

ФОКИНА Валентина Дмитриевна

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ ВО ФТОРИДАХ И ОКСИФТОРИДАХ
СО СТРУКТУРОЙ ЭЛЬПАСОЛИТА

Специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Красноярск 2005

Работа выполнена в Институте физики им. Л.В. Киренского Сибирского Отделения Российской Академии Наук.

Научный руководитель
доктор физико-математических наук

И.Н. Флёров

Официальные оппоненты

доктор физико-математических наук, профессор

Б.А. Струков

кандидат физико-математических наук

А.А. Суховский

Ведущая организация

НИИ физики Ростовского
Государственного университета

Защита состоится “ _____ ” _____ 20__ года в __ часов в конференц-зале Института физики им Л.В. Киренского на заседании Диссертационного Совета Д. 003.055.02 Института физики им Л.В. Киренского СО РАН по адресу: 660036, Красноярск, Академгородок, Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института физики им. Л.В. Киренского СО РАН.

Автореферат разослан “ ____ ” _____ 20__ г.

Ученый секретарь
Диссертационного совета Д 003.055.02

д.ф.-м.н. С.С. Аплеснин

Общая характеристика работы

Актуальность работы

Проблема выяснения взаимосвязи определенных кристаллических структур и соответствующих им физических свойств является междисциплинарной и остается актуальной и в настоящее время в физике конденсированного состояния, химии твердого тела и материаловедении. Это обстоятельство связано, в частности, с поиском новых химических соединений, обладающих ярко выраженными эффектами различной физической природы, которые могут представлять интерес для развития фундаментальных представлений и при поиске новых перспективных материалов. Один из путей решения указанной проблемы неразрывно связан с необходимостью исследования структурных фазовых переходов. Для получения информации об энергетических параметрах структурных превращений неизбежным является использование различных калориметрических методов и исследование фазовых диаграмм температура-давление.

Среди материалов, активно исследуемых и нашедших в последнее время широкое практическое применение, немало сегнетоэлектриков и сегнетоэластиков. Они наиболее многочисленны в структурах с октаэдрическими ионными группами, например, в перовскитоподобных структурах, каркас которых образован связанными вершинами октаэдрами. Как правило, эти структуры химически стабильны и часто могут быть приготовлены в виде монокристаллов, керамик с высокой плотностью и тонких пленок. Кроме того, они обнаруживают физические характеристики (спонтанная поляризация, спонтанная деформация, пьезо- и пироэлектричество, нелинейные оптические свойства и др.), которые в десятки раз больше, чем аналогичные в сегнетоэлектриках и сегнетоэластиках с другим типом структур. Эти обстоятельства способствуют широкому практическому использованию материалов с перовскитоподобными структурами в конденсаторах, микрорефрижераторах, актюаторах и др. До недавнего времени применение находили в основном материалы на основе окисных соединений, благодаря богатому материалу по изучению их физических свойств. Однако в последние два десятилетия значительное внимание уделяется фторидам и оксифторидам, которые, как оказалось, обладают немалыми преимуществами, позволяющими получать перспективные лазерные материалы, керамики с низкими температурами спекания и т.д. К тому же перовскитоподобные оксифториды могут рассматриваться как более экологически чистые соединения, так как в качестве катионов нет необходимости использовать токсичные элементы, например, свинец. Но степень изученности фторидов и оксифторидов на сегодняшний день явно недостаточна.

Среди оксифторидов есть “производные” и “настоящие” соединения. Первые могут образовывать непрерывный ряд твердых растворов при постепенном замещении кислорода на фтор, например – $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Li}_x)\text{O}_{3-3x}\text{F}_{3x}$. К

соединения второго типа относятся фазы, характеризующиеся относительно высоким соотношением F/O ($A_3WO_3F_3$, A_3TiOF_5 и др).

Присутствие в структуре фтора приводит к более высокой оптической прозрачности кристаллов, что позволяет использовать оксифториды в виде оптических окон, в оптической памяти, в качестве электрооптических модуляторов. Высокая стабильность диэлектрической проницаемости и низкие диэлектрические потери в оксифторидах делают возможным изготовление на их основе недорогих мультислойных миниконденсаторов.

Сегнетоэлектричество и сегнетоэластичность часто связаны между собой, и далеко не всегда удается найти однозначный ответ, что из них является первопричиной при одновременном возникновении в результате фазового перехода. Температуры фазовых переходов зависят от состава соединения и от вида химических связей в кристалле. Понижение температуры устойчивости исходной фазы посредством замещения атомарных катионов на молекулярный ион аммония может сделать возможным реализацию параэлектрической-параэластической фазы в интервале температур обычных практических применений материалов – 250 – 350 К. Поэтому при исследовании условий стабильности тех или иных кристаллических фаз необходимо учитывать несколько факторов: размер и конфигурацию катионов, а также степень их разупорядочения. В связи с этим важную информацию могут предоставить данные по изучению теплоемкости, энтропии, фазовых диаграмм температура – состав и температура – давление, структуры и характера распределения электронной плотности критических атомов.

Известные фазовые переходы в сегнетоэлектрическое - сегнетоэластическое состояние в перовскитоподобных оксифторидах с атомарными катионами относят к типу смещения, и результирующая поляризация, возникающая вдоль пространственной диагонали, является относительно небольшой. С точки зрения практических применений (электрокалорический и электрострикционный эффекты) более пригодными являются соединения с переходами типа порядок-беспорядок. Один из путей перехода от упорядоченной структуры к разупорядоченной был найден в работах с фторидами. В них замещение сферических катионов на тетраэдрический ион аммония в определенных кристаллографических позициях приводило к разупорядочению октаэдрической подрешетки, которое устранялось именно за счет фазового перехода порядок-беспорядок часто при температурах ниже комнатной.

Для фтор-кислородных эльпасолитов и криолитов таких данных до недавнего времени практически не было. Лишь для некоторых оксифторидов было установлено, что они при комнатной температуре являются кубическими, и предложено несколько альтернативных моделей разупорядочения структуры. Надежных сведений о физических свойствах аммонийных оксифторидов и о фазовых переходах в них, насколько нам известно, к началу настоящих исследований не существовало.

В связи с этим цели и задачи работы были сформулированы следующим образом

Цели и задачи работы

Целью работы являлось выяснение характера влияния на устойчивость кубической структуры криолита-эльпасолита состава и локальной симметрии октаэдрического аниона, размера и формы одновалентных катионов в неэквивалентных кристаллографических позициях, а также анализ возможности использования единого модельного подхода к описанию механизма фазовых переходов, наблюдаемых во фторидах и оксифторидах, на основе калориметрических и структурных исследований следующих соединений $(\text{NH}_4)_3\text{Ga}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_6$, $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$, $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{KWO}_3\text{F}_3$, $\text{Cs}_2\text{NH}_4\text{WO}_3\text{F}_3$, $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$ и $(\text{NH}_4)_3\text{Ti}(\text{O}_2)\text{F}_5$.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи.

1. Выяснение возможности реализации непрерывного ряда твердых растворов фтористых криолитов $(\text{NH}_4)_3\text{MF}_6$, испытывающих разные последовательности структурных искажений, и исследование их восприимчивости к гидростатическому давлению с целью описания с единых позиций всех фазовых переходов, наблюдаемых в них при атмосферном и высоком давлении.

2. Изучение влияния катионного и анионного замещений на устойчивость исходной фазы и на механизм и последовательность структурных искажений в аммонийсодержащих оксифторидах.

3. Анализ возможности использования одной модели структурного разупорядочения для описания исходной кубической фазы $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ фторидов и оксифторидов с аммонийным катионом в структуре.

Исследованные в настоящей работе соединения были приготовлены в Институте физики СО РАН, а также в Институте химии конденсированных материалов (ICMCB-CNRS, Бордо, Франция) и Институте химии ДВО РАН (г. Владивосток).

Научная новизна.

На основании подробных исследований теплоемкости, фазовых диаграмм температура-состав и температура-давление твердых растворов $(\text{NH}_4)_3\text{Ga}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_6$ и соединения $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ построена фазовая диаграмма температура-гидростатическое (или химическое) давление, описывающая все последовательности экспериментально наблюдаемых фазовых переходов в криолитах $(\text{NH}_4)_3\text{M}^{3+}\text{F}_6$.

Впервые выполнены подробные исследования влияния температуры, давления и изовалентных катионных и анионных замещений на устойчивость кубической фазы аммонийсодержащих оксифторидов со структурой криолита и эльпасолита.

Установлено, что соотношение размера и формы одновалентных катионов в различных кристаллографических позициях существенно влияет на возможность реализации, последовательность и механизм фазовых переходов в оксифторидах $\text{A}_2\text{A}'\text{WO}_3\text{F}_3$.

Установлено, что в титановых оксифторидах замещение атомарного кислорода на молекулярный приводит к упорядочению октаэдрической подрешетки и расширению области стабильности кубической фазы.

Впервые выполнен подробный совместный анализ структурных и калориметрических данных перовскитоподобных фторидов и оксифторидов, позволивший оценить возможность описания в них фазовых переходов с единых позиций.

Научная и практическая значимость.

Полученные в настоящей работе данные, касающиеся выяснения связи между физическими свойствами, составом и структурой фтористых и фтор-кислородных перовскитоподобных кристаллов, могут быть использованы при выборе оптимальных критериев для разработки новых материалов с заданными свойствами.

Сведения о теплофизических свойствах и структуре аммонийсодержащих фтор-кислородных эльпасолитов и криолитов, результаты их анализа в рамках различных моделей разупорядочения структурных элементов являются оригинальными и, безусловно, полезными для развития теоретических представлений о природе нестабильности кристаллических структур.

Все экспериментальные результаты, касающиеся температурных зависимостей теплоемкости и фазовых диаграмм температура-давление, могут быть рекомендованы для использования в качестве справочных данных.

Основные положения, выносимые на защиту.

1. Экспериментальные результаты калориметрических и рентгеновских исследований твердых растворов $(\text{NH}_4)_3\text{Ga}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_6$ и соединения $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ и обобщенная фазовая диаграмма температура-давление (объем элементарной ячейки) криолитов $(\text{NH}_4)_3\text{M}^{3+}\text{F}_6$.

2. Экспериментальные данные, связанные с обнаружением и исследованием фазовых переходов в аммонийсодержащих оксифторидах со структурами криолита и эльпасолита, их восприимчивости к давлению и к изовалентным катион-анионным замещениям. Механизмы разупорядочения кубической фазы в зависимости от содержания аниона $\text{MO}_x\text{F}_{6-x}$ и сочетания одновалентных сферических и тетраэдрического катионов.

3. Результаты анализа энтропии и фазовых Т-р диаграмм, распределения электронной плотности и тепловых параметров атомов и модели структурного разупорядочения кубической фазы фтористых и фтор-кислородных криолитов-эльпасолитов.

Апробация работы.

Результаты работы неоднократно обсуждались на семинарах лаборатории кристаллофизики Института физики им Л.В. Киренского СО РАН и были представлены на следующих конференциях:

- XVI Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков, Тверь, 2002;

- 9 Всероссийская научная конференция молодых ученых и студентов физиков, Красноярск, 2003;
- the Fourth International Seminar on Ferroelastics physics, Voronezh, Russia, 2003;
- the XV International Conference “X-ray Diffraction & Crystal Chemistry of Minerals”, Saint Petersburg, Russia, 2003;
- the XIV European Symposium on Fluorine Chemistry, Poznan, Poland, 2004;
- Региональная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по физике, Владивосток, 2004;
- XVII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков, Пенза, 2005;
- 8-й Междисциплинарный международный симпозиум «Фазовые превращения в твердых телах и сплавах» ОМА – 2005, Сочи, п. Лоо, 2005;
- XI Российская конференция по теплофизическим свойствам веществ, Санкт-Петербург, 2005.

Личный вклад автора

заклучался в участии совместно с руководителем в постановке задач и выборе объектов исследования, в самостоятельном проведении всех поисковых и прецизионных калориметрических исследований, в участии в исследованиях фазовых диаграмм температура-давление, в обработке, анализе и интерпретации результатов исследований, включая полученные и другими экспериментальными методами.

Публикации

В диссертационную работу включены результаты, опубликованные в 5 статьях в центральной и зарубежной печати.

Структура и объем диссертации.

Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения и библиографии. Общий объем диссертации 130 страниц, включая 39 рисунков, 19 таблиц и список литературы из 74 наименований.

Работа была выполнена при финансовой поддержке ИНТАС (грант 97-10177), РФФИ (гранты 00-02-16034, 00-15-96790, 03-02-16079, 03-02-06728), Красноярского краевого фонда науки (грант 14G110), Красноярского краевого фонда науки – РФФИ (грант 05-02-97707-р_енисей), Гранта Президента РФ по поддержке ведущих научных школ (грант НШ 939.2003.2), Фонда содействия отечественной науке (грант «Лучшие аспиранты РАН – 2005») и в рамках программы ОФН РАН «Новые материалы и структуры» (проект 2.6.1).

Содержание работы

Во введении диссертационная работа охарактеризована в целом, обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цели. Изложена структура диссертации, приведены основные результаты, отмечена их новизна

и практическая ценность. Приводятся сведения о публикациях по теме исследований и апробации работы.

В первой главе сделан краткий обзор современных представлений о структурном беспорядке и фазовых переходах в твердых телах. Несмотря на существование ряда монографий и обзоров, посвященных этим проблемам, остаются невыясненными многие вопросы, касающиеся, в частности, одновременного возникновения в одной кристаллической системе состояний различной физической природы и взаимного влияния механизмов упорядочения различного типа (статистического, ориентационного, позиционного).

В этой главе также рассмотрены особенности структуры криолита-эльпасолита, образованной чередующимися неравновеликими октаэдрическими ионными группами. Отмечены индивидуальные черты фазовых переходов в окисных и галогенсодержащих соединениях. Весьма необычным оказывается то, что для оксидов характерным является позиционное разупорядочение тяжелых атомов свинца в позиции 8с кубической фазы, в то время как в галогенидах одновалентные атомарные катионы в этих же позициях упорядочены. В то же время для обеих групп кристаллов свойственно лишь анизотропное колебание октаэдрических ионов. Разупорядочение октаэдрической решетки обнаружено только во фторидах при замещении сферических катионов на тетраэдрический ион аммония. На основе анализа известных структурных данных определена максимально возможная степень разупорядочения критических структурных групп и рассчитано соответствующее изменение энтропии при полном упорядочении структуры криолита. Кубическая симметрия $Fm\bar{3}m$ сохраняется и в оксифторидах $A_2A'MO_xF_{6-x}$ (A, A' – атомарные катионы, величина $x = 1, 2, 3$ зависит от валентности центрального атома M), несмотря на низкую локальную симметрию ионных групп MO_xF_{6-x} .

На основе анализа современного состояния экспериментальной изученности и модельного описания фазовых переходов в перовскитоподобных фторидах и оксифторидах со структурами криолита и эльпасолита сформулированы задачи диссертационной работы.

Во второй главе приведены описания основных экспериментальных методов и обосновано их применение для решения задач, поставленных в диссертации.

Метод дифференциального сканирующего микрокалориметра (ДСМ) применяется в основном при поисковых исследованиях, так как он позволяет провести измерения теплоемкости в широкой области температур за относительно непродолжительное время. Однако этот метод не дает возможности учесть предпереходных явлений, и поэтому для точного определения параметров фазовых переходов (энтропии, скрытой теплоты, критических индексов) используют метод адиабатического калориметра.

Исследования влияния гидростатического давления на температуры фазовых переходов методом дифференциального термического анализа (ДТА) позволяют изучать фазовые диаграммы температура-давление и получать информацию об областях устойчивости тех или иных кристаллических фаз и особенностях переходов между фазами, индуцированными давлением.

Рентгеноструктурные исследования проводились на порошковом рентгеновском дифрактометре. Была получена информация о структуре кристаллов при комнатной температуре, о характере ее искажения в результате фазовых переходов, о температурной зависимости параметров элементарной ячейки и о картах распределения электронной плотности критических атомов в фазе $Fm\bar{3}m$.

В третьей главе представлены более подробные сведения о фтористых аммонийных криолитах, испытывающих как последовательные, так и единичные фазовые переходы типа порядок-беспорядок. Рассмотрены некоторые подробности их структуры в рамках модели, в которой в кубической исходной фазе предполагается разупорядочение как тетраэдрических катионов по двум, так и октаэдрических анионов по восьми равновероятным положениям.

В соответствии с анализом имеющихся экспериментальных данных, полученных до начала настоящей работы, представляло несомненный интерес построение обобщенной фазовой диаграммы семейства аммонийных криолитов, описывающей все экспериментально наблюдавшиеся структурные искажения в ряду кристаллов $(NH_4)_3MF_6$. С этой целью нами выполнено исследование смешанных криолитов системы $(NH_4)_3GaF_6-(NH_4)_3ScF_6$. Необходимо было убедиться, что существует непрерывный ряд твердых растворов кристаллов, испытывающих один $((NH_4)_3GaF_6)$ и три последовательных $((NH_4)_3ScF_6)$ фазовых перехода.

Соединения $(NH_4)_3Ga_{1-x}Sc_xF_6$ ($x = 0, 0.1, 0.35, 0.4, 0.6, 0.8, 1$) были получены в виде мелкодисперсного порошка методом твердофазного синтеза. При анализе зависимости параметров элементарной ячейки твердых растворов от концентрации было установлено, что она действительно является линейной и подчиняется правилу Вегарда.

Исследования теплоемкости твердых растворов методом ДСМ показали, что в соединениях с $x=0.8$ и 0.6 обнаружены три пика теплоемкости, соответствующие трем фазовым переходам. При уменьшении концентрации скандия температурные интервалы существования промежуточных искаженных фаз сужаются, и для x в интервале от 0.6 до 0.4 происходит их выклинивание (рис. 1). В твердых растворах с $x=0.4, 0.35$ и 0.1 обнаружен один фазовый переход. Полные изменения энтальпии и энтропии во всех исследованных твердых растворах хорошо согласуются с определенными ранее для исходных соединений.

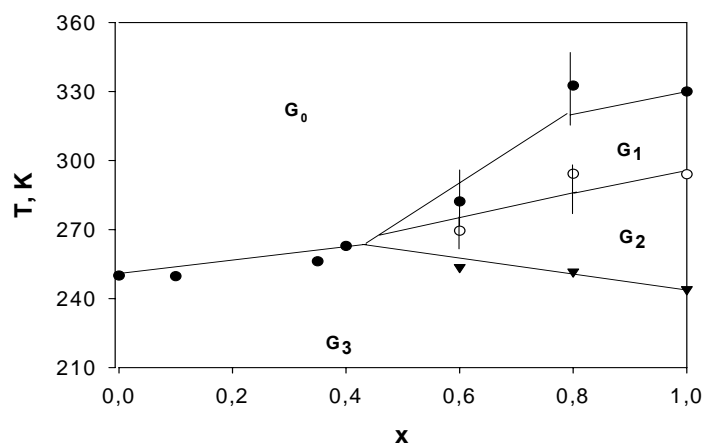


Рис. 1. Зависимость температур фазовых переходов в твердых растворах $(\text{NH}_4)_3\text{Ga}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_6$ от концентрации Sc.

Результаты исследования методом ДТА под давлением твердых растворов $(\text{NH}_4)_3\text{Ga}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_6$ с $x = 0.4$ и 0.6 представлены на рис. 2а, б. На обеих фазовых диаграммах обнаружены тройные точки.

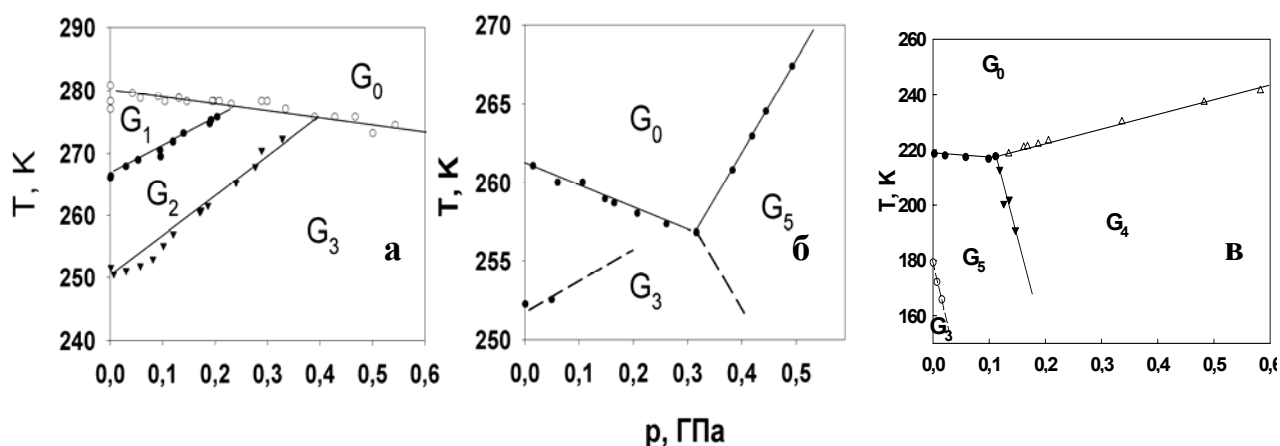


Рис. 2. Фазовые Т-р диаграммы соединений: а - $(\text{NH}_4)_3\text{Ga}_{0.4}\text{Sc}_{0.6}\text{F}_6$, б - $(\text{NH}_4)_3\text{Ga}_{6.0}\text{Sc}_{0.4}\text{F}_6$, в - $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$.

Кроме того, была исследована Т-р диаграмма криолита $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ (рис. 2в), характеризующегося наименьшим размером иона М и испытывающего два последовательных фазовых перехода. Цель последних исследований заключалась в обнаружении фазы высокого давления, появляющейся в $(\text{NH}_4)_3\text{GaF}_6$ при давлении выше 0.25 ГПа.

Тройные точки и фазы высокого давления, обнаруженные на фазовых Т-р диаграммах твердых растворов и криолита $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$, удовлетворительно соотносятся с наблюдавшимися в $(\text{NH}_4)_3\text{GaF}_6$ и $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$.

На основе анализа интегральных термодинамических параметров и фазовых диаграмм Т-р и Т-х предложена обобщенная фазовая диаграмма температура-давление (объем элементарной ячейки), позволяющая описать все наблюдающиеся в кристаллах $(\text{NH}_4)_3\text{MF}_6$ последовательности фазовых превращений (рис. 3). Штриховыми линиями на рисунке показаны участки,

соответствующие экспериментально наблюдаемым фазовым диаграммам исследованных соединений.

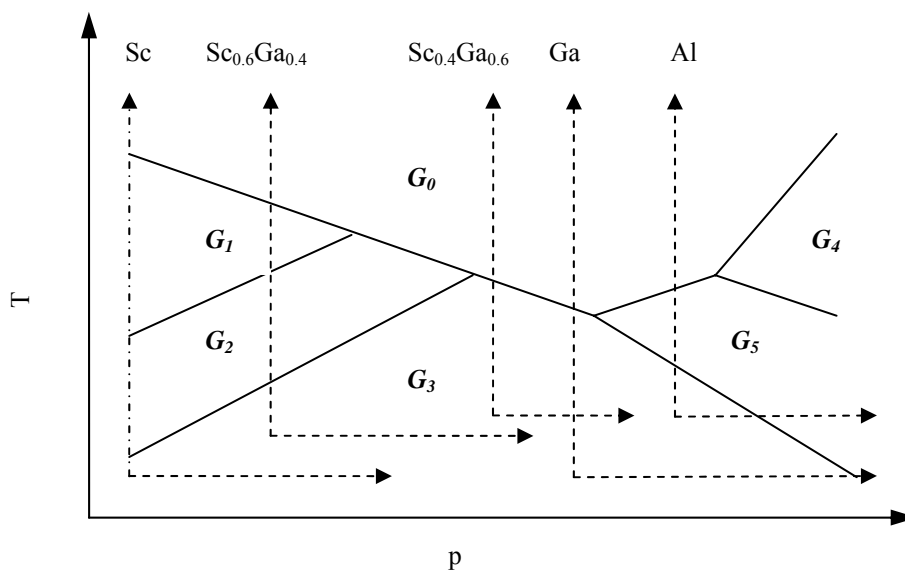


Рис. 3. Обобщенная фазовая диаграмма семейства аммонийных криолитов $(\text{NH}_4)_3\text{MF}_6$.

В четвертой главе приведены некоторые сведения о фтор-кислородных криолитах и эльпасолитах $\text{A}_2\text{A}'\text{MO}_3\text{F}_3$ ($\text{A}, \text{A}' = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}; \text{M} = \text{W}, \text{Mo}$), испытывающих последовательные или единичные фазовые переходы типа смещения. До настоящего времени сведения о фазовых переходах в аммонийных оксифторидах отсутствовали. В этой главе сообщаются результаты поиска и исследования фазовых переходов в криолите $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$ и эльпасолитах $(\text{NH}_4)_2\text{KWO}_3\text{F}_3$ и $\text{Cs}_2\text{NH}_4\text{WO}_3\text{F}_3$. Последние два соединения были синтезированы впервые и в них предполагалась возможность существования кубической структуры $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, исходя из величины толеранс-фактора.

Оксифториды $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{KWO}_3\text{F}_3$ и $\text{Cs}_2\text{NH}_4\text{WO}_3\text{F}_3$ были приготовлены в виде порошков методом растворной кристаллизации. Эльпасолит $(\text{NH}_4)_2\text{KWO}_3\text{F}_3$ был также получен методом твердофазного синтеза. Методом рентгеновского дифрактометра было установлено, что все образцы являются кубическими при комнатной температуре.

В результате поисковых исследований методами ДСМ и рентген-дифракционным в криолите $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$ обнаружены два последовательных фазовых перехода первого рода ($T_1 = 201 \text{ K}$, $T_2 = 199 \text{ K}$). Замещение аммонийной группы в центре октаэдра на сферический ион калия привело к тому, что в эльпасолите $(\text{NH}_4)_2\text{KWO}_3\text{F}_3$ при понижении температуры реализуется единичное фазовое превращение второго рода при $T_0 = 235 \text{ K}$. Структура низкотемпературных фаз криолита и эльпасолита удовлетворительно описывается в модели псевдотетрагонального искажения.

Оксифторид $\text{Cs}_2\text{NH}_4\text{WO}_3\text{F}_3$ остается кубическим, по крайней мере, до 80 K . Таким образом, оказалось, что наличие тетраэдрического катиона в позициях

8с и/или 4b приводит к резкому расширению интервала стабильности кубической фазы по сравнению с кристаллами с атомарными катионами ($K_3WO_3F_3 - T_1 = 452$ К). Отсутствие фазового перехода в $Cs_2NH_4WO_3F_3$ до столь низких температур выглядит весьма странным, так как ион аммония в данном соединении обязательно должен быть разупорядочен в соответствии с симметрией занимаемой им кристаллографической позиции 4b.

Более подробные исследования теплоемкости кристаллов $(NH_4)_3WO_3F_3$ и $(NH_4)_2KWO_3F_3$ выполнены методом адиабатического калориметра (рис. 4а, г). Действительно, оказалось, что криолит испытывает два фазовых перехода, существенно отличающихся температурным гистерезисом ($\delta T_1 = 2.2$ К, $\delta T_2 = 5.1$ К). Из-за близости температур переходов не удалось разделить аномалии теплоемкости, связанные с последовательными искажениями структуры. Суммарное изменение энтальпии составило $\Sigma \Delta H_i = 3370 \pm 250$ Дж/моль, а соответствующее изменение энтропии оказалось равным $\Sigma \Delta S_i = 16.9 \pm 1.2$ Дж/моль·К. Такая большая величина энтропии $R \ln 8$ явно свидетельствует о процессах упорядочения структурных элементов при фазовых переходах в $(NH_4)_3WO_3F_3$.

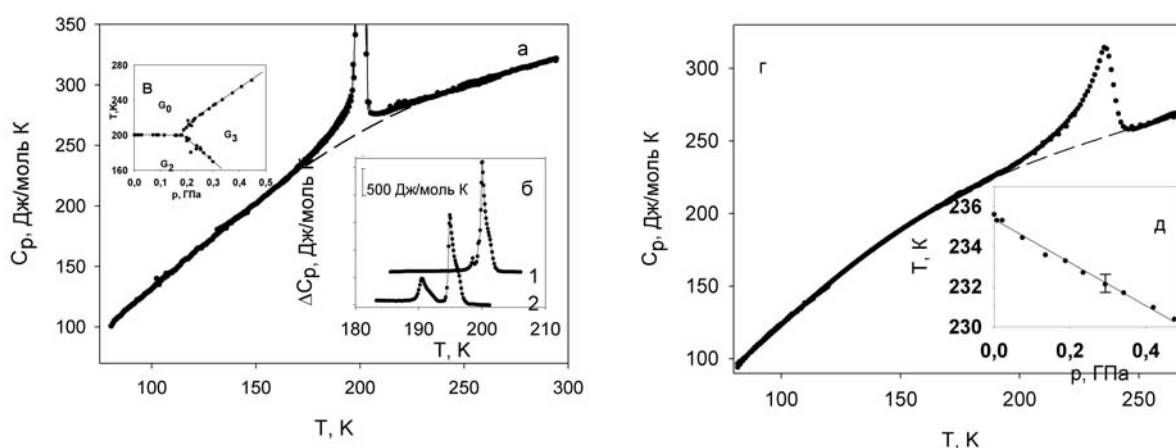


Рис. 4. Температурные зависимости теплоемкости в широком интервале температур (а), избыточной теплоемкости в области фазовых переходов (б) в режимах нагрева (кривая 1) и охлаждения (кривая 2) и фазовая Т-р диаграмма (в) $(NH_4)_3WO_3F_3$; температурная зависимость теплоемкости (г) и фазовая Т-р диаграмма (д) $(NH_4)_2KWO_3F_3$. Штриховая линия – решеточная теплоемкость.

При исследовании фазовой Т-р диаграммы (рис. 4в) в силу близости температур T_1 и T_2 была обнаружена только одна аномалия на температурной зависимости ДТА-сигнала, что свидетельствует о выклинивании промежуточной фазы при небольших давлениях. При давлении 0.183 ГПа и температуре 199.6 К на диаграмме обнаружена тройная точка. При более высоких давлениях искажение структуры в вольфрамовом криолите осуществляется поэтапно через промежуточную фазу высокого давления (рис. 4в). Скорость потери устойчивости кубической фазы при переходе $G_0 \rightarrow G_3$ становится аномально большой и составляет ~ 435 К/ГПа.

В эльпасолите $(\text{NH}_4)_2\text{KWO}_3\text{F}_3$ по сравнению с криолитом помимо роста температуры и изменения рода перехода обнаружено также и существенное уменьшение величин изменения энтальпии $\Delta H_0 = 1060 \pm 60$ Дж/моль и энтропии $\Delta S_0 = 4.7 \pm 0.3$ Дж/моль·К. Это может быть связано с тем, что либо в исходной фазе структура эльпасолита более упорядочена, либо при обнаруженном переходе происходит лишь частичное упорядочение критических ионов, и тогда можно предположить, что при более низких температурах в этом оксифториде должен произойти дополнительный фазовый переход.

Полученная величина ΔS_0 , с одной стороны, близка по значению к $R \ln 2$ и может свидетельствовать о типе фазового перехода порядок-беспорядок. С другой стороны она близка к значению $0.5R$, характерному для фазового перехода из кубической фазы в криолите $\text{K}_3\text{WO}_3\text{F}_3$, который, как следует из результатов, полученных другими авторами, связан со смещениями всех атомов в структуре.

Сравнение со фторсодержащими криолитами-эльпасолитами показало, что понижение локальной симметрии октаэдров приводит к значительному расширению интервала стабильности кубической фазы $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ в оксифторидах.

Пятая глава посвящена поиску и изучению фазовых переходов в титановых фтор-кислородных криолитах $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$ и $(\text{NH}_4)_3\text{Ti}(\text{O}_2)\text{F}_5$.

По сравнению с оксифторидами с шестивалентным катионом М сведения о родственных соединениях A_3MOF_5 к началу наших исследований были еще более скудными. Было известно только, что оксифториды с $\text{M} = \text{Ti}$ и атомарным катионом А при комнатной температуре имеют искаженную криолитную структуру и при нагревании испытывают последовательные или единичные фазовые переходы в фазу $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$. В то же время было известно, что кубическая симметрия может сохраняться и в соединениях, в структуре которых одна из вершин октаэдра занята не одним, а двумя атомами. К этому выводу привели, например, неоднократные рентгеновские исследования при комнатной температуре соединения $(\text{NH}_4)_3\text{Ti}(\text{O}_2)\text{F}_5$. Сведения о физических свойствах $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$ и $(\text{NH}_4)_3\text{Ti}(\text{O}_2)\text{F}_5$ и о возможных фазовых переходах в них к началу наших исследований отсутствовали.

Фтор-кислородные соединения $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$ и $(\text{NH}_4)_3\text{Ti}(\text{O}_2)\text{F}_5$ были приготовлены путем быстрой (А) и медленной (В) кристаллизаций методом синтеза из раствора. Рентгеновским методом установлено, что полученные оксифтриды при комнатной температуре обладают кубической симметрией $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$.

В результате поисковых ДСМ и рентгеновских исследований при понижении температуры в обоих титановых соединениях обнаружены единичные структурные фазовые переходы первого рода при температурах 270 К ($(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$), 225 К ($(\text{NH}_4)_3\text{Ti}(\text{O}_2)\text{F}_5 - \text{A}$) и 227 К ($(\text{NH}_4)_3\text{Ti}(\text{O}_2)\text{F}_5 - \text{B}$). Необходимо отметить, что результаты исследований образцов криолита $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$, полученных различными методами, удовлетворительно

согласуются между собой, тогда как данные исследования кристаллов А и В соединения $(\text{NH}_4)_3\text{Ti}(\text{O}_2)\text{F}_5$ существенно отличаются.

Измерения теплоемкости титановых фтор-кислородных криолитов методом адиабатического калориметра подтвердили результаты ДСМ измерений – во всех исследованных соединениях обнаружены аномалии теплоемкости, связанные с единичными фазовыми переходами (рис. 5).

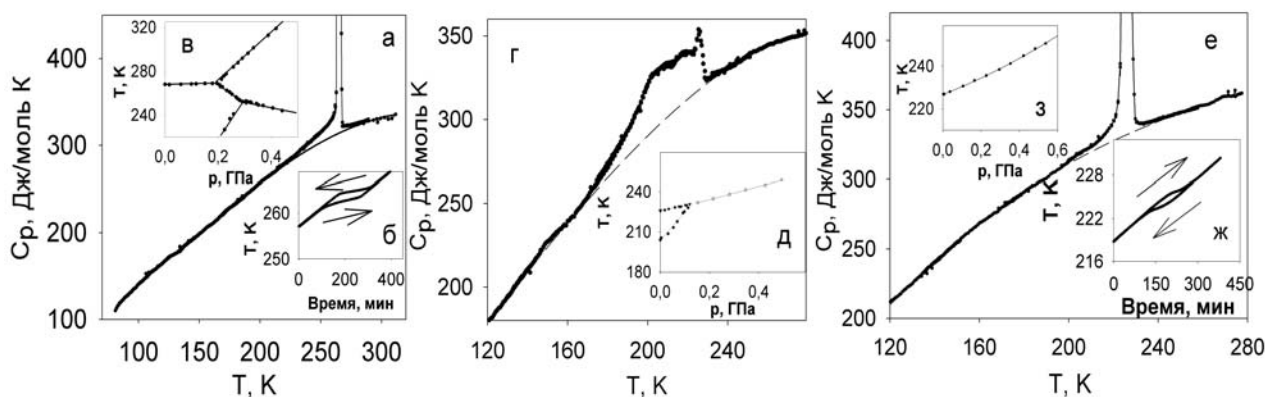


Рис.5. Результаты исследований титановых криолитов: температурные зависимости теплоемкости $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$ (а), кристаллов А (г) и В(е) $(\text{NH}_4)_3\text{Ti}(\text{O}_2)\text{F}_5$, термограммы $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$ (б) и кристалла В $(\text{NH}_4)_3\text{Ti}(\text{O}_2)\text{F}_5$ (ж) и фазовые диаграммы $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$ (в), кристаллов А (д) и В(з) $(\text{NH}_4)_3\text{Ti}(\text{O}_2)\text{F}_5$.

Величины изменения энтальпии и энтропии в $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$ составили $\Delta H_0 = 4820 \pm 250$ Дж/моль и $\Delta S_0 = 18.1 \pm 1.0$ Дж/моль·К. Энтропия перехода ($R \ln 8$) совпадает с величиной, определенной для криолита $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$, что позволяет предполагать один механизм структурных искажений в титанате и вольфрамате, связанный с упорядочением как тетраэдров, так и октаэдров. В пользу идентичности механизмов переходов свидетельствует также сопоставление фазовых Т-р диаграмм этих кристаллов. ДТА-исследование показало, что под давлением в $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$ (рис. 4в) и в $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$ (рис. 5в) наблюдается идентичное расщепление фазовой границы в первой тройной точке, выражающееся в том, что для последовательных переходов в искаженную фазу, наблюдаемую при атмосферном давлении, характерны одни и те же изменения энтропии – $R \ln 2$ и $R \ln 4$. На фазовой диаграмме титанового криолита обнаружена вторая тройная точка, и, таким образом, переход в ту же искаженную фазу через две фазы высокого давления может сопровождаться изменением энтропии $R \ln 16 - R \ln 24$. Этот факт говорит о том, что степень разупорядочения структурных элементов в $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$ значительно больше, чем можно было предполагать из калориметрических исследований при атмосферном давлении. Индуцированные давлением фазовые переходы в титанате так же, как и в $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$, являются, по-видимому, более ярко выраженными переходами первого рода, так как для них рассчитанная величина изменения объема элементарной ячейки намного больше по сравнению с переходами при атмосферном давлении.

Для соединения $(\text{NH}_4)_3\text{Ti}(\text{O}_2)\text{F}_5$ интегральные термодинамические параметры, определенные для двух типов кристаллов оказались существенно различными: А – $\Delta H_0 \approx 160$ Дж/моль и $\Delta S_0 \approx 0.7$ Дж/моль·К, В – $\Delta H_0 = 2000 \pm 100$ Дж/моль и $\Delta S_0 = 8.92 \pm 0.45$ Дж/моль·К.

На температурной зависимости теплоемкости кристаллов А $(\text{NH}_4)_3\text{Ti}(\text{O}_2)\text{F}_5$ кроме вышеотмеченной аномалии, совпадающей по температуре с изменением симметрии кристаллической решетки, наблюдалась широкая бугрообразная аномалия при $T_m = 203$ К (рис. 5г), связанная с торможением так называемого свободного вращения аммонийных групп. В этом случае фазовый переход обусловлен лишь поворотами октаэдрических ионных групп на малые углы и должен сопровождаться небольшим изменением энтропии ($\sim 0.2R$), что и наблюдалось в эксперименте ($0.1R$). Структурное искажение в кристаллах В криолита $(\text{NH}_4)_3\text{Ti}(\text{O}_2)\text{F}_5$ помимо поворотов октаэдров сопровождается вынужденным упорядочением аммонийных тетраэдров. Энтропия фазового превращения должна в этом случае составить $\Delta S_0 \approx 0.2R + R\ln 2 \approx 7.5$ Дж/моль·К, что удовлетворительно согласуется с величиной $\Delta S_0 = 8.92 \pm 0.45$ Дж/моль·К, экспериментально определенной для перехода в образцах В.

Результаты исследования фазовых Т-р диаграмм $(\text{NH}_4)_3\text{Ti}(\text{O}_2)\text{F}_5$ свидетельствуют о росте температуры максимума бугрообразной аномалии под давлением в кристаллах А таким образом, что выше 0.15 ГПа наблюдается ситуация, свойственная кристаллам В (рис. 5д, з). На основании оптических наблюдений можно предположить, что отличие некоторых свойств кристаллов А и В обусловлено разной степенью их неоднородной механической напряженности, вызванной, скорее всего, разной скоростью кристаллизации.

В шестой главе приведены результаты структурных исследований кубической фазы изученных нами соединений и выполнен их анализ совместно с термодинамическими параметрами фазовых переходов.

Для построения моделей фазовых переходов одними из наиболее необходимых исходных параметров являются экспериментально определенные величины изменения энтропии, фазовые диаграммы температура-состав и температура-давление и сведения о характере теплового движения атомов или ионов в структуре. Последние данные необходимы для выяснения степени участия тех или иных структурных элементов в механизме потери устойчивости исходной кубической фазы, т.е. для определения критических атомов или ионов.

С целью получения информации относительно ориентационного разупорядочения октаэдров мы анализировали карты распределения электронной плотности оксифторидов, построенные по результатам рентгеновских исследований при комнатной температуре. Несомненно, полезным кажется сравнение этих результатов с аналогичными для фторидов, для которых нами уже принята модель разупорядочения структурных элементов. Поэтому здесь мы приводим также данные уточнения структуры фтористых криолита $(\text{NH}_4)_3\text{GaF}_6$ и эльпасолита Rb_2KScF_6 , испытывающих соответственно один переход типа порядок-беспорядок и последовательность

классических фазовых переходов типа смещения (рис. 6). Как и следовало ожидать, карты электронной плотности этих кристаллов существенно отличаются. Анизотропия колебаний в криолите (NH_4) выражена значительно ярче.

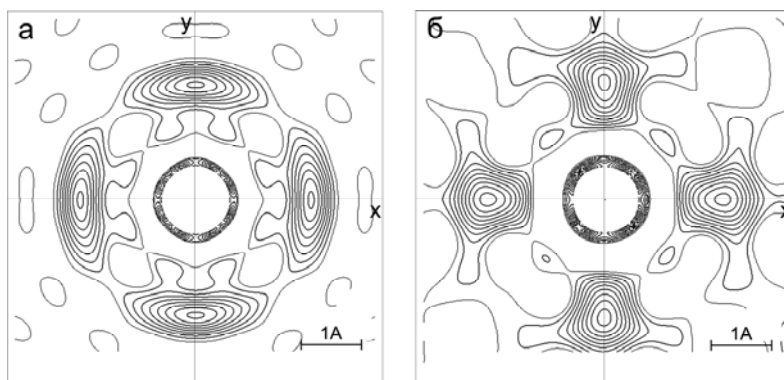


Рис. 6. Сечения электронной плотности с шагом $0.4 \text{ e}/\text{Å}^3$: а) через октаэдр GaF_6 , б) через октаэдр ScF_6 .

Карты распределения электронной плотности исследованных в настоящей работе вольфрамовых оксифторидов показаны на рис. 7.

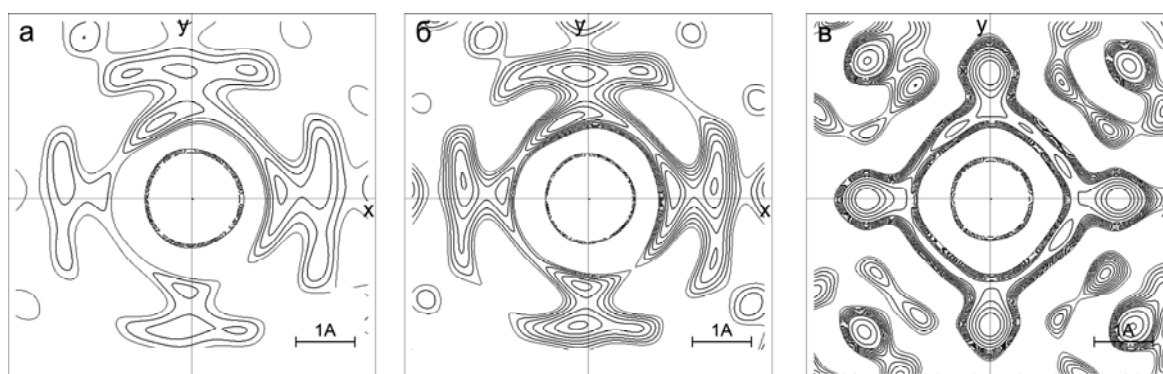


Рис. 7. Сечения электронной плотности с шагом $0.4 \text{ e}/\text{Å}^3$ через октаэдр WO_3F_3 для $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$ (а), $(\text{NH}_4)_2\text{KWO}_3\text{F}_3$ (б) и $\text{Cs}_2\text{NH}_4\text{WO}_3\text{F}_3$ (в).

Поверхность, описывающая тепловые колебания атомов фтора и кислорода для соединений $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$ и $(\text{NH}_4)_2\text{KWO}_3\text{F}_3$ представляет собой сильно деформированный эллипсоид вращения с одним из радиусов, близким к нулю (рис. 7а, б). Из рисунка 7в видно, что распределение электронной плотности атомов $\text{F}(\text{O})$ в $\text{Cs}_2\text{NH}_4\text{WO}_3\text{F}_3$ является изотропным. Это явно говорит о том, что в оксифториде $\text{Cs}_2\text{NH}_4\text{WO}_3\text{F}_3$ октаэдры WO_3F_3 упорядочены в кубической фазе, несмотря на наличие в них тетраэдрического катиона аммония.

На первый взгляд контуры электронной плотности соединений $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$ и $(\text{NH}_4)_2\text{KWO}_3\text{F}_3$ выглядят идентично (рис. 7а, б). Однако, концентрация изолиний, соответствующих координате атома $\text{F}(\text{O})$ на оси, существенно больше для $(\text{NH}_4)_2\text{KWO}_3\text{F}_3$. Это свидетельствует о том, что в $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$ октаэдры разупорядочены в значительно большей мере. Косвенно

это предположение подтверждается путем сопоставления величин энтропий переходов для этих соединений.

Совокупность структурных и теплофизических данных позволяет сделать вывод о том, что для описания разупорядочения кубической фазы для $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$ может быть выбрана модель, использованная для фтористых криолитов, в которой предполагается одновременное разупорядочение октаэдрических (по восьми положениям) и тетраэдрических (по двум положениям) ионов.

Карты распределения электронной плотности атомов в октаэдрах TiOF_5 и $\text{Ti}(\text{O}_2)\text{F}_5$ показаны на рис. 8. Видно, что они практически идентичны, хотя и в значительной мере отличается от карт вольфрамовых соединений.

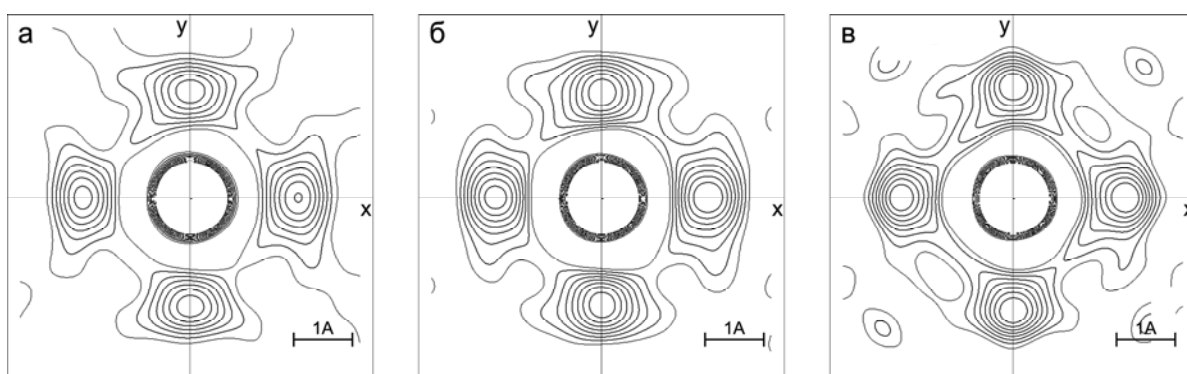


Рис. 8. Сечения электронной плотности с шагом $0.4 \text{ e}/\text{\AA}^3$ через октаэдр для $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$ (а), образца А $(\text{NH}_4)_3\text{Ti}(\text{O}_2)\text{F}_5$ (б) и образца В $(\text{NH}_4)_3\text{Ti}(\text{O}_2)\text{F}_5$ (в).

Несмотря на это, из сопоставления калориметрических (энтропия перехода, фазовая Т-р диаграмма) и структурных данных для $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$ следует, что модель, использованная нами для фторидов и $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$, также адекватно описывает ситуацию в рассматриваемом титанате.

В обоих образцах соединения $(\text{NH}_4)_3\text{Ti}(\text{O}_2)\text{F}_5$ переход сопровождается значительно меньшим изменением энтропии, чем для $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$, что согласуется с соотношением величин среднеквадратичных смещений критических атомов. Это, в частности, может быть связано с установленным экспериментально различием симметрий низкотемпературных фаз титанатов.

Основные результаты и выводы работы.

В диссертации приведены результаты экспериментального исследования ряда физических свойств (теплоемкости, энтропии, восприимчивости к гидростатическим давлениям, теплового расширения и распределения электронной плотности) аммонийсодержащих фторидов и оксифторидов со структурой криолита и эльпасолита. Выяснены некоторые аспекты относительно роли формы и размера катионов и анионов в устойчивости кубической фазы $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ и в механизме реализующихся структурных фазовых переходов.

1. Выполнены исследования теплофизических свойств кристаллов $(\text{NH}_4)_3\text{Sc}_x\text{Ga}_{1-x}\text{F}_6$ и $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ со структурой криолита. Установлено, что

величина изменения энтропии $R\ln 16$ является характерной в случае реализации в соединениях $(\text{NH}_4)_3\text{MF}_6$ триклинной центросимметричной фазы в результате единичных или последовательных переходов. На основе анализа индивидуальных фазовых диаграмм построена обобщенная фазовая диаграмма, позволяющая описать все наблюдающиеся в кристаллах $(\text{NH}_4)_3\text{MF}_6$ последовательности фазовых превращений.

2. Впервые обнаружены и исследованы фазовые переходы в аммонийсодержащих оксифторидах со структурой криолита и эльпасолита $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{KWO}_3\text{F}_3$, $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$ и $(\text{NH}_4)_3\text{Ti}(\text{O}_2)\text{F}_5$. Установлено, что путем размещения тетраэдрического и сферического одновалентных катионов одновременно или поочередно в двух неэквивалентных кристаллографических позициях 4b и 8c можно регулировать степень разупорядочения структуры $\text{Fm}\bar{3}m$ и управлять температурой потери устойчивости этой фазы. Обнаружено, что под давлением искажения структуры в криолитах $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$ и $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$, связанные со значительными изменениями энтропии ($R\ln 8$), могут происходить поэтапно, то есть через фазы высокого давления. Анализ фазовой Т-р диаграммы титанового криолита показал, что степень разупорядочения кубической фазы в нем значительно больше, чем это следует из результатов исследования при атмосферном давлении.

3. Совместное рассмотрение данных об энтропии и характере распределения электронной плотности для фторидов и оксифторидов позволило установить, что важную роль в разупорядочении структуры криолита и в механизмах происходящих в ней фазовых переходов играет состав октаэдрической ионной группы. Результаты исследования оксифторида $(\text{NH}_4)_3\text{Ti}(\text{O}_2)\text{F}_5$ свидетельствуют о том, что на характер упорядочения аммонийных групп при фазовом переходе в этом соединении существенное влияние оказывает скорость кристаллизации.

4. На основе полученных результатов проанализирована возможность описания разупорядочения исходной кубической фазы криолитов со сферическими лигандами в рамках одной модели независимо от содержания и локальной симметрии октаэдров.

Основные публикации по теме диссертации

1. Флёрв И.Н., Горев М.В., Александров К.С., Трессо А., Фокина В.Д. Сегнетоэластические фазовые переходы во фторидах со структурой криолита и эльпасолита. // Кристаллография. – 2004. – Т. 49, № 1. – С. 107-114.
2. Горев М.В., Флёрв И.Н., Трессо А., Деню Д., Зайцев А.И., Фокина В.Д. Исследования фазовых диаграмм аммонийных криолитов $(\text{NH}_4)_3\text{Ga}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_6$. // ФТТ. – 2002. – Т. 44, № 10. – С. 1864-1869.
3. Flerov I.N., Fokina V.D., Bovina A.F., Laptash N.M. Phase transitions in perovskite-like oxyfluorides $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$ and $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$. // Sol. State Sci. – 2004. – V. 6, № 4. – P. 367-370.
4. Флёрв И.Н., Горев М.В., Фокина В.Д., Бовина А.Ф., Лапташ Н.М. Калориметрические и рентгеновские исследования перовскитоподобных

- оксифторидов $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$ и $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$. // ФТТ. – 2004. – Т. 46, № 5. – С. 888-894.
5. Флёров И.Н., Горев М.В., Фокина В.Д., Бовина А.Ф., Молокеев М.С., Бойко Ю.В., Воронов В.Н., Кочарова А.Г. Структурный фазовый переход в эльпасолите $(\text{NH}_4)_2\text{KWO}_3\text{F}_3$. // ФТТ. – 2006. – Т. 48, № 1. – С. 117-123.

Подписано в печать

Формат 60×84×16. Усл. печ. л. 1. тираж 70 экз. Заказ №
Отпечатано в типографии Института физики СО РАН
660036, Красноярск, Академгородок, ИФ СО РАН

