

## Процессы упорядочения структурных элементов, критические и не критические параметры переходов в кристалле $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$

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

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

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

E-mail: msmolokeev@mail.ru, misjul@kakdem.ru

(Поступила в Редакцию 5 мая 2011 г.)

В окончательной редакции 28 июня 2011 г.)

По данным рентгеновского эксперимента от порошкового образца определена структура низкотемпературной триклинной фазы и уточнена структура кубической фазы кристалла  $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$ . Уточнение профильных и структурных параметров проводилось по методике, реализованной в программе DDM. Обсуждение полученных результатов ведется с привлечением теоретико-группового анализа полного конденсата параметров порядка, учитывающего критические и не критические упорядочения атомов и позволяющего интерпретировать полученные экспериментальные данные. Установлено, что преобразование симметрии в кристалле можно схематически представить в виде:  $Fm\bar{3}m(Z=4) \rightarrow P\bar{1}(Z=1) \rightarrow P\bar{1}(Z=6)$ , в процессе которого происходит полное упорядочение полиэдров  $\text{WO}_3\text{F}_3$  и смещение ионов  $\text{NH}_4$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 09002-00062) и гранта Президента РФ для поддержки ведущих научных школ РФ (НШ-4645.2010.2).

### 1. Введение

Основными структурными элементами в соединениях с общей формулой  $\text{A}_2\text{BMO}_x\text{F}_{6-x}$  ( $A, B$ : К, Rb, Cs, М: Ti, Мо, W,  $x = 1, 2, 3$ ) являются нецентросимметричные оксифторидные анионы  $\text{MO}_x\text{F}_{6-x}$ , которые при определенных условиях позволяют создавать полярные структуры с сегнетоэлектрическими свойствами [1]. Однако большинство фторкислородных соединений кристаллизуется в неполярной фазе кубической эльпасолитоподобной структуры с гранецентрированной решеткой (пространственная группа  $Fm\bar{3}m$ ,  $Z = 4$ ) [1,2], что, скорее всего, указывает на фтор-кислородный беспорядок в анионах  $\text{MO}_x\text{F}_{6-x}$ . С понижением температуры большинство оксифторидов испытывает фазовые переходы сегнетоэластической и сегнетоэлектрической природы, связанные с процессами упорядочения и малыми смещениями атомов [1,2]. В работах [3–6] по структурным исследованиям подобных соединений сообщалось о проблемах, возникающих при объяснении особенностей структур как исходной, так и искаженных фаз этих соединений. Настоящее исследование продолжает серию работ, посвященных созданию общей картины структурных преобразований при фазовых переходах в названных кристаллах.

Калориметрические исследования, проведенные в работе [7] на кристалле  $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$ , показали наличие двух структурных фазовых переходов первого рода при температурах  $T_1 = 200.1 \pm 0.1$  и  $T_2 = 198.5 \pm 0.1$  К с суммарным изменением энтропии  $\Delta S_{12} = 18.1 \pm 1.0$  Дж/моль·К  $\approx R \ln(8.8)$ . Рентгendifракционными методами в работе [7] показано,

что при температурах выше  $T_1 = 200.1$  К кристалл  $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$  находится в кубической фазе  $G_0$  (пространственная группа  $Fm\bar{3}m$ ,  $Z = 4$ ), а ниже этой температуры испытывает фазовый переход в псевдотетрагональную ячейку. В работе [8] методом комбинационного рассеяния по изменениям спектров показано, что фазовые переходы в  $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$  связаны с ориентационным упорядочением полиэдра  $\text{WO}_3\text{F}_3$ . Группы  $\text{NH}_4$  играют пассивную роль в процессах фазовых переходов и не испытывают упорядочения.

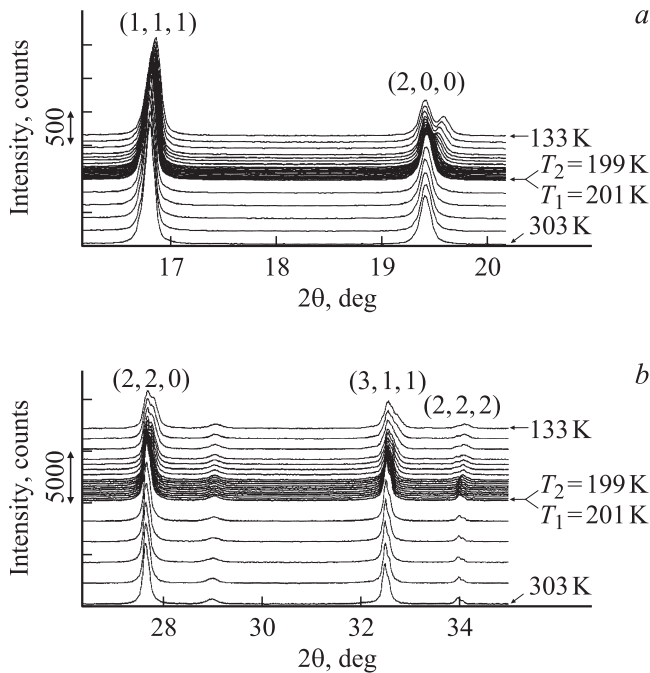
Для подтверждения этих выводов, конкретизации параметров порядка фазовых переходов и для дальнейших теоретических описаний структурных изменений необходимы структуры искаженных низкотемпературных фаз.

Следуя этим задачам, мы провели более тщательные температурные порошковые рентгendifракционные исследования структурных характеристик и их изменений в ходе фазовых переходов в кристалле  $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$ .

### 2. Экспериментальные результаты

Синтез исследуемого соединения  $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$ , подробно описанный в [7], осуществлялся из горячих растворов  $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$  с избытком  $\text{NH}_4\text{F}$  при последующем постепенном добавлении раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$  до  $\text{pH} = 8$ , т. е. появления первых порций белого осадка.

Рентгенограммы от поликристаллического образца  $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$  получены с использованием температурной камеры ТТК450 Anton Paar, установленной на рентгеновском дифрактометре D8-ADVANCE



**Рис. 1.** Фрагменты рентгенограмм  $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$  при разных температурах с рефлексами: *a* —  $(1, 1, 1)$  и  $(2, 0, 0)$ ; *b* —  $(2, 2, 0)$ ,  $(3, 1, 1)$  и  $(2, 2, 2)$ .  $T_1$  и  $T_2$  — температуры фазовых переходов.  $T = 303$  и  $133$  К — температуры, при которых уточнялись структуры исходной и искаженной фаз.

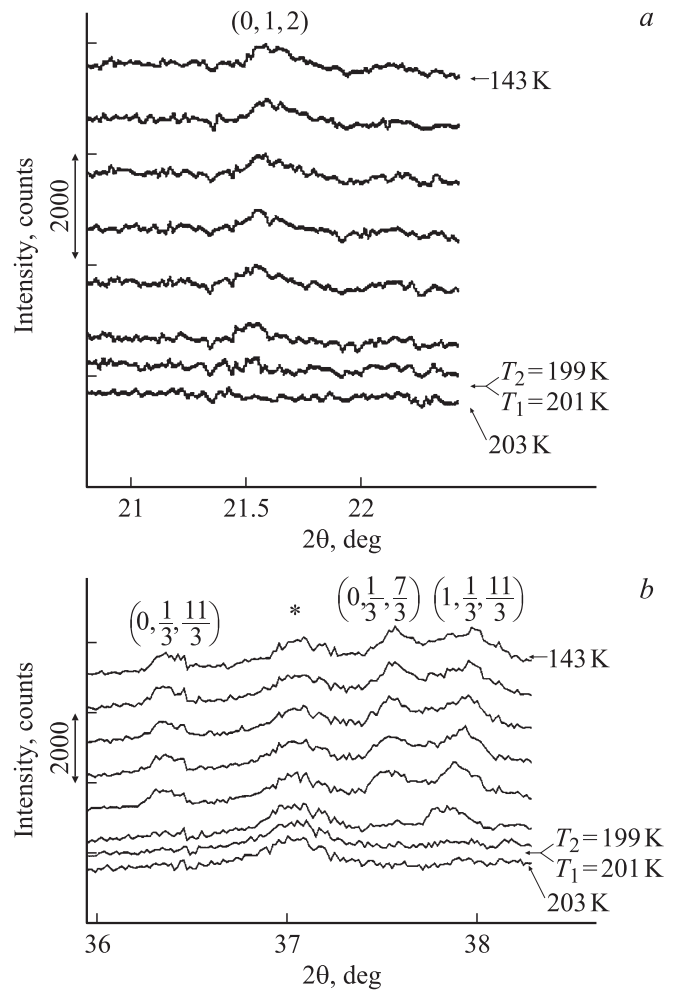
( $\text{Cu-K}\alpha$ -излучение,  $\theta-2\theta$ -сканирование, линейный детектор VANTEC). В качестве хладагента применялся жидкий азот. Шаг сканирования по углу  $2\theta$  равен  $0.016$  deg, экспозиция в каждой точке  $0.3$  секунды. Эксперименты проведены в температурном интервале от  $303$  до  $133$  К с переменным шагом от  $2$  до  $20$  К в зависимости от близости измерения к температуре фазового перехода, что позволило установить закономерности в изменении структурных характеристик кристалла при фазовом переходе. Для более надежного уточнения структур исходной и искаженной фаз в двух температурных точках,  $298$  и  $133$  К, расположенных достаточно далеко от температуры фазового перехода, была увеличена экспозиция до  $3$  секунд на каждом экспериментальном шаге.

Рассматривая расщепления рентгеновских рефлексов исходной кубической фазы при понижении температуры (рис. 1, *a, b*) методом гомологии [9], можно утверждать, что симметрия искаженной фазы либо ромбическая, либо моноклинная, либо триклинная.

Установление изменений трансляционной симметрии при фазовых переходах в  $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$  было затруднено наличием на рентгенограммах небольшого количества слабых пиков от примесей и ото льда. Однако в районах углов  $2\theta \sim 21.6$  deg и  $2\theta \sim 37$  deg при температурах ниже  $199$  К удалось обнаружить сверхструктурные рефлексы  $(0, 1, 2)$ ,  $(0, 1/3, 11/3)$ ,  $(3, 1/3, 7/3)$  и  $(1, 1/3, 11/3)$  (индексы приведены по отношению к параметрам кубической ячейки). Указанные области углов были тщательно

просканированы с увеличенной до  $10$  минут экспозицией при каждой температуре образца, которая изменялась от  $203$  до  $143$  К (рис. 2). Это позволило определить температурное поведение интегральной интенсивности отмеченных рефлексов (рис. 3). Для обработки рентгенограмм и подсчета по ним интегральных интенсивностей рефлексов использовалась программа EVA, являющаяся частью комплекса программ DIFFRAC-PLUS, поставляемых фирмой Bruker.

Линейный рост интегральных интенсивностей сверхструктурных рефлексов с понижением температуры, начиная с  $T_1 = 201$  К, указывает на то, что основным вклад в их интенсивность вносят критические параметры порядка. Появление же рефлексов  $(0, 1/3, 11/3)$ ,  $(0, 1/3, 7/3)$  и  $(1, 1/3, 11/3)$  в искаженной фазе ниже температуры  $201$  К указывает на изменение объема элементарной ячейки кристалла при фазовом переходе. Попытка определения параметров ячейки триклинной фазы  $G_2$  при помощи известной программы ИТО [10] не



**Рис. 2.** Фрагменты рентгенограмм  $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$  при изменении температуры в области сверхструктурных рефлексов: *a* —  $(0, 1, 2)$ ; *b* —  $(0, 1/3, 11/3)$ ,  $(0, 1/3, 7/3)$  и  $(1, 1/3, 11/3)$ . Звездочкой отмечен пик примеси.  $T_1$  и  $T_2$  — температуры фазовых переходов.

Таблица 1. Параметры сбора данных и уточнения структуры

Параметр	$T = 298 \text{ K}$	$T = 133 \text{ K}$
Пространственная группа	$Fm\bar{3}m$	$P\bar{1}$
$a_i, \text{ \AA}$	$a_0, 9.1531(1)$	$(a_0 - b_0)/2, 6.4538(5)$
$b_i, \text{ \AA}$	$b_0, 9.1531(1)$	$c_0, 9.1507(4)$
$c_i, \text{ \AA}$	$c_0, 9.1531(1)$	$-(a_0 + b_0)3/2, 19.2771(7)$
$\alpha, \text{ deg}$	90	90.092(3)
$\beta, \text{ deg}$	90	90.509(3)
$\gamma, \text{ deg}$	90	90.231(5)
$V, \text{ \AA}^3$	766.85(2)	1138.4(1)
$Z$	4	6
$2\theta$ -интервал углов, deg	5–110	5–110
Число рефлексов	40	2850
Число параметров уточнения	9	101
$R_B, \%$	4.8	6.04
$R_{DDM}, \%$	13.12	12.79

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

удалась по ряду причин, анализ которых будет проведен в последующей публикации. В настоящей публикации представлено описание оригинальной программы, которая позволяет по расщеплениям основных рефлексов и сравнению положений сверхструктурных и теоретически рассчитанных рефлексов выбирать параметры искаженных ячеек. В ближайшее время предполагается публикация с подробным описанием этой программы. Написание такой программы не случайно, так как с данной задачей

не смогла справиться программа ИТО [10]. С помощью метода гомологии [9] и оригинальной программы для определения точечной и трансляционной симметрии искаженной фазы при понижении температуры было получено, что только триклинная ячейка с  $V_i/V_0 = 6$  и параметрами  $\mathbf{a}_1 = (\mathbf{a}_0 - \mathbf{b}_0)/2$ ,  $\mathbf{b}_1 = \mathbf{c}_0$ ,  $\mathbf{c}_1 = -(\mathbf{a}_0 + \mathbf{b}_0)3/2$  подходят для описания всего профиля рентгенограммы искаженной фазы, включая расщепления рефлексов (рис. 1,  $a, b$ ) и сверхструктурные отражения.

Модель структуры искаженной фазы находили при помощи традиционного метода функции Паттерсона. Процесс уточнения профильных и структурных параметров проводился программой DDM [11] (табл. 1). Для описания формы пиков выбрана функция Пирсона VII. Температурное поведение параметров приведенной кубической ячейки, полученных в ходе подгонки профилей с использованием программы DDM, представлено на рис. 4,  $a, b$ . Отметим, что объем ячейки при понижении температуры скачком увеличивается приблизительно на 0.05% в точке фазового перехода (рис. 4,  $c$ ), что возможно при переходах первого рода.

В высокотемпературной фазе  $G_0$  при 293 К кристалл  $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$  имеет структуру кубического криолита. В примитивной ячейке находится один ион W, два независимых иона  $\text{NH}_4$ , ионы F и O разупорядочены по позиции  $96k$  с кратностью заселенности позиции  $1/8$ . Тепловой параметр F/O уточнялся изотропно. Такая модель разупорядочения F/O в кубической фазе приводит к минимальному фактору недостоверности и находит подтверждение в структуре искаженной фазы  $G_2$ . Из двух независимых аммонийных ионов один (в позиции  $4b$ ) в кубической фазе разупорядочен как минимум по двум положениям, что не позволило определить координаты его атомов водорода. Другой аммонийный ион (в позиции  $8c$ ) упорядочен уже в кубической фазе, и его атомы были локализованы (табл. 2).

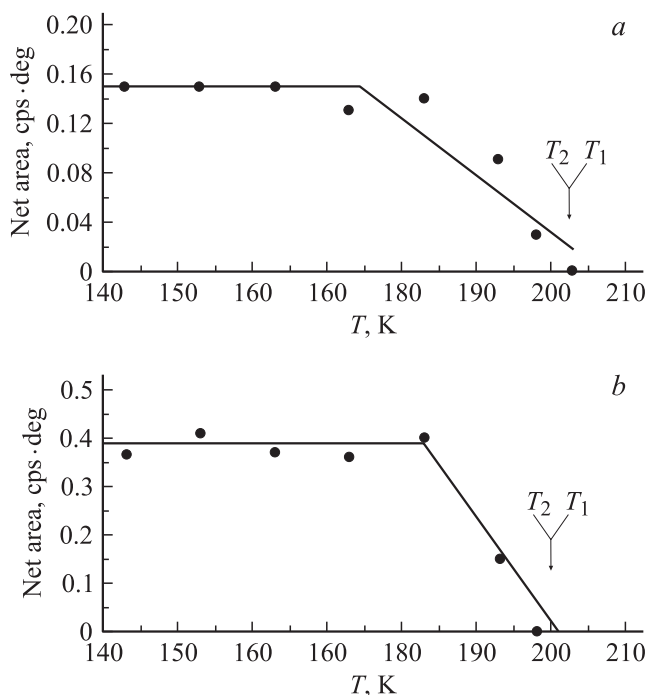
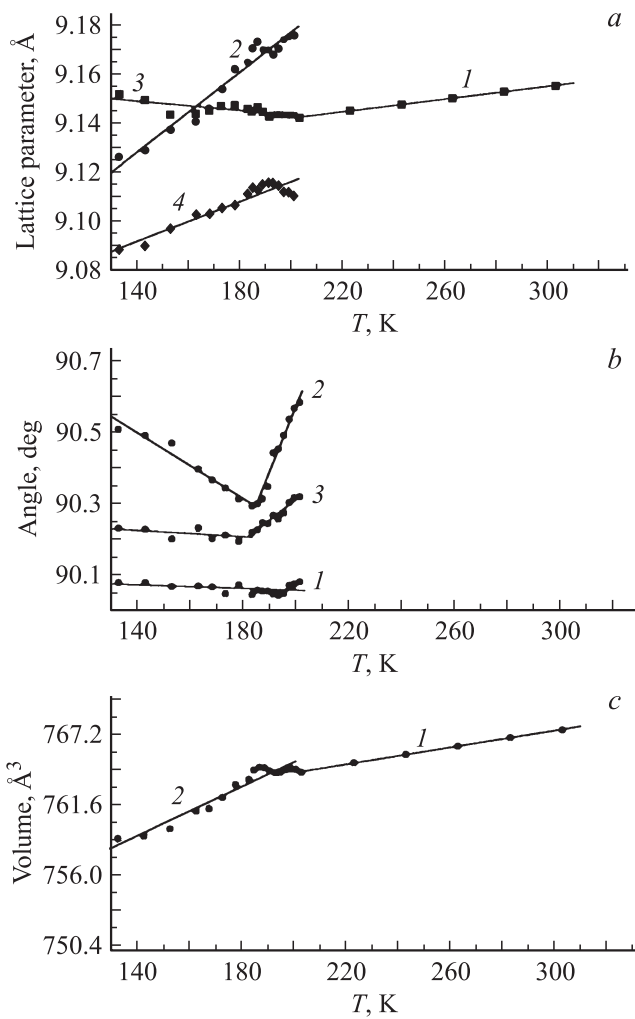


Рис. 3. Температурная зависимость суммарной интегральной интенсивности сверхструктурных рефлексов:  $a$  —  $(0, 1, 2)$ ;  $b$  —  $(0, 1/3, 11/3)$ ,  $(3, 1/3, 7/3)$  и  $(1, 1/3, 11/3)$ .



**Рис. 4.** Температурное поведение: *a* — параметров ячейки кубической фазы  $G_0$  ( $1 - a_0$ ), триклинной фазы  $G_2$  ( $2 - a_1/\sqrt{2}$ ,  $3 - b_1$ ;  $4 - 3c_1/\sqrt{2}$ ); *b* — углов ячейки триклинной фазы  $G_2$  ( $1 - \alpha_1$ ,  $2 - \beta_1$ ,  $3 - \gamma_1$ ); *c* — объема ячейки ( $1 -$  кубической фазы  $G_0$ ,  $2 -$  триклинной фазы  $G_2$  соединения  $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$ ).

**Таблица 2.** Координаты атомов, изотропные тепловые параметры ( $B_{iso}$ ) и заселенности позиций ( $p$ ) структуры  $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$

Атом	$p$	$X$	$Y$	$Z$	$B_{iso}, \text{Å}^2$
1	2	3	4	5	6
$T = 298 \text{ K}, Fm\bar{3}m$					
W	1.0	0	0	0	3.02(3)
N1	1.0	1/4	1/4	1/4	5.5(3)
H1	1.0	0.19	0.19	0.19	4
N2	1.0	1/2	1/2	1/2	5.1(4)
O	1/8	0.1965(6)	0.0444(4)	0.0444(4)	2.6(2)
F	1/8	0.1965(6)	0.0444(4)	0.0444(4)	2.6(2)
$T = 133 \text{ K}, P\bar{1}$					
W1	1.0	0.742(4)	0.246(3)	0.748(1)	3.26(4)
F11	1.0	0.54(2)	0.68(2)	0.294(7)	2.0
F12	1.0	0.10(2)	0.77(1)	0.339(9)	2.0
F13	1.0	0.37(2)	0.97(2)	0.258(9)	2.0

**Таблица 2 (продолжение).**

1	2	3	4	5	6
O14	1.0	0.44(2)	0.81(2)	0.18(1)	2.0
O15	1.0	-0.01(2)	0.78(2)	0.208(9)	2.0
O16	1.0	0.20(2)	0.62(1)	0.204(7)	2.0
W2	1.0	0.739(5)	0.240(3)	0.085(1)	1.8(5)
F21	1.0	0.18(2)	0.56(2)	0.924(9)	2.0
F22	1.0	0.40(2)	0.75(2)	0.826(7)	2.0
F23	1.0	0.99(3)	0.76(2)	0.872(8)	2.0
O24	1.0	0.51(2)	0.80(2)	0.959(9)	2.0
O25	1.0	0.10(3)	0.79(2)	0.00(1)	2.0
O26	1.0	0.30(3)	0.97(2)	0.903(9)	2.0
W3	1.0	0.758(2)	0.258(2)	0.4147(9)	1.0(4)
F31	1.0	0.07(2)	0.24(1)	0.466(7)	2.0
F32	1.0	0.60(2)	0.26(1)	0.506(9)	2.0
F33	1.0	0.86(2)	0.46(2)	0.421(9)	2.0
O34	1.0	0.48(3)	0.23(2)	0.38(1)	2.0
O35	1.0	0.67(3)	0.06(2)	0.44(1)	2.0
O36	1.0	0.95(2)	0.23(2)	0.35(1)	2.0
N11	1.0	0.82(2)	0.65(1)	0.075(8)	2.0
N12	1.0	0.73(3)	0.76(2)	0.40(1)	2.0
N13	1.0	0.74(3)	0.74(3)	0.74(1)	2.0
N21	1.0	0.75(3)	0.01(2)	0.92(1)	2.0
H11	1.0	0.75(3)	0.07(2)	0.88(1)	2.0
H12	1.0	0.75(3)	0.07(2)	0.95(1)	2.0
H13	1.0	0.64(3)	0.96(2)	0.92(1)	2.0
H14	1.0	0.86(3)	0.96(2)	0.92(1)	2.0
N22	1.0	0.78(2)	0.02(2)	0.276(9)	2.0
H21	1.0	0.78(2)	0.08(2)	0.240(9)	2.0
H22	1.0	0.78(2)	0.08(2)	0.312(9)	2.0
H23	1.0	0.67(2)	0.97(2)	0.276(9)	2.0
H24	1.0	0.89(2)	0.97(2)	0.276(9)	2.0
N23	1.0	0.70(2)	-0.03(2)	0.567(8)	2.0
H31	1.0	0.70(2)	0.03(2)	0.530(8)	2.0
H32	1.0	0.70(2)	0.03(2)	0.602(8)	2.0
H33	1.0	0.59(2)	0.92(2)	0.567(8)	2.0
H34	1.0	0.80(2)	0.92(2)	0.566(8)	2.0
N24	1.0	0.26(2)	0.44(2)	0.091(9)	2.0
H41	1.0	0.26(2)	0.50(2)	0.054(9)	2.0
H42	1.0	0.26(2)	0.50(2)	0.126(9)	2.0
H43	1.0	0.15(2)	0.39(2)	0.090(9)	2.0
H44	1.0	0.37(2)	0.39(2)	0.090(9)	2.0
N25	1.0	0.25(3)	0.51(2)	0.41(1)	2.0
H51	1.0	0.25(3)	0.56(2)	0.38(1)	2.0
H52	1.0	0.25(3)	0.56(2)	0.45(1)	2.0
H53	1.0	0.14(3)	0.46(2)	0.41(1)	2.0
H54	1.0	0.36(3)	0.46(2)	0.41(1)	2.0
N26	1.0	0.12(2)	0.51(2)	0.727(2)	2.0
H61	1.0	0.12(2)	0.57(2)	0.691(7)	2.0
H62	1.0	0.12(2)	0.57(2)	0.763(7)	2.0
H63	1.0	0.02(2)	0.46(2)	0.727(7)	2.0
H64	1.0	0.23(2)	0.46(2)	0.727(7)	2.0

Определить структуру промежуточной фазы  $G_1$  не удалось из-за узкого температурного интервала ее существования ( $T_2 - T_1 \approx 2 \text{ K}$ ) и влияния переходных эффектов в этой области.

Поиск модели структуры другой более низкотемпературной триклинной фазы  $G_2$  при 133 K проводил-

ся аналогично поиску структуры кубической фазы  $G_0$  при 298 К. В примитивной ячейке триклинной фазы  $G_2$   $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$  находятся три иона W и девять независимых ионов  $\text{NH}_4$ . В фазе  $G_2$  также не удалось локализовать атомы водорода аммонийных групп, разупорядоченных в фазе  $G_0$ . Поэтому можно утверждать, что этот ион аммония остается разупорядоченным и в

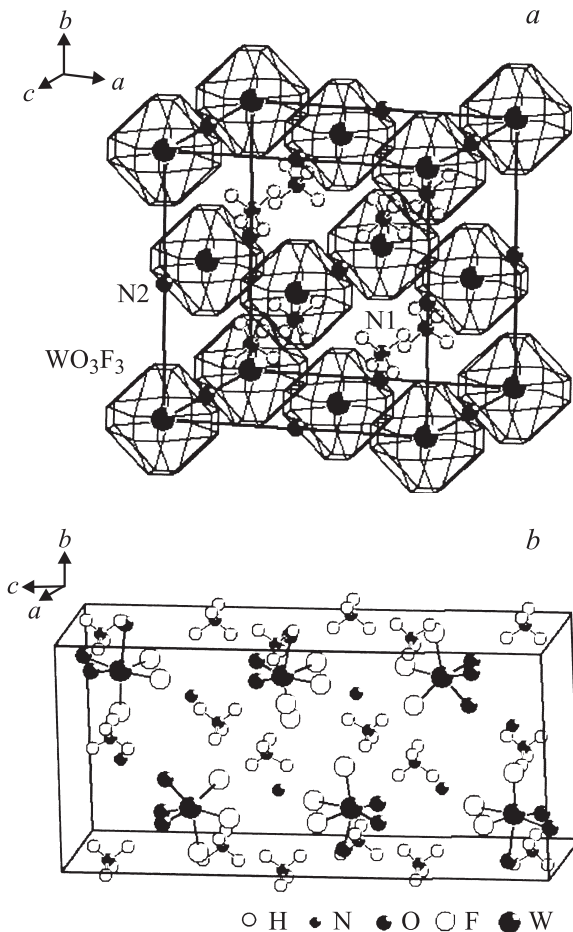


Рис. 5. Структуры фаз  $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$ :  $a$  — кубической  $G_0$  при  $T = 298$ ;  $b$  — триклинной  $G_2$  при  $T = 133$ .

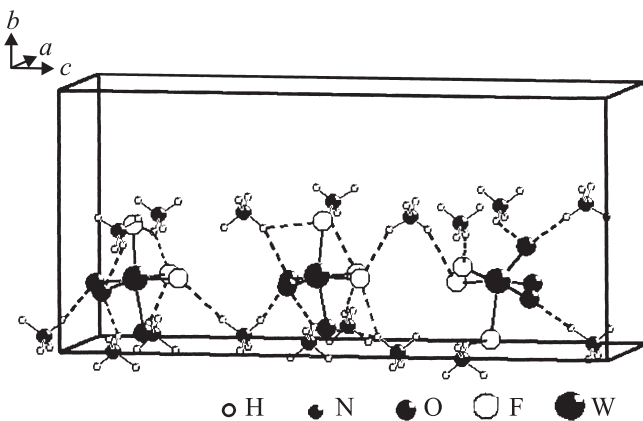


Рис. 6. Система водородных связей  $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$  в триклинной фазе  $G_2$ .

Таблица 3. Длины связей W–F и W–O в структуре  $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$  при 133 К

Связь	Длина, Å	Связь	Длина, Å	Связь	Длина, Å
W1–F11	2.1(1)	W2–F21	1.9(1)	W3–F31	2.2(1)
W1–F12	2.0(2)	W2–F22	2.0(1)	W3–F32	2.0(2)
W1–F13	2.1(2)	W2–F23	2.0(1)	W3–F33	1.9(2)
W1–O14	1.9(2)	W2–O24	1.8(1)	W3–O34	1.9(2)
W1–O15	1.9(2)	W2–O25	1.9(2)	W3–O35	1.9(2)
W1–O16	1.6(1)	W2–O26	1.9(2)	W3–O36	1.8(2)

Примечание. При температуре 298 К в кубической фазе длины связей W–F и W–O равны 1.888(5) Å.

триклинной фазе  $G_2$ . Определены также положения атомов водорода других аммонийных групп, упорядоченных уже в кубической фазе (табл. 2).

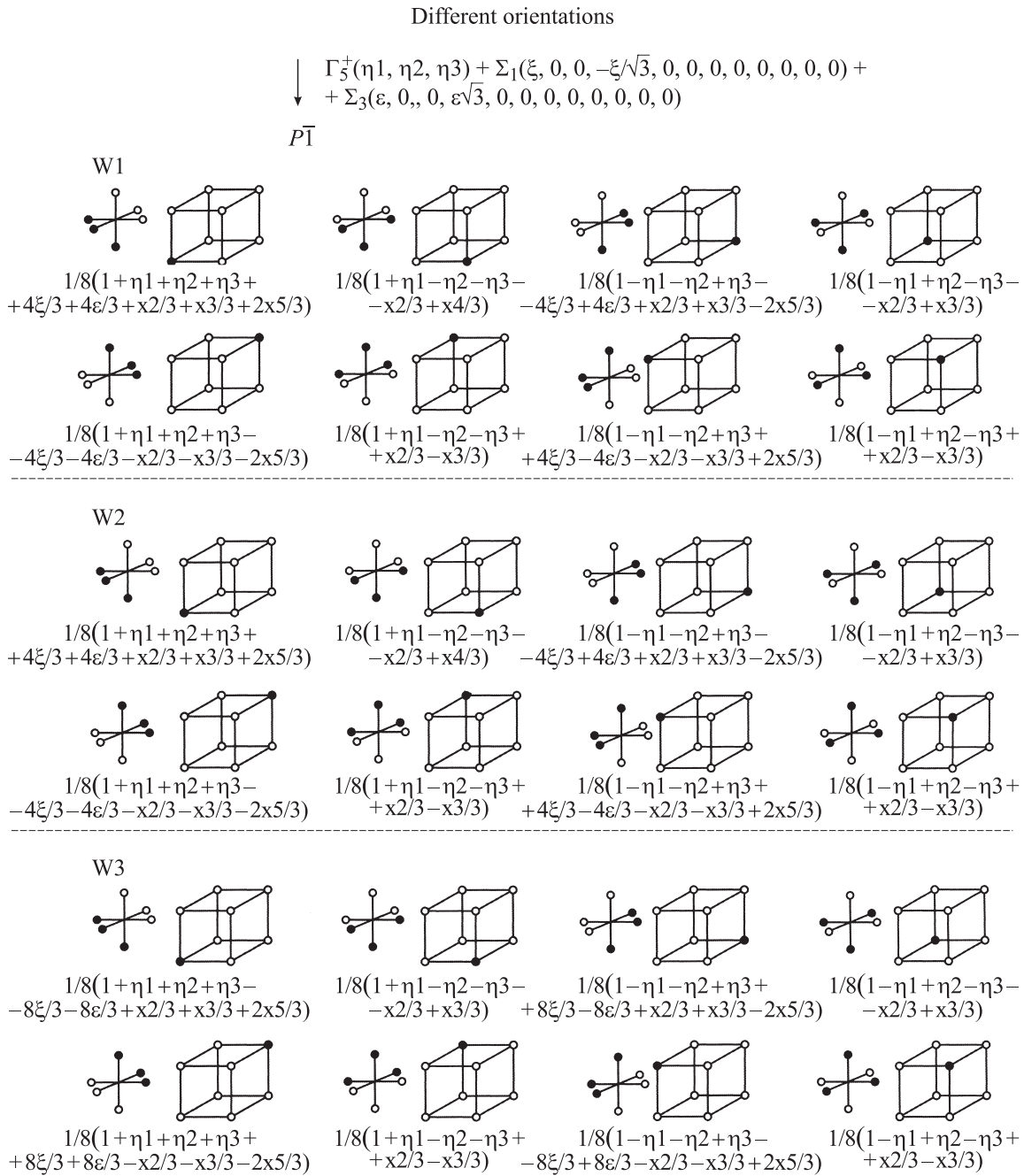
Уточнение представленных моделей структур кубической и триклинной фаз проходило стабильно и дало низкие факторы недостоверности. Результаты уточнения представлены в табл. 1, 2, основные длины связей — в табл. 3. Структуры обеих фаз  $G_0$  и  $G_2$   $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$  изображены на рис. 5.

Все ионы  $\text{WO}_3\text{F}_3$  в фазе  $G_2$  образуют водородные связи с ионами аммония (рис. 6). Благодаря этому, образуется трехмерный каркас, так что каждый полиэдр  $\text{WO}_3\text{F}_3$  связан с соседними через ионы аммония водородными связями.

### 3. Обсуждение результатов

Рассмотрение экспериментальных данных проведем по реализованной в предыдущих публикациях [3,6] схеме, которая использует работы по теоретико-групповому анализу структурных фазовых переходов в кристаллах с пространственной группой  $Fm\bar{3}m$  [12] и комплексов программ ISOTROPY [13] и ISODISPLACE [14].

На первом этапе определяются параметры порядка и представления группы  $Fm\bar{3}m$ , вовлеченные в фазовые переходы. Для этого анализируются перестановочное и механическое представления [15] структуры кристалла  $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$ . Такой анализ проведен при помощи программы ISODISPLACE [14]. Итак, по известным структурам фаз кубической  $G_0$  и триклинной  $G_2$  проведено разложение упорядочений и смещений атомов кристалла  $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$ , преобразующихся по неприводимым представлениям пространственной группы  $Fm\bar{3}m$ . Согласно такому анализу наибольшие вклады в искажение структуры дали следующие три представления:  $\Gamma_5^+$  (1–7) с параметром порядка  $(\eta_1, \eta_2, \eta_3)$ ,  $\Sigma_1$  (4–1) с параметром порядка  $(\xi, 0, 0, -\xi/\sqrt{3}, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0)$  и  $\Sigma_3$  (4–3) с параметром порядка  $(\varepsilon, 0, 0, \varepsilon\sqrt{3}, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0)$ . Обозначения в скобках, касающиеся неприводимых представлений и точек зоны Бриллюэна, приводятся в соответствии со справочником [16]. Появление перечислен-



**Рис. 7.** Модель упорядочения полиэдра  $\text{WO}_3\text{F}_3$  в  $C_{3v}$ -конфигурации. Число под конкретной ориентацией полиэдра показывает вероятность ее существования, где  $\eta_1, \eta_2, \eta_3$  — компоненты критического параметра порядка, преобразующегося по представлению  $\Gamma_5^+$ ,  $\xi$  — компонента критического параметра порядка, преобразующегося по представлению  $\Sigma_1$ ,  $\varepsilon$  — компонента критического параметра порядка, преобразующегося по представлению  $\Sigma_3$ ,  $x_2, x_3, x_5$  — компоненты некритических параметров порядка, преобразующихся по представлениям  $X_2^-, X_3^-, X_5^-$  соответственно.

ных параметров порядка в триклинной фазе  $G_2$  приводит к упорядочению  $\text{WO}_3\text{F}_3$  и смещению атомов структуры  $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$ .

Таким образом, изменение точечной и трансляционной симметрии, на которые указывают положение сверхструктурных рефлексов фазы  $G_2$ , можно описать взаимодействием трех феноменологических параметров

порядка. При этом один из них преобразуется по неприводимому представлению группы  $Fm\bar{3}m$  с волновым вектором  $\Gamma$  центра зоны Бриллюэна (волновой вектор  $\mathbf{k}_{11} = (0, 0, 0)$ ), а другие два — по представлению с волновым вектором  $\Sigma$  точки внутри зоны Бриллюэна (волновой вектор  $\mathbf{k}_4 = (1/3, 1/3, 0)$ ). Такие параметры порядка, которые задают симметрию искаженной фазы,

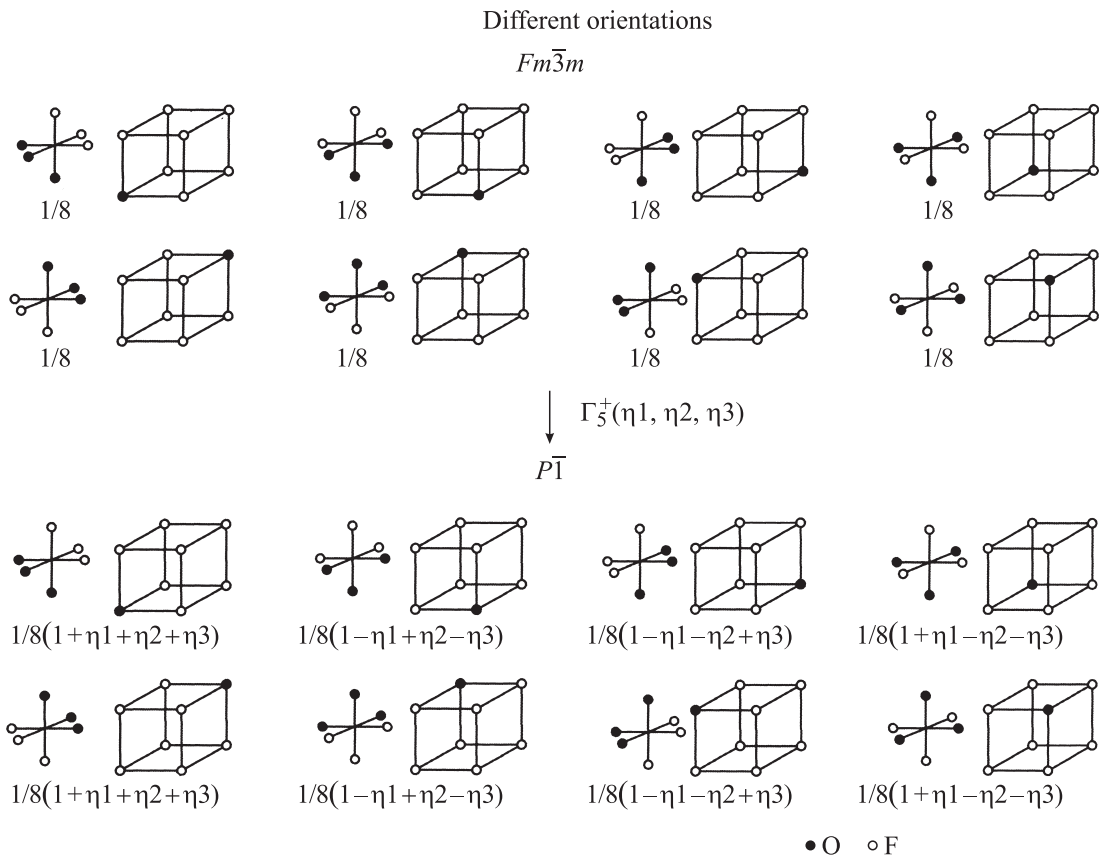


Рис. 7 (продолжение).

Таблица 4. Симметрии фаз  $(NH_4)_3WO_3F_3$ , соотношения между феноменологическими параметрами порядка и энтропии переходов

Характеристика	$T > 201$ K	$201 > T > 199$ K	$T < 199$ K
Критические представления и параметры порядка	—	$\Gamma_5^+ (11-7)$ $(\eta_1, \eta_2, \eta_3)$	$\Gamma_5^+ (11-7)$ $(\eta_1, \eta_2, \eta_3)$ + $\Sigma_1 (4-1)$ $(\xi, 0, 0, -\xi/\sqrt{3}, 0,$ $0, 0, 0, 0, 0, 0, 0)$ + $\Sigma_3 (4-3)$ $(\varepsilon, 0, 0, \varepsilon\sqrt{3}, 0, 0,$ $0, 0, 0, 0, 0, 0, 0)$
Пространственная группа	$Fm\bar{3}m$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
$a_i$	$a_0$	$(b_0 + c_0)/2$	$(a_0 - b_0)/2$
$b_i$	$b_0$	$(a_0 + c_0)/2$	$c_0$
$c_i$	$c_0$	$(a_0 + b_0)/2$	$-(a_0 + b_0)3/2$
$Z_i$	4	1	6
Экспериментальные энтропии	—	$R \ln 4$	$R \ln 2$
Расчетные энтропии	—	$R \ln 8.8$	$R \ln 8.8$

назовем согласно [17] критическими. Структурные искажения, смещения атомов и их упорядочения, связанные с критическим параметром порядка, также называются критическими.

Для дальнейшего рассмотрения механизма фазовых переходов будем моделировать упорядочение октаэдра  $WO_3F_3$ , симметрия которого согласно данным работ [8,18] является  $3mm(C_{3v})$ . Для этого поступим так же, как и в работах [3,6]. В упомянутых работах такой полиэдр был представлен в виде вектора, начало которого лежит в геометрическом центре треугольника, образованного атомами O, а конец вектора в центре треугольника, образованного атомами F. В кубической ячейке октаэдр  $WO_3F_3$  ориентирован так, что данный вектор имеет координаты  $(x, x, x)$ , т.е. находится в положении  $32f$  кубической гранецентрированной ячейки. Заменяв октаэдр вектором, легко получить число различных ориентаций  $WO_3F_3$  в кубической фазе. Так как позиция  $(x, x, x)$  в кубической фазе имеет кратность 32, то число ориентаций  $WO_3F_3$  в конкретном узле равно  $N_0 = 32/Z = 8$ , где  $Z = 4$  — число формульных единиц в кубической гранецентрированной ячейке. Итак, в кубической фазе существует 8 различно ориентированных октаэдров  $WO_3F_3$  или векторов, заменяющих группу  $WO_3F_3$  (рис. 7).

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

Опираясь имеющимися экспериментальными данными [7], попробуем установить порядок появления параметров порядка в ходе фазовых переходов. Ранее было упомянуто, что калориметрические исследования, проведенные в работе [7] на кристалле  $(NH_4)_3WO_3F_3$ , показали наличие двух структурных фазовых переходов первого рода при температурах  $T_1 = 200.1 \pm 0.1$  и  $T_2 = 198.5 \pm 0.1$  К с суммарным изменением энтропии  $\Delta S_{12} = 18.1 \pm 1.0$  J/mol · К  $\approx R \ln(8.8)$ . При этом, судя по виду кривой, отражающей температурное поведение теплоемкости [7], первый фазовый переход при  $T_1$  дает наибольший вклад в энтропию перехода. Рассматривая упорядочение иона  $WO_3F_3$ , связанного с параметром порядка только представления  $\Gamma_5^+$  (рис. 7,8), легко получить, что энтропия такого фазового перехода равна  $R \ln 4$ . Тогда на энтропию перехода, связанного с упорядочением иона  $WO_3F_3$  с привлечением других критических параметров порядка  $\Sigma_1$  и  $\Sigma_3$ , будет приходиться  $R \ln 8.8 - R \ln 4 = R \ln 2.2$ , т.е. почти в 2 раза меньше  $R \ln 4$ . Итак, при понижении температуры первый фазовый переход связан с появлением параметра порядка, который преобразуется по  $\Gamma_5^+$ . При следующем переходе реализуются другие два параметра порядка, связанные

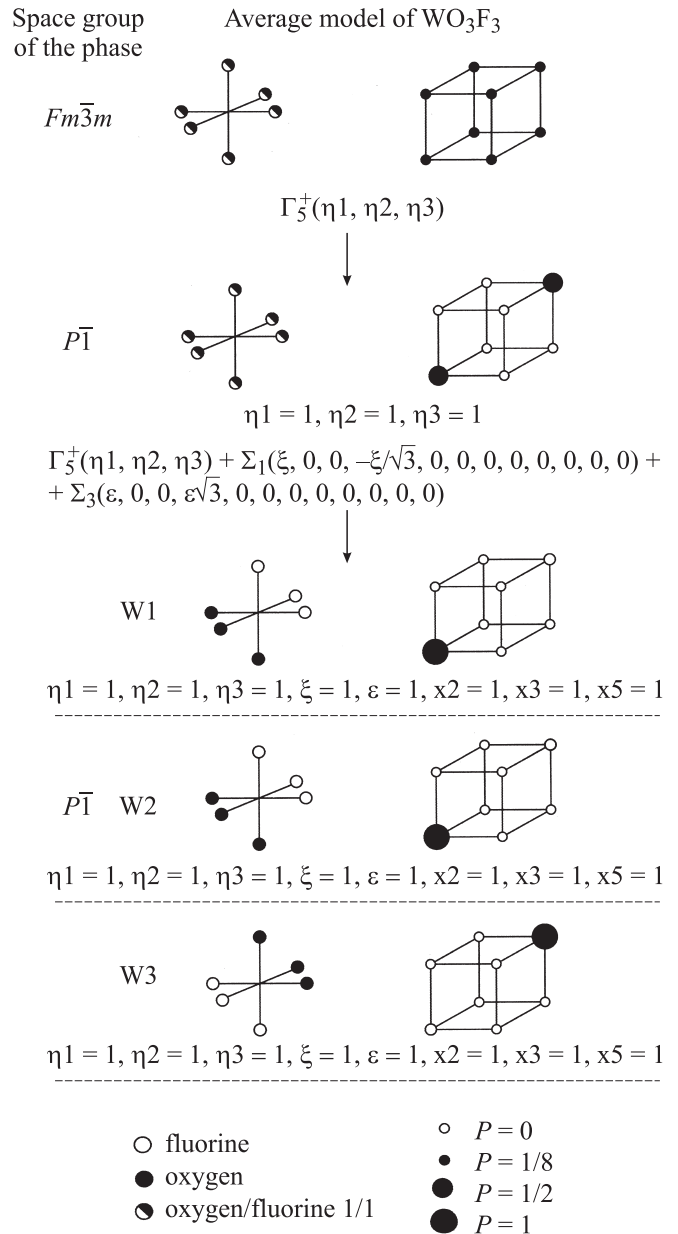


Рис. 8. Модель и вид полиэдра  $WO_3F_3$  после усреднения по всем ориентациям при максимальных значениях критических и некритических параметров.

с представлениями  $\Sigma_1$  и  $\Sigma_3$ . Исходя из приведенных выше рассуждений, можно получить симметрию промежуточной фазы  $G_1$ . В табл. 4 приведены соотношения между компонентами феноменологического параметра порядка, сведения о симметрии фаз  $(NH_4)_3WO_3F_3$  и соотношения между основными трансляциями ячеек исходной кубической и искаженных фаз.

Продолжая рассмотрение процессов упорядочения полиэдра  $WO_3F_3$  в следующем фазовом переходе при появлении параметров порядка  $(\xi, 0, 0, -\xi/\sqrt{3}, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0)$  представления  $\Sigma_1$  и  $(\varepsilon, 0, 0, \varepsilon\sqrt{3}, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0)$  представления  $\Sigma_3$ ,



**Таблица 5.** Смещения атомов W и N в фазе  $G_2$  по отношению к их позициям в кубической ячейке

Атом	$\Delta x, \text{Å}$	$\Delta y, \text{Å}$	$\Delta z, \text{Å}$	$\Delta r, \text{Å}$
W1	0.005	0.040	0.062	0.073
W2	0.068	0.089	0.037	0.116
W3	0.066	0.075	0.014	0.100
N11	0.391	1.035	0.126	1.114
N12	0.104	0.149	0.225	0.290
N13	0.072	0.046	0.171	0.191
N21	0.080	0.133	0.045	0.154
N22	0.243	0.199	0.534	0.619
N23	0.024	0.248	0.516	0.573
N24	0.070	0.521	0.058	0.529
N25	0.054	0.069	0.087	0.123
N26	0.224	0.128	0.743	0.787

получим картину, приведенную на рис. 7 и 8, из которой видно, что перечисленные критические параметры не дают полного упорядочения полиэдра  $WO_3F_3$  в триклинной фазе. Однако структура этой фазы свидетельствует, что все полиэдры  $WO_3F_3$  полностью упорядочены.

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

Некритические искажения носят вторичный характер и незначительны вблизи точек фазового перехода. Симметричный анализ указывает только на наличие и вид не критических параметров порядка. Численные же значения, как критических, так и не критических искажений и параметров порядка, участвующих в полном конденсате, определяются из экспериментальных, прежде всего структурных, данных.

В процессе упорядочения полиэдра  $WO_3F_3$  наряду с критическими параметрами порядка (представления  $\Gamma_5^+$  (11–7),  $\Sigma_1$  (4–1) и  $\Sigma_3$  (4–3)) участвуют и вносят дополнительный вклад не критические параметры порядка (представления:  $\Sigma_2$ ,  $\Sigma_4$ ,  $X_2^-$ ,  $X_3^-$ ,  $X_5^-$ ). При этом наиболее заметный вклад дают не критические параметры (представления  $X_2^-$ ,  $X_3^-$ ,  $X_5^-$ ), действие которых приводит к полному упорядочению  $WO_3F_3$  (рис. 7, 8), соответствующему экспериментально полученному. Отметим, суммарная энтропия от упорядочения этого структурного элемента равна  $R \ln 8$ .

Проследить судьбу разупорядоченных в кубической фазе ионов аммония в ходе фазовых переходов не удалось из-за отсутствия информации о координатах водорода в искаженной фазе. Однако из того, что энтропия

полного упорядочения  $WO_3F_3$  равна  $R \ln 8$ , т.е. близка к экспериментально измеренной величине  $R \ln 8.8$ , можно утверждать, что ионы аммония не упорядочиваются в ходе последовательных фазовых превращений. На это также указывают данные спектроскопии в работе [8].

Процесс упорядочения сопровождается смещением атомов W, N1 и N2 по отношению к их позициям в кубической ячейке (табл. 5). Позиция атома W расщепляется на 3 позиции W1, W2 и W3, смещения которых происходят в основном вдоль кубических осей **b** и **c**, управляемых параметрами, преобразующимися по представлениям  $\Sigma_3$ , и  $\Sigma_1$  соответственно. Остальные смещения этих атомов малы по сравнению с указанными и происходят под действием не критических представлений  $\Sigma_2$ ,  $X_3^-$  и  $X_5^-$ . Позиция атома N1 расщепляется на 3 позиции (N11, N12 и N13), смещения которых происходят в основном вдоль кубических осей **b** и **c**, управляемых параметрами, преобразующимися по  $\Sigma_3$ , и  $\Sigma_1$  соответственно. Остальные смещения этих же атомов малы по сравнению с указанными и происходят под действием не критических представлений  $\Sigma_2$  и  $X_5^-$ . Позиция атома N2 расщепляется на 6 позиций (N21, N22, N23, N24, N25 и N26), смещения которых происходят в основном вдоль кубических осей **b** и **c**, управляемых параметрами, преобразующимися по  $\Sigma_3$ , и  $\Sigma_1$  соответственно. Также значителен вклад в смещения от критического представления  $\Gamma_5^+$ . Дополнительные смещения дают не критические представления  $\Sigma_2$ ,  $\Sigma_4$ ,  $X_2^-$ ,  $X_5^-$ .

#### 4. Заключение

Методом рентгеновской порошковой дифракции с привлечением методик симметричного анализа полного конденсата параметров порядка были определены структурные изменения в кристалле  $(NH_4)_3WO_3F_3$ , которые схематически можно представить в виде

$$Fm\bar{3}m \xrightarrow{\Gamma_5^+(\eta^1, \eta^2, \eta^3)} P\bar{1} \rightarrow$$

$$\xrightarrow{\Gamma_5^+(\eta^1, \eta^2, \eta^3)\Sigma_1(\xi, 0, 0, -\xi/\sqrt{3}, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0) + \Sigma_3(\epsilon, 0, 0, \epsilon\sqrt{3}, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0)} P\bar{1},$$

где над стрелками приведены обозначения критических представлений и параметров порядка, приводящих к такой последовательности симметрий и преобразующихся по указанным представлениям.

Ведущим критическим изменением при первом фазовом переходе в структуре является упорядочение полиэдра  $WO_3F_3$  и смещение атома N2, связанного с критическим параметром  $(\eta^1, \eta^2, \eta^3)$  представления 11–7 ( $\Gamma_5^+$ ). При этом энтропия перехода равна  $R \ln 4$ . Ведущим критическим изменением при втором фазовом переходе в структуре является дальнейшее упорядочивание полиэдра  $WO_3F_3$  и смещение атомов N1 и N2 вдоль бывших кубических осей **b** и **c**, связанных с критическими параметрами  $(\xi, 0, 0, -\xi/\sqrt{3}, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0)$  представления

$\Sigma_1$  и  $(\varepsilon, 0, 0, \varepsilon\sqrt{3}, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0)$  представления  $\Sigma_3$ . Симметричный анализ структур фаз  $G_0$  и  $G_2$  показал, что полного упорядочения  $\text{WO}_3\text{F}_3$  можно достигнуть только совместным взаимодействием критических параметров представлений  $\Gamma_5^+$ ,  $\Sigma_1$ ,  $\Sigma_3$  и некритических  $X_2^-$ ,  $X_3^-$ ,  $X_5^-$ . При этом суммарная энтропия переходов равна  $R \ln 8$  и близка к экспериментально наблюдаемой  $R \ln 8.8$ . В ходе фазовых переходов упорядочение иона аммония не происходит.

## Список литературы

- [1] I.N. Flerov, M.V. Gorev, K.S. Aleksandrov, A. Tressaud, J. Grannec, M. Couzi. *Materials Science & Engineering. R* **24**, 3, 81 (1998).
- [2] J. Ravez, G. Peraudeau, H. Arend, S.C. Abrahams, P. Hagenmuller. *Ferroelectrics*. **26**, 767 (1980).
- [3] М.С. Молокеев, С.В. Мисюль, В.Д. Фокина, А.Г. Кочарова, К.С. Александров. *ФТТ* **53**, 4, 778 (2011).
- [4] К.С. Александров, С.В. Мисюль, М.С. Молокеев, В.Н. Воронов. *ФТТ* **51**, 12, 2359 (2009).
- [5] A.A. Udovenko, N.M. Laptash, L.C. Maslennikova. *J. Fluor. Chem.* **124**, 5, (2003).
- [6] М.С. Молокеев, С.В. Мисюль. *ФТТ* **53**, 8, 1589 (2011).
- [7] И.Н. Флеров, М.В. Горев, В.Д. Фокина, А.Ф. Бовина, Н.М. Лапгаш. *ФТТ* **46**, 5, 888 (2004).
- [8] А.Н. Втюрин, А.С. Крылов, Ю.В. Герасимова, В.Д. Фокина, Н.М. Лапгаш, Е.И. Войт. *ФТТ*. **48**, 6, 1004 (2006).
- [9] В.И. Михеев. Рентгенометрический определитель минералов. Геология и охрана недр, М. (1957). 867 с.
- [10] J.W. Visser. *J. Appl. Cryst.* **2**, 89 (1969).
- [11] L.A. Solovyov. *J. Appl. Cryst.* **37**, 743 (2004).
- [12] K.S. Aleksandrov, S.V. Misyul and E.E. Baturinets. *Ferroelectrics* **354**, 60 (2007).
- [13] H.T. Stokes, D.M. Hatch and V.J. Campbell. ISOTROPY (2007) [stokes.bue.edu/isotropy.html](http://stokes.bue.edu/isotropy.html).
- [14] V.J. Campbell, H.T. Stokes, D.E. Tanner, D.M. Hatch. *J. Appl. Cryst.* **39**, 607 (2006).
- [15] Ю.А. Изюмов, В.Н. Сыромятников. Фазовые переходы и симметрия кристаллов. Наука, М. (1984) 248 с.
- [16] О.В. Ковалёв. Неприводимые и индуцированные представления и копредставления Федоровских групп. Наука, М. (1986). 368 с.
- [17] В.П. Сахненко, В.М. Таланов, Г.М. Чечин. Физика металлов и металловедение **62**, 5, 847 (1986).
- [18] Е.И. Войт, А.В. Войт, А.А. Машковский, Н.М. Лапгаш, В.Я. Кавун. *Журн. структур. химии* **47**, 661 (2006).