

11,19

# Теплоемкость, параметры ячейки, фазовая $T-p$ -диаграмма и диэлектрическая проницаемость криолита $(\text{NH}_4)_3\text{Nb}(\text{O}_2)_2\text{F}_4$

© В.Д. Фокина<sup>1</sup>, А.Ф. Бовина<sup>1</sup>, Е.В. Богданов<sup>1</sup>, Е.И. Погорельцев<sup>1</sup>,  
Н.М. Лапаш<sup>2</sup>, М.В. Горев<sup>1,3</sup>, И.Н. Флёров<sup>1,3</sup>

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

<sup>2</sup> Институт химии ДВО РАН,  
Владивосток, Россия

<sup>3</sup> Институт инженерной физики и радиоэлектроники Сибирского федерального университета,  
Красноярск, Россия

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

(Поступила в Редакцию 17 марта 2011 г.)

Выполнены исследования температурных зависимостей теплоемкости, параметров элементарной ячейки, восприимчивости к гидростатическому давлению и диэлектрической проницаемости криолита  $(\text{NH}_4)_3\text{Nb}(\text{O}_2)_2\text{F}_4$ . Обнаружены фазовые переходы несегнетоэлектрической природы. Энтропийные параметры свидетельствуют о связи искажений структуры с процессами упорядочения.

Работа выполнена в рамках Междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН № 34 и при финансовой поддержке гранта Президента РФ для поддержки ведущих научных школ РФ (НШ-4645.2010.2).

## 1. Введение

Одной из характерных особенностей оксифторидов  $A_2^+(A')^+MeO_xF_{6-x}$  ( $x = 1, 2, 3$ ) и  $A_2^+MeO_xF_{6-x}$  ( $x = 1, 2$ ) является способность образовывать centrosymmetricheskie структуры, несмотря на низкую локальную симметрию (тригональную, тетрагональную, ромбическую) основных структурных элементов — шестикоординированных полиэдров  $[MeO_xF_{6-x}]$ . Неоднородные по составу лигандов анионы обладают дипольным моментом, что обусловлено смещением центрального атома  $Me$  по направлению к атомам кислорода. Однако, как показали исследования физических свойств, даже при искажении структуры в результате фазовых переходов в оксифторидах далеко не всегда реализуется сегнетоэлектрическое состояние [1–3].

Нередко полиэдры, содержащие один и тот же центральный атом, могут быть шести- и семикоординированными и, таким образом, иметь разную симметрию, зависящую от состава лигандов. Наглядным примером являются соединения с титаном и ниобием:  $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$ ,  $(\text{NH}_4)_3\text{Ti}(\text{O}_2)\text{F}_5$ ,  $A_2\text{NbOF}_5$  ( $A = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{NH}_4$ ),  $A_3\text{NbOF}_6$  ( $A = \text{K}, \text{NH}_4$ ). Оба титановых соединения имеют при комнатной температуре кубическую структуру типа криолита  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ,  $Z = 4$ ), характеризующуюся разупорядочением как аммонийных тетраэдров, так и фторкислородных октаэдров [4–7]. Однако, если для  $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$  в результате анализа конкурирующих моделей в качестве оптимального варианта выбрано разупорядочение атомов F и O по смешанным позициям  $24e + 96j$  [4], то единое мнение о характере беспорядка в полиэдре  $[\text{Ti}(\text{O}_2)\text{F}_5]$  отсутствует. В [5] предполагалось, что лиганды обоих типов разупорядочены по четырем положениям, занимая кристаллогра-

фическую позицию  $96j$ . По мнению других исследователей [6,7], такой вид беспорядка характерен только для близкорасположенных кислородных лигандов, образующих „гантель“, а атомы фтора, хотя им свойственна значительная анизотропия колебаний, с большей вероятностью занимают положения  $24e$ . Аммонийные тетраэдры, по крайней мере занимающие позицию  $4b$ , считаются разупорядоченными как в  $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$ , так и в  $(\text{NH}_4)_3\text{Ti}(\text{O}_2)\text{F}_5$ .

При охлаждении обоих титановых соединений стабильность кубической фазы нарушается вследствие фазовых переходов, связанных с упорядочением структурных элементов [8,9]. Калориметрические исследования показали, что присутствие „кислородной гантели“ в качестве одного из лигандов в  $(\text{NH}_4)_3\text{Ti}(\text{O}_2)\text{F}_5$ , обуславливающее увеличение степени координированности полиэдра, приводит к существенному уменьшению энтропии перехода  $\Delta S \approx 9 \text{ J/mol} \cdot \text{K} \approx R \ln 3$  [9] по сравнению с  $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$  —  $\Delta S \approx 18 \text{ J/mol} \cdot \text{K} \approx R \ln 9$  [8]. В то же время, имея, конечно, в виду, что сравнение степени разупорядочения шести- и семикоординированных полиэдров в разного типа структурах не совсем корректно, следует все же заметить, что последовательные фазовые переходы в оксифторидах  $(\text{NH}_4)_3\text{NbOF}_6$  (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) и  $(\text{NH}_4)_2\text{NbOF}_5$  (пр. гр.  $Cmc2_1$ ), характеризуются практически одной и весьма значительной величиной суммарной энтропии  $\Sigma \Delta S_i \approx 38 \text{ J/mol} \cdot \text{K} \approx R \ln 96$  [10,11].

Структура оксифторида с восьмикоординированным ниобиевым анионом  $(\text{NH}_4)_3\text{Nb}(\text{O}_2)_2\text{F}_4$  была также охарактеризована как кубическая криолитоподобная [7]. Рентгеновские исследования монокристалла показали, что атомы фтора и кислорода занимают соответственно кристаллографические позиции  $24e$  и  $96j$ . Частичная заселенность позиций лигандами (F — 0.667, O — 0.167)

обусловлена их статистическим разупорядочением по всем вершинам полиэдра, что в свою очередь вызывает разупорядочение аммонийных тетраэдров. Предпочтение отдано параллельному расположению „кислородных гантелей“ на противоположных вершинах полиэдра, что соответствует *trans*-конфигурации. Это обстоятельство противоречит данным уточнения структуры  $Fm\bar{3}m$  родственного оксифторида  $(\text{NH}_4)_3\text{Ta}(\text{O}_2)_2\text{F}_4$ , для которого предполагалась *cis*-конфигурация, соответствующая форме полиэдра в виде квадратной антипризмы [12].

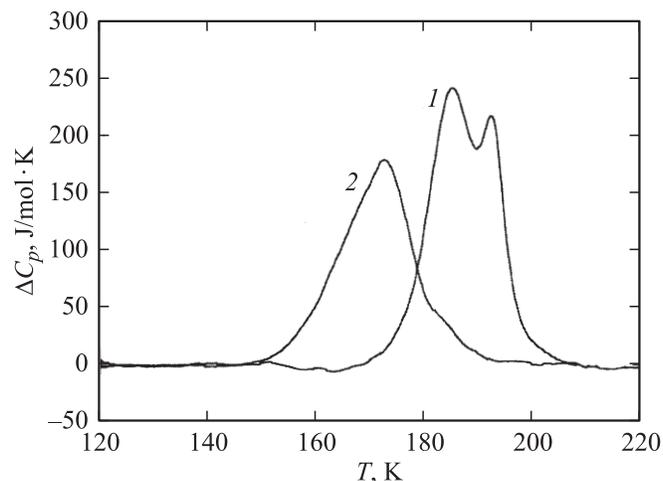
Принимая во внимание экспериментально установленное разупорядочение катионов и анионов в кубических оксифторидах с восьмикоординированным анионным полиэдром [7,12], можно было ожидать в них наличия фазовых переходов, связанных с процессами упорядочения структурных элементов. Изучение условий, приводящих к дестабилизации таких структур, представляет несомненный интерес для выяснения влияния степени координированности полиэдров на характер структурного беспорядка, пути его устранения и физические свойства оксифторидов. Однако, насколько нам известно, до сих пор подробные исследования такого рода структур не проводились. Лишь в [12] сообщалось об отсутствии изменений порошковой рентгенограммы, соответствующей кубической фазе  $(\text{NH}_4)_3\text{Ta}(\text{O}_2)_2\text{F}_4$ , по крайней мере до 120 К.

В настоящей работе представлены результаты изучения некоторых физических свойств и параметров элементарной ячейки криолита  $(\text{NH}_4)_3\text{Nb}(\text{O}_2)_2\text{F}_4$  при варьировании в широком интервале температуры и давления.

## 2. Синтез, характеристика и поиск фазовых переходов

Синтез пероксофторониобата аммония  $(\text{NH}_4)_3\text{Nb}(\text{O}_2)_2\text{F}_4$  осуществлялся посредством растворения оксида  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  в концентрированной (40%)  $\text{HF}$  с последующим добавлением 30% раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$  и доведением полученного раствора до  $\text{pH} = 6$  путем добавления 25% раствора аммиака (все концентрации указаны в весовых процентах). Выпавший осадок отфильтровывали и из маточного раствора при медленном испарении на воздухе получали искомые кристаллы. Состав комплекса контролировался определением содержания перекисной группировки  $(\text{O}_2)^{2-}$  с использованием перманганометрии. Экспериментально определенная величина 20.3 wt.%  $(\text{O}_2)^{2-}$  оказалась меньше рассчитанной (22.3 wt.%). Недостаток около 2 wt.% содержания  $(\text{O}_2)^{2-}$  по отношению к указанной стехиометрии свидетельствует о наличии  $\text{O}^{2-}$  в комплексе, что соответствует реальному составу  $(\text{NH}_4)_3\text{NbO}_{0.2}(\text{O}_2)_{1.8}\text{F}_4$ .

На первом этапе синтезированное соединение было паспортено при комнатной температуре с помощью

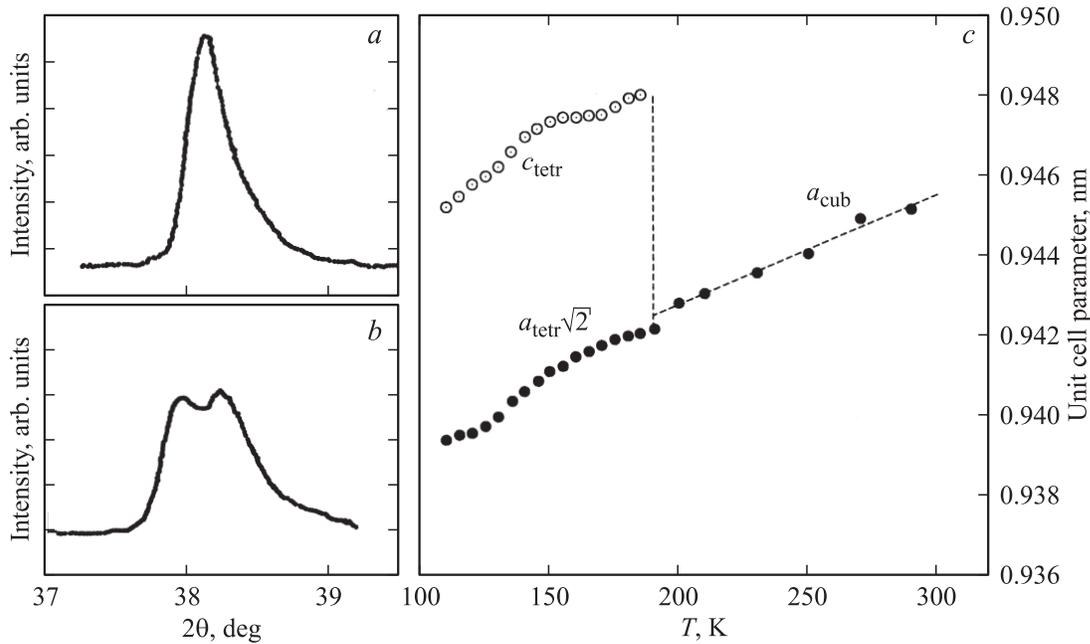


**Рис. 1.** Температурная зависимость аномальной теплоемкости  $(\text{NH}_4)_3\text{Nb}(\text{O}_2)_2\text{F}_4$  по данным исследований на ДСМ в режимах нагрева (1) и охлаждения (2).

рентгеновского дифрактометра ДРОН-2. Как и ожидалось, кристалл  $(\text{NH}_4)_3\text{Nb}(\text{O}_2)_2\text{F}_4$  оказался кубическим (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ,  $Z = 4$ ) с параметром элементарной ячейки  $a_0 = 0.9450$  nm, хорошо согласующимся с данными [7] ( $a_0 = 0.9444$  nm). На порошковых дифрактограммах не обнаружено рефлексов, соответствующих посторонним фазам.

Устойчивость исходной структуры к изменению температуры проверялась в калориметрических экспериментах, выполненных на дифференциальном сканирующем микрокалориметре ДСМ-2М (ДСМ). Измерения проводились в интервале температур 110–310 К в режимах снижения и подъема температуры со скоростью 8 К/мин на нескольких образцах массой 0.10–0.15 г. При нагревании наблюдалась воспроизводимая аномалия теплоемкости с двумя пиками при 185 и 193 К. Экспериментальные результаты представлены на рис. 1 в виде избыточной теплоемкости  $\Delta C_p(T)$ . При охлаждении обнаружено „слияние“ пиков в один с максимумом примерно на 20 К ниже температуры высокотемпературного пика, наблюдавшегося при нагревании. Эти экспериментальные факты свидетельствуют о том, что оксифторид  $(\text{NH}_4)_3\text{Nb}(\text{O}_2)_2\text{F}_4$  испытывает два ярко выраженных фазовых перехода первого рода, характеризующихся различными величинами температурного гистерезиса. Путем интегрирования функции  $\Delta C_p(T)$  была определена величина энтальпии, связанной с двумя фазовыми переходами, которая составила  $\Sigma\Delta H_i = 4000 \pm 500$  J/mol.

Рентгеновские исследования, выполненные в широком интервале температур, свидетельствовали об изменении симметрии кристаллической решетки в результате фазовых переходов. На рис. 2, *a, b* показан рефлекс (400) при 293 и 115 К: искажение структуры проявилось в его расщеплении. В низкотемпературной фазе рефлексы удовлетворительно индицировались в приближении



**Рис. 2.** Результаты рентгеновских исследований  $(\text{NH}_4)_3\text{Nb}(\text{O}_2)_2\text{F}_4$ . *a, b* — рефлекс (400) при 293 и 115 К соответственно; *c* — температурная зависимость параметров элементарной ячейки.

псевдотетрагональной ячейки со следующими соотношениями параметров:  $a_{\text{tetr}} \approx a_{\text{cub}}/\sqrt{2}$ ,  $c_{\text{tetr}} \approx a_{\text{cub}}$ . Из температурной зависимости параметров ячейки, представленной на рис. 2, *c*, видно, что в рентгеновских экспериментах надежно зарегистрирована лишь одна особая температурная точка, при которой наблюдаются расщепление и резкий скачок  $a_0$ . Вполне вероятно, что причиной является небольшой температурный интервал между двумя аномалиями теплоемкости, обнаруженными в исследованиях на ДСМ.

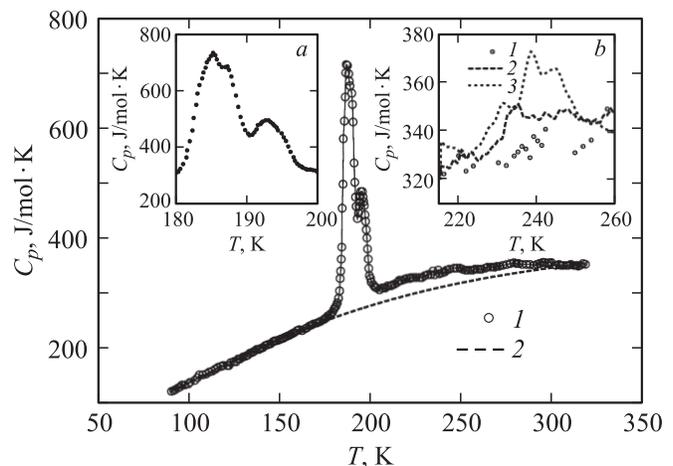
Поисковые поляризационно-оптические наблюдения, выполненные на неориентированном образце  $(\text{NH}_4)_3\text{Nb}(\text{O}_2)_2\text{F}_4$ , показали, что оптическая анизотропия появляется при охлаждении и исчезает при нагревании соответственно при  $\sim 178$  и  $\sim 190$  К. Таким образом, и в этих экспериментах обнаружен значительный температурный гистерезис  $\sim 12$  К.

### 3. Исследование теплоемкости

Подробные исследования теплоемкости  $(\text{NH}_4)_3\text{Nb}(\text{O}_2)_2\text{F}_4$  проведены методом адиабатической калориметрии в интервале температур 90–320 К. Исследуемый образец массой 0,6 г упаковывался в медный контейнер. Затем вся система в инертной атмосфере гелия герметично запаивалась в индиевую капсулу, которая в свою очередь помещалась в фурнитуру с нагревателем. Калориметрические эксперименты выполнены в режимах непрерывных ( $dT/d\tau = 0.18\text{--}0.32$  К/мин) и дискретных ( $\Delta T = 1.8\text{--}2.0$  К)

нагревов. Измерения теплоемкости фурнитуры (нагревателя, медной и индиевой капсул) проводились в отдельном эксперименте. Более подробно методические особенности эксперимента описаны в [13].

На рис. 3 представлены результаты калориметрических исследований  $(\text{NH}_4)_3\text{Nb}(\text{O}_2)_2\text{F}_4$  в виде температурной зависимости изобарной молярной теплоемкости, которые в целом подтверждают данные, полученные методом ДСМ (рис. 1). Аномалия теплоемкости в области фазовых переходов характеризу-



**Рис. 3.** Температурные зависимости молярной (1) и решеточной (2) теплоемкостей  $(\text{NH}_4)_3\text{Nb}(\text{O}_2)_2\text{F}_4$ . На вставках — теплоемкость в окрестностях фазовых переходов (*a*) и в области 220–260 К (*b*) при скорости нагрева  $dT/d\tau = 0.04$  (1), 0,18 (2), 0,32 К/мин (3).

ется двумя ярко выраженными максимумами в районе 193 и 185 К. Однако при внимательном рассмотрении результатов многократных серий измерений обнаружено, что низкотемпературный пик является структурированным, имеющим два максимума при 187.5 и 185.5 К (вставка  $a$  на рис. 3). В результате термодифференцирования произошло незначительное перераспределение температур и величин максимумов. Окончательно температуры максимумов могут быть охарактеризованы следующим образом:  $T_1 = 193.00 \pm 0.15$  К,  $T_2 = 187.00 \pm 0.15$  К,  $T_3 = 185.40 \pm 0.15$  К.

В процессе измерений обнаружен весьма необычный факт, связанный с тем, что в районе  $\sim (230-250$  К) величина теплоемкости оказалась в значительной степени зависящей от скорости изменения температуры (вставка  $b$  на рис. 3). При скоростях  $dT/d\tau > 10^{-1}$  К/мин на кривой  $C_p(T)$  наблюдался широкий пик. На рис. 3 приведены данные для наиболее равновесного процесса измерений, соответствующего скорости  $dT/d\tau > 4 \cdot 10^{-2}$  К/мин.

Регулярная теплоемкость  $C_L$  определялась аппроксимацией экспериментальных данных  $C_p(T)$  вне области существования аномального вклада теплоемкости с использованием функций Дебая и Эйнштейна. Разность между полной и регулярной теплоемкостями соответствовала избыточной теплоемкости  $\Delta C_p(T)$ . Максимальные ее значения оказались весьма велики и превосходят решеточную теплоемкость почти в 3 раза (рис. 3). Однако в окрестности особых точек пики достаточно размыты, и это не позволило провести термографические исследования с целью определения величины скрытой теплоты.

Выше температуры фазового перехода из кубической фазы аномальный вклад в теплоемкость присутствует в очень широком интервале температур, а именно: от 205 до 300 К (рис. 3).

Путем интегрирования функции  $\Delta C_p(T)$  во всем интервале существования избыточной теплоемкости 175–300 К была определена суммарная избыточная энтальпия  $(\text{NH}_4)_3\text{Nb}(\text{O}_2)_2\text{F}_4$   $\Sigma\Delta H = 6000 \pm 400$  Дж/моль. Близость температур фазовых переходов не позволила разделить эту величину на составляющие вклады, соответствующие индивидуальным фазовым переходам. Однако если допустить, что аномальная теплоемкость, связанная с переходами, существует в области  $\sim (175-205$  К), то соответствующее изменение энтальпии составит  $\Sigma\Delta H_i = 4500$  Дж/моль. Эта величина достаточно удовлетворительно согласуется с данными, полученными при измерениях на ДСМ, что подтверждает первый род наблюдаемых фазовых переходов, при которых все энергетические изменения происходят в узкой области температур. Таким образом, избыточная энтальпия, существующая между 205 и 300 К и не имеющая отношения к обнаруженным фазовым переходам первого рода, оказывается достаточно большой —  $\sim 0.25\Sigma\Delta H$ .

#### 4. Восприимчивость к давлению и диэлектрическая проницаемость

Исследование восприимчивости  $(\text{NH}_4)_3\text{Nb}(\text{O}_2)_2\text{F}_4$  к высоким гидростатическим давлениям выполнено методом дифференциального термического анализа, с помощью которого регистрировались температуры переходов и их изменение с ростом давления. Измерительная ячейка представляла собой термопару германий–медь, к спаям которой прикреплялись медный контейнер с испытуемым образцом массой  $\sim 0.15$  г и кварцевый эталон. Измерение температуры образца с погрешностью  $\pm 0.3$  К производилось медь-константановой термопарой, приклеенной к германиевому термоэлектроду. Ячейка помещалась в камеру давления типа цилиндр–поршень, заполненную смесью силиконового масла с пентаном. Давление измерялось манганиновым манометром сопротивления с погрешностью, не превышающей  $\pm 10^{-3}$  ГПа. Воспроизводимость экспериментальных данных проверялась путем измерений в режимах подъема и снижения давления.

Из рис. 4 видно, что из-за близости температур  $T_2$  и  $T_3$ , а также малого различия величин соответствующих пиков теплоемкости в экспериментах с давлением были зарегистрированы только две фазовые границы. Обнаружен ярко выраженный нелинейный характер поведения температур переходов с давлением, описываемый уравнениями  $T_1 = 192.6 - 57.4p + 160p^2$  и  $T_2 = 185.4 - 44.4p + 228p^2$ . В соответствии с величинами коэффициентов при  $p$  и  $p^2$  в обоих уравнениях с ростом давления происходит сужение температурного интервала существования промежуточной фазы.

Диэлектрическая проницаемость и тангенс угла потерь определялись с помощью измерителя иммитанса Е 7-20 на частоте 1 кГц в интервале температур 100–310 К. Скорость нагрева и охлаждения образца  $(\text{NH}_4)_3\text{Nb}(\text{O}_2)_2\text{F}_4$  составляла  $dT/d\tau \approx |0.6|$  К/мин. Ис-

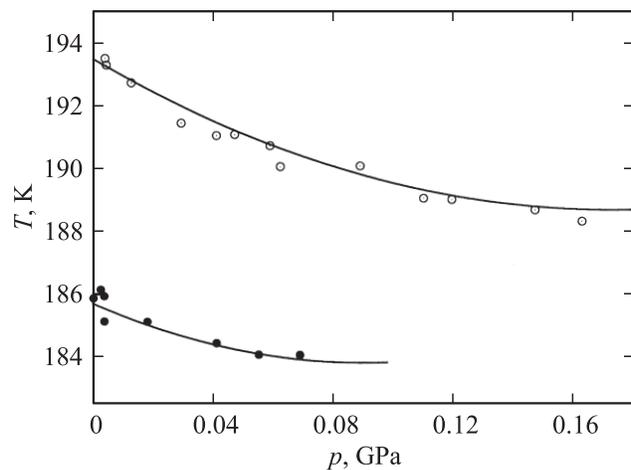
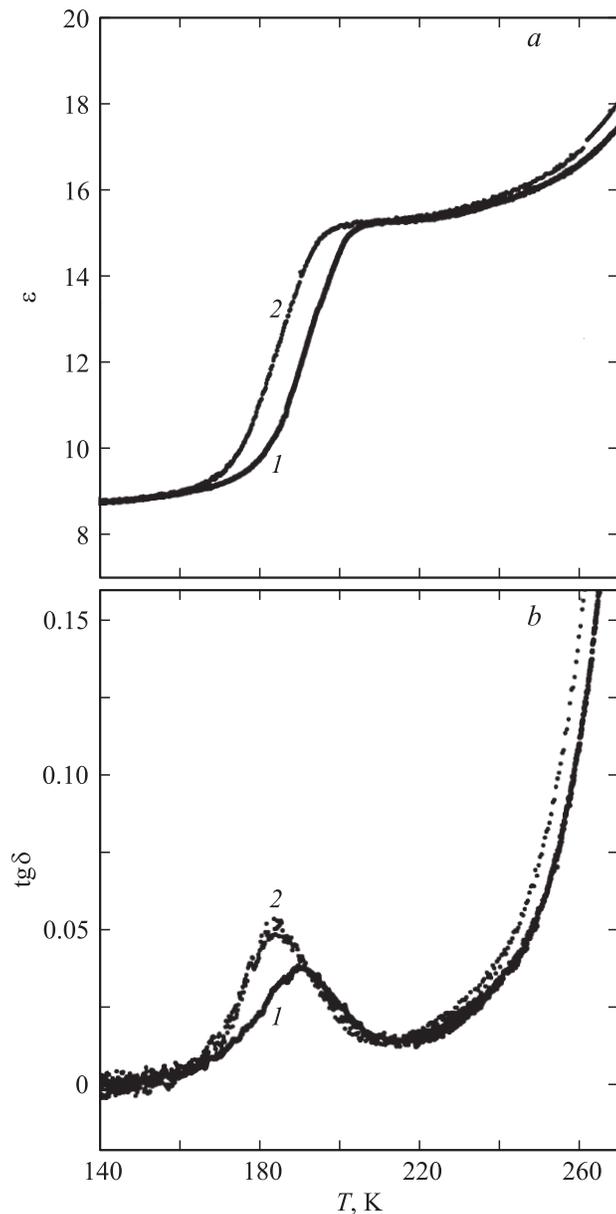


Рис. 4. Зависимости температур фазовых переходов в  $(\text{NH}_4)_3\text{Nb}(\text{O}_2)_2\text{F}_4$  от гидростатического давления.



**Рис. 5.** Поведение диэлектрической проницаемости (а) и тангенса угла потерь (b) при нагревании (1) и охлаждении (2)  $(\text{NH}_4)_3\text{Nb}(\text{O}_2)_2\text{F}_4$ .

следования проводились на керамическом образце в виде таблетки (диаметр 8 мм, высота 2 мм), приготовленной из мелкодисперсного порошка путем только прессования — без термической обработки. Медные электроды наносились путем напыления в вакууме. Возможность получения надежных результатов для такого рода образцов была проиллюстрирована нами ранее [14].

Результаты измерений  $\epsilon(T)$  и  $\text{tg } \delta(T)$  показаны на рис. 5. Диэлектрическая проницаемость обнаруживает аномальное поведение в виде резкого увеличения скорости нарастания в интервале  $\sim (170\text{--}205)$  К, совпадающем с интервалом температур, в котором наблюдалась аномальная теплоемкость, связанная с фазовыми

переходами. Примерно в этой же области температур существует пик диэлектрических потерь (рис. 5, b). За счет существенного уменьшения скорости изменения температуры по сравнению с экспериментами на ДСМ гистерезис уменьшился, но все равно остался весьма значительным  $\delta T \approx 8$  К (рис. 5).

Наращение производных  $d\epsilon/dT$  и  $d(\text{tg } \delta)/dT$  выше 260 К обусловлено, скорее всего, потерями в образце, не подвергавшемся термической обработке. Таким образом, в поведении диэлектрических свойств не найдено особенностей, связанных с отдельными фазовыми переходами, а ступенчатое изменение  $\epsilon$  от 9 до 15 единиц в области структурных изменений свидетельствует об их несегнетоэлектрической природе [15].

## 5. Обсуждение

Известно, что из данных о температурной зависимости теплоемкости можно получить информацию о фазовых переходах, связанных с возникновением или изменением параметров порядка любой физической природы, но непосредственно установить природу превращений практически невозможно. К тому же наблюдаемые иногда незначительно отличающиеся по температуре аномалии теплоемкости могут быть связаны не с разными переходами, а, например, с тем, что образец состоит из ростовых блоков, имеющих разные температуры одного и того же перехода, в частности вследствие разной величины присутствующих в них механических напряжений. Поэтому вопрос о количестве фазовых переходов в  $(\text{NH}_4)_3\text{Nb}(\text{O}_2)_2\text{F}_4$  нельзя считать окончательно решенным. С нашей точки зрения, в пользу наличия по крайней мере двух структурных превращений свидетельствуют следующие экспериментальные факты. Во-первых, это различный температурный гистерезис, соответствующий двум аномалиям теплоемкости, наблюдавшимся в измерениях на ДСМ, и, во-вторых, разные величины их барических коэффициентов  $dT/dp$ , свидетельствующие о возможности выклинивания промежуточной фазы. На несегнетоэлектрическую природу фазовых переходов указывают незначительные изменения диэлектрической проницаемости. Таким образом, принимая дополнительно во внимание соотношение максимумов пиков теплоемкостей, можно надежно утверждать, что фазовым переходам соответствуют аномалии теплоемкости при  $T_1 = 193$  К и  $T_3 = 185.4$  К. Ввиду незначительного интервала температур  $T_2 - T_3$  нет большой уверенности в том, что с помощью каких-либо других методов достаточно просто удастся соотнести аномалию теплоемкости при  $T_2 = 187$  К с фазовым переходом или „блочностью“ образца.

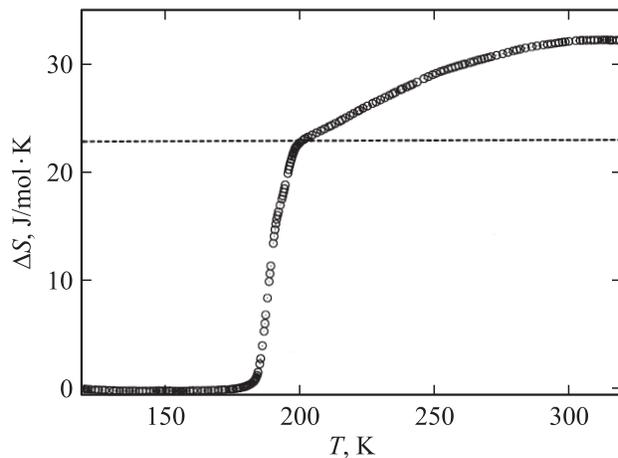
Как уже отмечалось в разделе 1, существуют разные точки зрения на взаимное расположение кислородных гантелей в восьмикоординированных анионных полиэдрах оксифторидов  $A_3Me(\text{O}_2)_2\text{F}_4$  ( $A = \text{K}, \text{NH}_4$ ;  $Me: \text{Nb}, \text{Ta}$ ). С одной стороны, в [7] предпочтение отдано

$D_{2h}$ -симметрии полиэдра (trans-конфигурация), который из-за наличия центра симметрии не обладает дипольным моментом. С другой — анализ структурных и спектроскопических данных, а также рассмотрение их в рамках различных теоретических приближений показали, что более стабильной является cis-конфигурация ( $C_{2v}$ -симметрия) [12,16], в соответствии с которой полиэдр обладает дипольным моментом, обусловленным смещением центрального атома по направлению к атомам кислорода. И именно в этом случае существует наибольшая вероятность появления макроскопической поляризации, например, при искажении структуры в результате фазового перехода. Полученные в настоящей работе экспериментальные данные о поведении диэлектрической проницаемости указывают на отсутствие полярных фаз в  $(\text{NH}_4)_3\text{Nb}(\text{O}_2)_2\text{F}_4$ . Однако только по поведению  $\varepsilon(T)$ , конечно, невозможно окончательно решить вопрос о симметрии анионного полиэдра. Так, например, при исследовании кубического оксифторида  $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$ , шестикоординированный анион которого с симметрией  $C_{4v}$  безусловно имеет локальный дипольный момент, сегнетоэлектрических фаз также не обнаружено [17].

В соответствии с [7,12,16] кубическая симметрия кристаллической решетки оксифторида  $(\text{NH}_4)_3\text{Nb}(\text{O}_2)_2\text{F}_4$  может существовать только при наличии, как минимум, двух типов структурного беспорядка. Во-первых, это статистическое разупорядочение лигандов (позиции  $24e$  и  $96j$  соответственно для атомов F и O), приводящее к кубической симметрии полиэдра в фазе  $Fm\bar{3}m$ . Во-вторых, ориентационное разупорядочение по двум положениям тетраэдра  $[\text{NH}_4]$ , расположенного в центре полиэдра (позиция  $4b$ ), обусловленное необходимостью согласования его локальной симметрии с симметрией занимаемого им места.

Уже отмечалось, что к моменту выполнения настоящих исследований отсутствовали не только данные о структуре искаженных фаз, но и сведения о возможных фазовых переходах в структурах с восьмикоординированным анионным полиэдром. Однако если считать, что в результате обнаруженных нами превращений происходит полное упорядочение различных структурных элементов, то можно выполнить оценки соответствующего изменения энтропии  $(\text{NH}_4)_3\text{Nb}(\text{O}_2)_2\text{F}_4$ . Вклады в полную энтропию следующие: от упорядочения аммонийного тетраэдра в позиции  $4b$  —  $\Delta S = R \ln 2$ ; от упорядочения лигандов —  $\Delta S = R \ln 8$ . Таким образом, суммарное изменение энтропии могло бы составить  $\Sigma\Delta S = R \ln 16 = 23 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ .

Путем интегрирования температурной зависимости величины  $\Delta C_p/T$  определено изменение энтропии во всем температурном интервале существования аномальной теплоемкости  $\Sigma\Delta S = 32 \pm 1.5 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$  (рис. 6). Ранее было отмечено, что скорость измерительного режима существенно влияет на поведение и величину теплоемкости в широком интервале температур ( $\sim 100 \text{ K}$ ) кубической фазы, но не сказывается на ее температурной зависимости в области фазовых переходов. В связи с



**Рис. 6.** Температурная зависимость избыточной энтропии  $\Delta S$ . Штриховая линия определяет величину энтропии  $\Sigma\Delta S_i$ , связанной с фазовыми переходами.

этим безусловно можно считать, что аномальная теплоемкость в области температур 205–300 К не связана с фазовыми переходами. Можно предположить, что отмеченная особенность обусловлена, например, кинетикой движения каких-либо структурных элементов. И в этом смысле несомненный интерес представляют исследования  $(\text{NH}_4)_3\text{Nb}(\text{O}_2)_2\text{F}_4$ , например, методом ядерного магнитного резонанса.

В связи с указанным выше для оценки энтропии фазовых переходов мы ограничились тем же интервалом температур 175–205 К, что и при подсчетах аномальной энтальпии  $\Sigma\Delta H_i$  (см. раздел 3). Соответствующая величина составила  $\Sigma\Delta S_i = 23 \pm 2 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ . В отсутствие надежных структурных моделей, позволяющих описать процессы упорядочения в  $(\text{NH}_4)_3\text{Nb}(\text{O}_2)_2\text{F}_4$ , можно считать удовлетворительным соотношение между экспериментальными данными и результатами оценки возможного изменения энтропии.

Замещение в криолитной структуре семикоординированного полиэдра на восьмикоординированный привело к уменьшению энтропии, связанной с последовательными фазовыми переходами — от  $\Sigma\Delta S_i \approx R \ln 96$  в  $(\text{NH}_4)_3\text{NbOF}_6$  [10] до  $\Sigma\Delta S_i R \ln 16$  в  $(\text{NH}_4)_3\text{Nb}(\text{O}_2)_2\text{F}_4$ . Как уже отмечалось в разделе 1, подобное явление наблюдалось и для титановых криолитов с шести- и семикоординированными полиэдрами [8,9]. Таким образом, можно предполагать, что увеличение числа лигандов в „квазиоктаэдре“ при одном и том же центральном атоме приводит к уменьшению степени разупорядочения структурных элементов в кристаллической решетке  $Fm\bar{3}m$ .

Как было указано выше, скрытые теплоты фазовых переходов нами не определены. Однако большой гистерезис температур переходов, наблюдавшийся в ДСМ, диэлектрических и оптических измерениях, а также значительное скачкообразное изменение параметров элементарной ячейки (рис. 2, c) позволяют считать, что

структурные превращения в  $(\text{NH}_4)_3\text{Nb}(\text{O}_2)_2\text{F}_4$  являются фазовыми переходами первого рода, далекими от трикритической точки. Об этом же свидетельствует невозможность представления аномальной теплоемкости низкотемпературной искаженной фазы даже вблизи температуры  $T_3$  в виде линейной функции  $(\Delta C_p/T)^{-2}(T)$ , соответствующей следствиям феноменологической теории Ландау [18].

Значительная нелинейность фазовых границ на диаграмме  $T-p$  и тенденция к изменению знака величин  $dT_1/dp$  и  $dT_2/dp$  указывают на возможное изменение с ростом давления как степени близости переходов к трикритической точке, так и знака изменения объема в точках переходов. И в этом случае не исключено, что при некотором давлении переходы в  $(\text{NH}_4)_3\text{Nb}(\text{O}_2)_2\text{F}_4$  могут стать превращениями второго рода. Подобные явления наблюдались и анализировались с позиций термодинамической теории при исследовании влияния гидростатического давления на фазовые переходы в перовскитоподобных сегнетоэластиках с шестикординированными однородными анионными полиэдрами [19].

## 6. Заключение

Впервые обнаружены и исследованы фазовые переходы в кубическом оксифториде с восьмикординированным анионным полиэдром. Установленные величины аномальной энтропии с большой долей уверенности позволяют считать, что  $(\text{NH}_4)_3\text{Nb}(\text{O}_2)_2\text{F}_4$  испытывает последовательность структурных превращений, связанных с упорядочением анионных и катионных полиэдров. Анализ фазовых диаграмм температура–давление показал возможность смены знаков барических коэффициентов температур переходов, а также выклинивания промежуточных фаз. В соответствии с поведением диэлектрических свойств обнаруженные фазовые переходы не связаны с возникновением сегнетоэлектрического состояния.

Авторы признательны С.В. Мельниковой за сведения о поляризационно-оптических наблюдениях.

## Список литературы

- [1] G. Peraudeau, J. Ravez, P. Hagenmüller, H. Arend. *Solid State Commun.* **27**, 591 (1978).
- [2] J. Ravez, G. Peraudeau, H. Arend, S.C. Abrahams, P. Hagenmüller. *Ferroelectrics* **26**, 767 (1980).
- [3] E. Pogoreltsev, I. Flerov, N. Laptash. *Ferroelectrics* **401**, 407 (2010).
- [4] A.A. Udovenko, N.M. Laptash, I.G. Maslennikova. *J. Fluorine Chem.* **124**, 5 (2003).
- [5] R. Stomberg, I.-B. Svensson. *Acta Chem. Scand. A* **31**, 635 (1977).
- [6] W. Massa, G. Pausewang. *Mater. Res. Bull.* **13**, 361 (1978).
- [7] Ž. Ružić-Toroš, D. Kojić-Prodić. *Inorgan. Chim. Acta* **86**, 205 (1984).
- [8] И.Н. Флеров, М.В. Горев, В.Д. Фокина, А.Ф. Бовина, Н.М. Лапташ. *ФТТ* **46**, 5, 888 (2004).
- [9] И.Н. Флеров, М.В. Горев, В.Д. Фокина, М.С. Молокеев, А.Д. Васильев, А.Ф. Бовина, Н.М. Лапташ. *ФТТ* **48**, 8, 1473 (2006).
- [10] В.Д. Фокина, И.Н. Флеров, М.В. Горев, Е.В. Богданов, А.Ф. Бовина, Н.М. Лапташ. *ФТТ* **49**, 8, 1475 (2007).
- [11] В.Д. Фокина, Е.В. Богданов, М.В. Горев, М.С. Молокеев, Е.И. Погорельцев, И.Н. Флеров, Н.М. Лапташ. *ФТТ* **52**, 4, 728 (2010).
- [12] R. Schmidt, G. Pausewang, W. Massa. *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **488**, 108 (1982).
- [13] В.С. Бондарев, А.В. Карташев, А.Г. Козлов, И.Я. Макиевский, И.Н. Флеров, М.В. Горев. Автоматизация калориметрических установок. ИФ СО РАН. Препринт № 829Ф. Красноярск (2005). 40 с.
- [14] И.Н. Флеров, В.Д. Фокина, А.Ф. Бовина, Е.В. Богданов, М.С. Молокеев, А.Г. Кочарова, Е.И. Погорельцев, Н.М. Лапташ. *ФТТ* **50**, 3, 497 (2008).
- [15] Б.А. Струков, А.П. Леванюк. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. Наука, М. (1983). 240 с.
- [16] D. Bayot, M. Devillers, D. Peeters. *Eur. J. Inorg. Chem.* **20**, 4118 (2005).
- [17] В.Д. Фокина, И.Н. Флеров, М.С. Молокеев, Е.И. Погорельцев, Е.В. Богданов, А.С. Крылов, А.Ф. Бовина, В.Н. Воронов, Н.М. Лапташ. *ФТТ* **50**, 11, 2084 (2008).
- [18] К.С. Александров, И.Н. Флеров. *ФТТ* **21**, 2, 327 (1979).
- [19] И.Н. Флеров, М.В. Горев, К.С. Александров. *ФТТ* **35**, 6, 1657 (1993).