–17 единиц и остается практически постоянной до 250 K, где опять быстро увеличивается до 37 единиц. Следует заметить, что и диэлектрические потери ведут себя аналогичным образом, увеличиваясь примерно в 200 раз

Таблица 2. Кристаллографические и экспериментальные данные рентгеновских исследований $Rb_2KMoO_3F_3$

T , К	Излучение	Полное число отражений	Число независимых отражений	Отражения с $F_{hkl} \geq 4\sigma_F$	R_{int}/R_σ	Пространственная группа	Число формульных единиц Z	a , Å
298	MoK α	1929	74	63	0.0358/0.0133	$Fm\bar{3}m$	4	8.941(8)

(рис. 4, *b*). Довольно быстрое ступенчатое изменение ϵ в окрестности фазового перехода при T_1 вполне можно рассматривать как размытый в керамическом образце скачок. Такое поведение диэлектрической проницаемости в соответствии с [12] характерно для несегнетоэлектрических фазовых переходов первого рода. Величина гистерезиса $\delta T_1 = 15$ К (рис. 4, *a*), наблюдавшаяся в этих измерениях, близка к значениям, установленным в экспериментах с ДСМ и адиабатическим калориметром.

4. Кристаллическая структура

Рентгеновский эксперимент на $Rb_2KMoO_3F_3$ проведен на монокристалльном дифрактометре SMART APEXII с двухкоординатным детектором с использованием монокроматизированного MoK α -излучения, $\lambda = 0.7106$ Å. Исследования выполнены при комнатной температуре и 100 К. Следует сказать, что низкотемпературный эксперимент был не вполне удачен. Изменение симметрии кристаллической решетки при $T < T_1$ было очевидным в соответствии с расщеплением рефлексов (рис. 1). Однако, скорее всего, в силу сегнетоэластической природы перехода при T_1 появлялась настолько сложная двойниковая структура, что выбрать закон двойникова-

ния с целью уточнения кристаллической структуры не представлялось возможным.

Матрица ориентации и параметры ячейки при комнатной температуре определены и уточнены по 152 отражениям. Ячейка соответствовала кубической сингонии. Основные кристаллографические характеристики и параметры съемки эксперимента представлены в табл. 2.

Поиск структурной модели проводился с помощью программы SHELXS [13] прямыми методами. В результате найдены координаты всех атомов. Полученная структура уточнена методом наименьших квадратов с помощью программы SHELXL97 [14]. Тепловые параметры всех атомов уточнялись в анизотропном приближении. В результате найдена окончательная модель структуры, уточнение которой завершено при $R = 0.0183$ для 63 отражений с $|F_{hkl}| > 4\sigma_F$, $R1 = 0.0237$ и $wR2 = 0.0489$ для всех 74 независимых отражений и GoF (качество подгонки) = 1.039. Данные уточнения структуры представлены в табл. 3.

5. Анализ результатов исследований

В результате выполненных в настоящей работе исследований многочисленных образцов $Rb_2KMoO_3F_3$, приготовленных разными способами, нами не обнаружено сегнетоэлектрического фазового перехода в соответствии с [3], якобы, имеющего место при 328 К. В настоящее время объяснить наблюдаемое расхождение данных не представляется возможным. В то же время следует отметить удовлетворительное согласие температур сегнетоэластического превращения в районе 180–190 К, наблюдавшегося нами, а также в [3]. На этом фоне весьма интересно выглядит сравнение термодинамических параметров несегнетоэлектрических фазовых переходов в ряде фтор-кислородных эльпасолитов $Rb_2KMeO_xF_{6-x}$ ($x = 0, 1, 3$) [15–17], имеющих одно сочетание катионов и отличающихся составом лигандов и соответственно валентностью центрального атома (табл. 4). Гистерезис температуры перехода, энтропия и восприимчивость к гидростатическому давлению оказались весьма близкими, мало зависящими от состава шестикоординированного полиэдра. Также следует отметить, что соотношение тепловых параметров атомов в этих эльпасолитах примерно одинаковое, и наименьший параметр характерен для атома в позиции 4*b* (табл. 3, [15]). На наш взгляд, совокупность этих данных может свидетельствовать о том, что октаэдрическая подсистема не играет определяющей роли в механизме переходов из кубической фазы.

Таблица 3. Координаты атомов $Rb_2KMoO_3F_3$, заселенность позиций (q) и тепловые параметры (U)

Атом	X	Y	Z	q	U , Å ²
Mo	0	0	0	1	$U_{11} = U_{22} = U_{33} = 0.0324(6)$
Rb	1/4	1/4	1/4	1	$U_{11} = U_{22} = U_{33} = 0.0327(6)$
K	1/2	0	0	1	$U_{11} = U_{22} = U_{33} = 0.0168(7)$
F	0.2118(6)	0	0	0.5	$U_{11} = 0.018(3);$ $U_{22} = U_{33} = 0.060(3)$
O	0.2118(6)	0	0	0.5	$U_{11} = 0.018(3);$ $U_{22} = U_{33} = 0.060(3)$

Таблица 4. Термодинамические параметры перехода из фазы $Fm\bar{3}m$ в эльпасолитах $Rb_2KMeO_xF_{6-x}$ ($x = 0, 1, 3$)

Кристалл	T_1 , К	δT_1 , К	ΔS_1 , J/(mol · K)	dT_1/dp , K/GPa
$Rb_2KMoO_3F_3$	195	12	14.3	117
Rb_2KTiOF_5 [15]	215	6	17	110
Rb_2KFeF_5 [16]	180	4.6	15.6	132
Rb_2KGaF_6 [17]	123	6	14.4	112

Анализ полученных данных целесообразно проводить, в частности, рассматривая ряд соединений, содержащих в эльпасолитоподобной структуре октаэдр MoO_3F_3 и отличающихся катионным составом Rb_2K ($T_1 = 194\text{ K}$) \rightarrow $(\text{NH}_4)_2\text{K}$ ($T_1 = 240\text{ K}$) [6] \rightarrow $(\text{NH}_4)_3$ ($T_1 = 297\text{ K}$) [7] \rightarrow K_2Na . Все кристаллы, за исключением $\text{K}_2\text{NaMoO}_3\text{F}_3$, стабильного, как показали наши измерения, по крайней мере до 100 K, претерпевают фазовые переходы первого рода, далекие от трикритической точки, температура которых значительно убывает по мере замещения тетраэдрического катиона аммония сферическими катионами. Этот экспериментальный факт удовлетворительно согласуется с закономерностью в соотношении между температурами T_1 для кубических оксифторидов с одновалентными атомарными катионами в обеих кристаллографических позициях (4b и 8c) [3]: криолиты претерпевают переход при более высокой температуре, чем эльпасолиты. Природа фазовых переходов в молибдатах оказалась различной. Искаженная фаза криолита $(\text{NH}_4)_3\text{MoO}_3\text{F}_3$ [7] является сегнетоэлектрической, а эльпасолитов $(\text{NH}_4)_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$ [6] и $\text{Rb}_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$ — сегнетоэластической.

Представляет интерес рассмотрение данных для ряда молибденовых эльпасолитов-криолитов, включая полученные в [3], относительно параметров элементарных ячеек кубической фазы и температур ее устойчивости с позиций гипотезы о напряженностях межатомных связей. Суть этого подхода заключается в том, что устойчивость исходной кубической структуры перовскитоподобных кристаллов определяется соотношением ионных радиусов отдельных атомов и параметров решетки a_0 [18]. Ранее такой анализ был выполнен для переходов из фазы $Fm\bar{3}m$ в родственных фторидах со структурами эльпасолита $\text{Rb}_2\text{KB}^{3+}\text{F}_6$ (B^{3+} : Ga, Cr, Fe, Sc, In, Lu, Dy) и криолита $(\text{NH}_4)_3\text{B}^{3+}\text{F}_6$ (B^{3+} : Ga, Al, Cr, Fe, V, Sc, In) путем оценки напряженности связей ионов в цепочках $A^+(8c) - F^-(24e) - \mu_A$ и $B^{3+}(4a) - F^- - A'(4b) - F^- - B^{3+} - \mu_B$ [5,19]. Гипотеза оказалась плодотворной как для переходов типа смещения, так и для превращений, связанных с процессами упорядочения. При этом выяснилось, что симметрия реализующейся при переходе фазы не играет роли. В то же время было установлено, что одним из условий применимости гипотезы является обязательная связь переходов с поворотами октаэдрических ионных групп. В ионном случае, как например, для двух рядов фтористых криолитов $\text{Rb}_2\text{B}^{3+}\text{F}_6$ и $\text{Cs}_3\text{B}^{3+}\text{F}_6$ (B^{3+} : Ga, In, Dy), испытывающих переходы, сопровождающиеся смещениями атомов, приводящими, в частности, к значительным искажениям октаэдров, гипотеза не работает [5,20]. В качестве количественной меры напряженностей межатомных связей в [19] были предложены величины, которые для соединений со фторкислородными лигандами $A_2A'\text{MO}_3\text{F}_3$ имеют вид [5]: $\mu_A = (a'_p - a_0)/a'_p$, $\mu_B = (a_p - a_0)/a_p$, где $a_p = 2(R_{A'} + 2R_{F/O} + R_M)$ и $a'_p = 2\sqrt{2}(R_A + R_{F/O})$. Здесь $R_{F/O}$ — это средний ионный радиус, определяемый

как $(R_O + R_F)/2$. Увеличение μ_B эквивалентно возрастанию энергии отталкивания в потенциале кристалла и ведет к „выдавливанию“ атомов F/O из положения 24e на ребре ячейки, т.е. к усилению анизотропии и/или ангармонизма их движения и, таким образом, к понижению устойчивости исходной кубической фазы — к росту температуры перехода. С другой стороны, рост величины μ_A препятствует смещению лигандов из позиции 24e и способствует стабилизации искаженной кубической решетки.

В ряде молибденовых оксифторидов величины энтропии перехода из кубической фазы оказались довольно близкими и большими, характерными для процессов порядок–беспорядок: $(\text{NH}_4)_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$ — $R \ln 4.8$ [6]; $(\text{NH}_4)_3\text{MoO}_3\text{F}_3$ — $R \ln 5$ [7]; $\text{Rb}_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$ — $R \ln 5.6$. Поэтому, несмотря на отсутствие данных о структуре низкотемпературных фаз этих кристаллов, нельзя было исключить возможности определенной связи механизма превращений с поворотом шестикоординированных полиэдров $[\text{MoO}_3\text{F}_3]$.

На рис. 5 представлены зависимости $\mu_A(a_0)$ и $\mu_B(a_0)$ для исследованных нами и в [3] молибдатов с катионным составом $(\text{NH}_4)_2\text{NH}_4 \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{K} \rightarrow \text{Rb}_2\text{K} \rightarrow \text{Cs}_2\text{K} \rightarrow \text{K}_2\text{K} \rightarrow \text{K}_2\text{Na}$. В $\text{K}_3\text{MoO}_3\text{F}_3$ переход из фазы $Fm\bar{3}m$ имеет место при 522 K [3], в то время как в остальных из рассматриваемых оксифторидах при существенно более низких температурах. Поэтому корректное сравнение напряженностей связей для разных кристаллов может быть выполнено только при использовании параметров ячейки, определенных при одной температуре.

Нами были проведены измерения коэффициентов теплового расширения оксифторидов $A_2A'\text{MoO}_3\text{F}_3$ (A, A': K, Rb, NH₄) с помощью индукционного dilatометра DIL-402C фирмы NETZSCH. Вне области фазовых переходов для разных кристаллов коэффициенты варьировались в пределах $(1.5 - 3.0) \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$.

Поправка в величины a_0 путем экстраполяции к температуре 550 K, при которой определялся параметр ячейки $\text{K}_3\text{MoO}_3\text{F}_3$, составляла $\sim 1\%$. Из рис. 5 видно, что обе напряженности связей растут с уменьшением параметра ячейки для сочетаний $(\text{NH}_4)_2\text{NH}_4 \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{K} \rightarrow \text{Rb}_2\text{K} \rightarrow \text{K}_2\text{K}$. Исключение составляют соединения с катионами K_2Na и Cs_2K , для которых, несмотря на большую разницу в величинах a_0 , значения μ_A и μ_B оказываются соответственно максимальными и минимальными. Именно эти оксифториды в соответствии с полученными нами результатами и данными [2,3] не испытывают фазовых переходов, по крайней мере до $\sim 100\text{ K}$. Рост температуры потери устойчивости кубической фазы в ряде молибдатов с сочетанием катионов Rb_2K , $(\text{NH}_4)_2\text{K}$, $(\text{NH}_4)_2\text{NH}_4$ (рис. 5) выглядит на первый взгляд странным, так как является следствием уменьшения как μ_A , так и μ_B . Но напряженность связи μ_A , препятствующая повороту октаэдров (смещению лигандов в межоктаэдрическую полость), уменьшается значительно быстрее. Лишь криолит

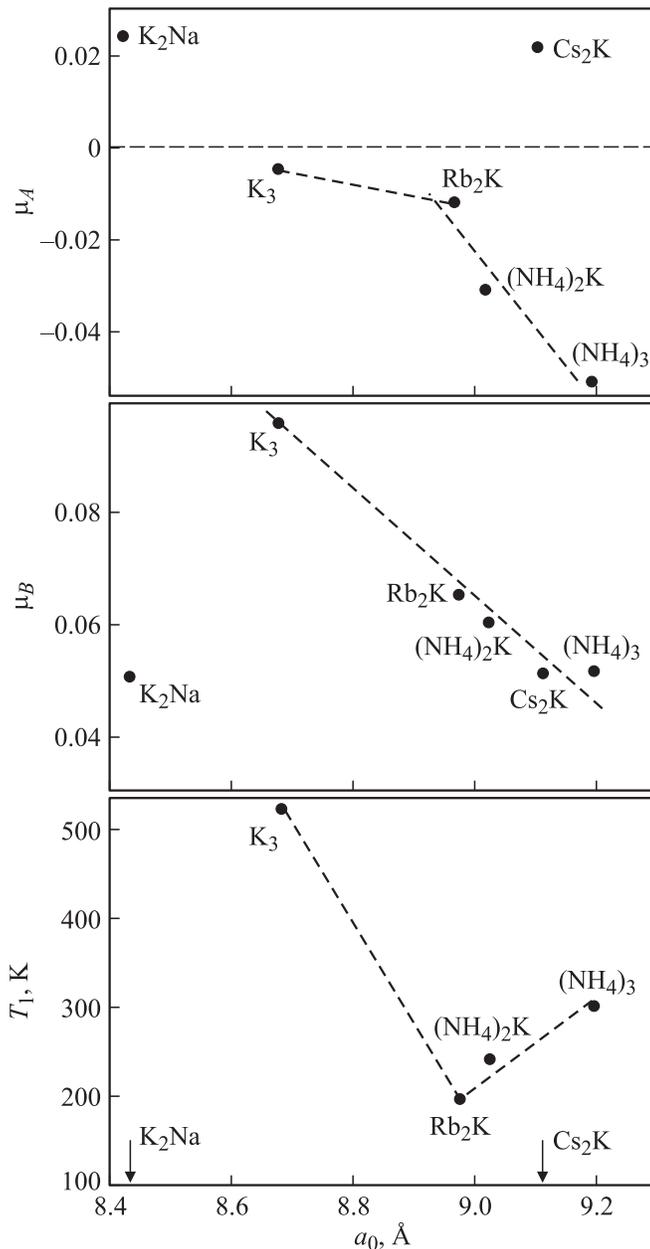


Рис. 5. Зависимость μ_A , μ_B и температур фазовых переходов в кристаллах $A_2A'MoO_3F_3$ от параметров кубической ячейки.

$K_3MoO_3F_3$ не вписывается в общую тенденцию, имея наибольшие значения как μ_A и μ_B , так и температуры перехода (рис. 5). Остается предположить, имея в виду результаты анализа [5,20], что переход в $K_3MoO_3F_3$ не сопровождается поворотами октаэдров. Это допущение подтверждается относительно небольшой величиной соответствующего изменения энтропии $\Delta S < R \ln 2$ [3].

В соответствии с основанными на структурных исследованиях модельными представлениями о беспорядке в кубической структуре эльпасолита-криолита [5,21,22] энтропия перехода может быть обусловлена процессами ориентационного упорядочения октаэдров MO_3F_3 и

тетраэдров NH_4 (в позиции 4b), а также позиционным упорядочением сферических катионов в позиции 8c.

Анизотропия колебаний лигандов в $Rb_2KMoO_3F_3$ (табл. 3) весьма значительная и даже превосходит анизотропию в аммонийсодержащих оксифторидах $(NH_4)_2KMoO_3F_3$ ($U_{11} = 0.016 \text{ \AA}^2$, $U_{22} = U_{33} = 0.030 \text{ \AA}^2$) [6] и $(NH_4)_3MoO_3F_3$ ($U_{11} = 0.026 \text{ \AA}^2$, $U_{22} = U_{33} = 0.045 \text{ \AA}^2$) [7].

Рентгенограммы искаженных фаз молибденовых эльпасолитов и криолита оказались различными: для $(NH_4)_3MoO_3F_3$ [7] не обнаружено расщепления структурных рефлексов, характерного для $(NH_4)_2KMoO_3F_3$ [6] и $Rb_2KMoO_3F_3$. С другой стороны, под давлением стабильность кубической фазы в $(NH_4)_3MoO_3F_3$ [7] и $Rb_2KMoO_3F_3$ уменьшается ($dT_1/dp > 0$), а в $(NH_4)_3KMoO_3F_3$ [6] возрастает ($dT_1/dp < 0$). Оба экспериментально обнаруженных факта, несомненно, свидетельствуют о значительных индивидуальных особенностях деталей механизма структурных искажений в этих оксифторидах. Вполне возможно, что для аммонийсодержащих кристаллов это связано с различным соотношением тетраэдрических катионов в структуре. В криолите аммонийный катион в позиции 4b обязательно разупорядочен, и в этом случае разупорядочение тетраэдра в позиции 8c, скорее всего, затруднено. А в структуре эльпасолита аммонийный катион в позиции 8c также может вносить свой вклад в механизм структурных искажений. Его вершины лежат на осях третьего порядка и, таким образом, связь N–H...F(O) может быть разупорядочена по трем положениям.

Что касается $Rb_2KMoO_3F_3$, то помимо поворота октаэдров одной из возможных причин достаточно большой энтропии перехода может быть, например, разупорядочение или сильно выраженный ангармонизм колебаний моноатомных катионов в фазе $Fm\bar{3}m$. Тепловые параметры атомов Mo, Rb и K далеко не одинаковы (табл. 3). И вполне вероятно, что вклад в энтропию перехода от упорядочения или смещения атомов Mo и Rb может быть достаточно велик.

Выше говорилось о родстве переходов из кубической фазы во фтористых и фторкислородных кристаллах с общей формулой $Rb_2KMeO_xF_{6-x}$ ($x = 0, 3, 5$). Общими свойствами для них были, в частности, большие величины энтропии и барического коэффициента. Для материалов, характеризующихся такими параметрами, может оказаться значительным барокалорический эффект (БКЭ). Суть эффекта заключается в обратимом изменении энтропии $\Delta S_{ВСЕ}$ (температуры ΔT_{AD}) термодинамической системы при изменении внешнего давления в изотермических (адиабатных) условиях.

Недавно был выполнен анализ барокалорической эффективности Rb_2KTiOF_5 [23]. Максимальные величины экстенсивного $\Delta S_{ВСЕ} = -46 \text{ J}(\text{kg} \cdot \text{K})$ и интенсивного $\Delta T_{AD} = 18 \text{ K}$. БКЭ, реализующиеся при давлении $\sim 0.5 \text{ GPa}$, оказались сопоставимыми с параметрами магнето- и электрокалорического эффектов в материалах, рассматриваемых в качестве перспективных твердотельных хладагентов [24,25]. Для оценки величин $\Delta S_{ВСЕ}$

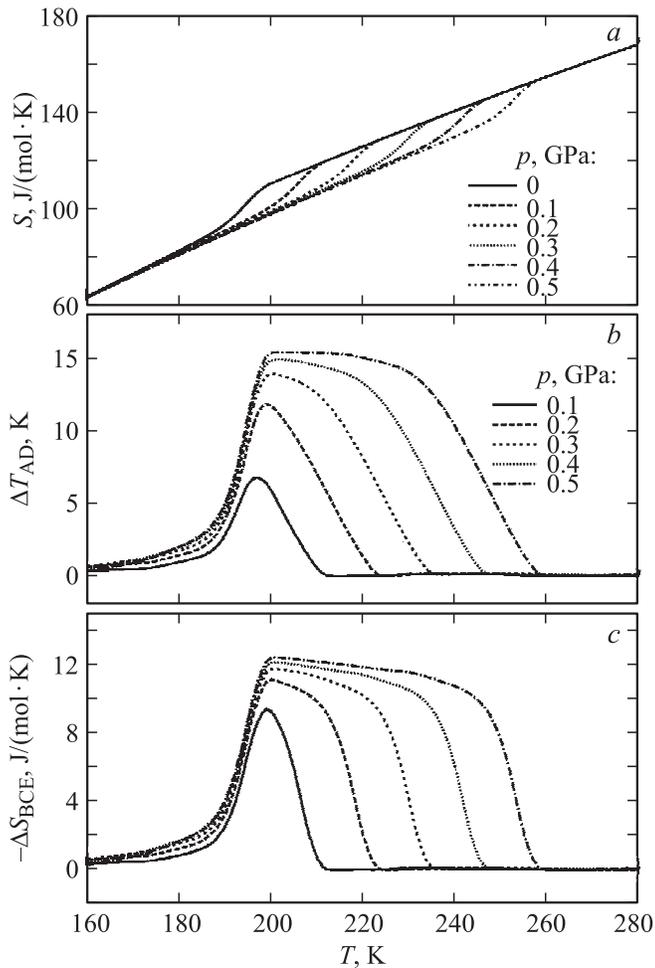


Рис. 6. Температурная зависимость изменения полной энтропии $\text{Rb}_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$ в интервале 160–280 К (*a*); интенсивный (*b*) и экстенсивный (*c*) барокалорические эффекты.

и ΔT_{AD} в $\text{Rb}_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$ мы использовали тот же подход, что и в [23]. Изменение полной энтропии кристалла с температурой и давлением определялось суммированием решеточной составляющей $S_L(T) = \int (C_p/T dT)$ (не зависящей от давления) и аномальной энтропии $\Delta S(T) = \int (\Delta C_p/T) dT$, связанной с переходом (рис. 6, *a*). Так как при исследовании зависимости $T_1(p)$ установлено, что в интервале использованных давлений энтропия перехода остается неизменной, то с учетом барического коэффициента температура перехода (точка перегиба $\Delta S(T)$ на рис. 6, *a*) сдвигалась в соответствии с величиной давления $S(T, p) = S_L(T) + \Delta S(T + p \cdot dT/dp)$. Величина экстенсивного БКЭ определялась как разность полных энтропий под давлением и без давления $\Delta S_{\text{БСЕ}}(T, p) = S(T, p \neq 0) - S(T, p = 0)$ при определенной постоянной температуре. Расчет интенсивного БКЭ выполнен с использованием соотношения $\Delta T_{\text{AD}} = -(T/C_p)\Delta S_{\text{БСЕ}}$.

На рис. 6, *b* и *c* показаны зависимости от давления и температуры экстенсивного и интенсивного БКЭ для $\text{Rb}_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$. Максимальные величины эффектов

$\Delta T_{\text{AD}}^{\text{max}} \approx 16$ К и $\Delta S_{\text{БСЕ}}^{\text{max}} \approx -12.5$ J/(mol · К) = -30 J/(kg · К) немного уступают предельным параметрам $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$ [23], реализующимся примерно при том же давлении ~ 0.5 ГПа.

6. Заключение

Выполнен синтез соединений $\text{K}_2\text{NaMoO}_3\text{F}_3$ и $\text{Rb}_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$. Кубическая структура первого оксифторида остается стабильной как минимум до 100 К в соответствии с данными калориметрических и рентгеновских исследований. В многочисленных образцах второго кристалла, приготовленных различными способами, не обнаружено сегнетоэлектрического фазового перехода в районе 328 К, о котором сообщалось в [3]. В то же время температура структурного превращения несегнетоэлектрической природы в наших образцах (194.5 К) близка к определенной (182 ± 5 К) в [2,3].

Выполнены подробные исследования термодинамических, диэлектрических свойств и структуры кубической фазы $\text{Rb}_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$. Установлено, что фазовый переход в этом оксифториде является превращением типа порядок–беспорядок первого рода, далеким от трикритической точки. Анализ барокалорической эффективности показал, что величины экстенсивного и интенсивного эффектов для $\text{Rb}_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$ сопоставимы с параметрами твердотельных хладагентов.

Показано, что для ряда оксифторидов $\text{Rb}_2\text{KMeO}_x\text{F}_{6-x}$ ($x = 0, 1, 3$) характерно подобие термодинамических параметров: значительные величины температурного гистерезиса, энтропии перехода и барического коэффициента.

Установлена применимость гипотезы о напряженностях межатомных связей для анализа пределов стабильности кубической фазы в молибденсодержащих эльпасолитах-криолитах $\text{A}_2\text{A}'\text{MoO}_3\text{F}_3$ (A, A' : Na, K, Rb, Cs, NH_4).

Авторы выражают признательность С.В. Мельниковой за предоставление результатов поляризационно-оптических наблюдений и Г.В. Бондаренко за анализ состава оксифторида $\text{Rb}_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$.

Список литературы

- [1] G. Pausewang, W. Rüdorff. *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **364**, 1–2, 69 (1969).
- [2] G. Peraudeau, J. Ravez, H. Arend. *Solid State Commun.* **27**, 515 (1978).
- [3] J. Ravez, G. Peraudeau, H. Arend, S.C. Abrahams, P. Hagenmüller. *Ferroelectrics* **26**, 767 (1980).
- [4] S.C. Abrahams, J.L. Bernstein, J. Ravez. *Acta Cryst. B* **37**, 1332 (1981).
- [5] I.N. Flerov, M.V. Gorev, K.S. Aleksandrov, A. Tressaud, J. Grannec, M. Couzi. *Mater. Sci. Eng. R* **24**, 81 (1998).
- [6] И.Н. Флёрков, М.В. Горев, В.Д. Фокина, А.Ф. Бовина, М.С. Молокеев, Е.И. Погорельцев, Н.М. Лапташ. *ФТТ* **49**, 136 (2007).

- [7] И.Н. Флёров, В.Д. Фокина, А.Ф. Бовина, Е.В. Богданов, М.С. Молокеев, А.Г. Кочарова, Е.И. Погорельцев, Н.М. Лапташ. ФТТ **50**, 515 (2008).
- [8] И.Н. Флёров, М.В. Горев, В.Д. Фокина, А.Ф. Бовина, Н.М. Лапташ. ФТТ **46**, 5, 888 (2004).
- [9] В.Д. Фокина, И.Н. Флёров, М.С. Молокеев, Е.И. Погорельцев, Е.В. Богданов, А.С. Крылов, А.Ф. Бовина, В.Н. Воронов, Н.М. Лапташ. ФТТ **50**, 2084 (2008).
- [10] К.С. Александров, И.Н. Флёров. ФТТ **21**, 2, 327 (1979).
- [11] М.В. Горев, И.Н. Флёров, А. Трессо, Д. Деню, А.И. Зайцев, В.Д. Фокина. ФТТ **44**, 10, 1864 (2002).
- [12] Б.А. Струков, А.П. Леванюк. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. Наука, М. (1983). 240 К.
- [13] G.M. Sheldrick. Acta Cryst. A **46**, 467 (1990).
- [14] G.M. Sheldrick. Shelxl-97: a computer program for refinement of crystal structures. University of Göttingen, Germany.
- [15] В.Д. Фокина, И.Н. Флёров, М.С. Молокеев, Е.И. Погорельцев, Е.В. Богданов, А.С. Крылов, А.Ф. Бовина, В.Н. Воронов, Н.М. Лапташ. ФТТ **50**, 2084 (2008).
- [16] М.В. Горев, И.Н. Флёров, В.Н. Воронов, А. Трессо, Ж. Граннек, Ж.-П. Шаминад. ФТТ **36**, 1121 (1994).
- [17] М.В. Горев, И.Н. Флёров, А. Трессо, Ж. Граннек. ФТТ **39**, 1844 (1997).
- [18] К.С. Александров, А.Т. Анистратов, Б.В. Безносиков, Н.В. Федосеева. Фазовые переходы в кристаллах галоидных соединений ABX_3 . Наука, Новосибирск (1981). 264 с.
- [19] И.Н. Флёров, М.В. Горев, К.С. Александров, А. Трессо, В.Д. Фокина. Кристаллография **49**, 107 (2004).
- [20] И.Н. Флёров, М.В. Горев, В.Н. Воронов, А.Ф. Бовина. ФТТ **38**, 2203 (1996).
- [21] A.A. Udovenko, N.M. Laptash. Acta Cryst. B **64**, 305 (2008).
- [22] A.A. Udovenko, N.M. Laptash, I.G. Maslennikova. J. Fluorine Chem. **124**, 5 (2003).
- [23] М.В. Горев, И.Н. Флёров, Е.В. Богданов, В.Н. Воронов, Н.М. Лапташ. ФТТ **52**, 351 (2010).
- [24] A.M. Tishin, Y.I. Spichkin. The magnetocaloric effect and its applications. Institute of Physics Publishing, Bristol, Philadelphia (2003). 475 p.
- [25] A.S. Mischenko, Q. Zhang, J.F. Scott, R.W. Whatmore, N.D. Mathur. Science **311**, 1270 (2006).