

10,11

Влияние дейтерирования на фазовые переходы в диоксотетрафториде ванадия

© Е.В. Богданов^{1,2}, Е.И. Погорельцев^{1,3}, М.В. Горев^{1,3}, М.С. Молокеев^{1,3}, И.Н. Флеров^{1,3}

¹ Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН — обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия

² Институт инженерных систем и энергетики, Красноярский аграрный университет, Красноярск, Россия

³ Институт инженерной физики и радиоэлектроники, Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

E-mail: evbogdanov@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 13 августа 2018 г.)

Выращены кристаллы $(\text{ND}_4)_3\text{VO}_2\text{F}_4$ с высокой степенью дейтерирования $\sim 87\%$ и установлено значительное увеличение объема элементарной ячейки ($\sim 1.5\%$). Уменьшение химического давления привело к изменению последовательности фазовых переходов за счет выклинивания одной из ромбических фаз, наблюдавшейся в $(\text{NH}_4)_3\text{VO}_2\text{F}_4$. Выполнены теплофизические исследования и определены энтропии, деформации и барические коэффициенты, связанные со структурными превращениями. Построена фазовая $T-p$ -диаграмма и определены барические и температурные границы устойчивости кристаллических фаз. Диэлектрические исследования свидетельствуют о несегнетоэлектрической природе фазовых переходов в $(\text{ND}_4)_3\text{VO}_2\text{F}_4$. Выполнен сравнительный анализ экспериментальных и модельных энтропий. На основе уменьшения энтропии в результате дейтерирования предложена гипотеза о значительном, но не предельном, соответствующем разупорядочению, ангармонизме колебаний аммонийных тетраэдров.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, Правительства Красноярского края, Красноярского краевого фонда науки в рамках научного проекта: „Влияние дейтерирования на ориентационное упорядочение и фазовые переходы в аммонийных фторкислородных ванадатах“ № 18-42-243003.

DOI: 10.21883/FTT.2019.02.47134.230

1. Введение

Для создания новых полярных материалов исследователи часто используют полярные базовые блоки, так как их наличие в структуре может привести к появлению макроскопического дипольного момента. Использование асимметричных блоков, таких как полиэдры переходных металлов или одиночные пары катионов, оказались успешными при синтезе новых полярных материалов с нелинейно-оптической активностью [1–5].

Кристаллическая структура комплексных оксифторидов состоит из полярных анионов $[\text{MeO}_x\text{F}_{6-x}]$ [6]. Фторкислородные октаэдры могут формировать различные конфигурации: линейные $(\text{CuNbOF}_5(\text{H}_2\text{O}))(\text{pyz})_3$ [7] и зигзагообразные $(\text{CuWO}_2\text{F}_4(\text{H}_2\text{O}))_2(\text{py})_2$ [8] цепочки или иметь спиральный мотив $(\text{AMoO}_2\text{F}_4(\text{H}_2\text{O}))_2(\text{pyz})$ [9]. Причем спиральные цепи, как правило, упорядочены, зигзагообразные цепи разупорядочены, а линейные цепочки октаэдров $[\text{MeO}_x\text{F}_{6-x}]$ обладают либо ориентационным порядком, либо беспорядком. Разупорядочение фторкислородных октаэдров вызвано близкими размерами и электроотрицательностью кислородных и фторных анионов. Методология конструирования упорядоченных оксифторидных материалов заключается в создании изотропных сред вокруг фторкислородных октаэдров, которые приводили

бы к упорядочению атомов кислорода и/или фтора. Для этого обычно используют оптимизацию пространства межконтраэдрических пустот [10], сопоставимость поляризуемостей [11] и/или внедрение разных катионов [12].

Оксифториды ванадия (VOF), благодаря способности атома ванадия менять валентные состояния, могут формировать различные искаженные фторкислородные октаэдры [13]. Наличие двух разных связующих мотивов вокруг центрального атома ванадия (связь V–O и связь V–F) создает высокосимметричные локальные координационные сферы, которые могут привести к нелинейному оптическому поведению, такому как генерация второй оптической гармоники [14].

Однако, несмотря на многообразие оксифторидов ванадия (VOF), в большинстве из них фторкислородный анион является разупорядоченным, полностью упорядоченное состояние наблюдалось только в кристаллах $\text{K}_2\text{VO}_2\text{F}_3$ [15], структура которых состоит из цепочек соединенных углами октаэдров VOF. Сегнетоэлектрическое и протонпроводящее состояние обнаружены в оксифториде ванадия $(\text{NH}_4, \text{K})_3\text{VO}_2\text{F}_4$ [16]. Соединение относится к семейству эльпасолитов и при комнатной температуре имеет ромбическую симметрию (пр. гр. *Immm*).

Симметрия кристалла $(\text{NH}_4)_3\text{VO}_2\text{F}_4$ при комнатной температуре первоначально была определена как ромбическая с двумя равновероятными пространственны-

ми группами $Immm$ и $I222$, но предпочтение было отдано авторами первому варианту [17]. Фазовые переходы в этом оксифториде были подробно изучены в [18,19]. В соответствии с данными оптических исследований $(\text{NH}_4)_3\text{VO}_2\text{F}_4$ претерпевает четыре последовательных фазовых перехода со следующим изменением симметрии $Fm\bar{3}m \leftrightarrow Immm(I222) \leftrightarrow \text{ромбическая} \leftrightarrow P112/m \leftrightarrow P\bar{1}$ [18]. Калориметрические измерения подтвердили наличие фазовых превращений первого рода при температурах: $T_1 = 438 \text{ K}$, $T_2 = 244 \text{ K}$, $T_3 = 210 \text{ K}$ и $T_4 = 205 \text{ K}$. Анализ энтропий превращений позволил скорректировать модель ориентационного разупорядочения VOF-анионов в кубической фазе [17]. Учет разупорядочения атомов ванадия в процессе уточнения кристаллической структуры $(\text{NH}_4)_3\text{VO}_2\text{F}_4$ в монокристаллических рентгеновских исследованиях позволил с большой долей вероятности постулировать пр. гр. $I222$ для ромбической фазы, существующей в интервале $T_1 > T > T_2$ [20]. Аммонийные тетраэдры и фторкислородные октаэдры предполагались разупорядоченными и частично упорядоченными соответственно в исходной кубической $Fm\bar{3}m$ - и первой искаженной $I222$ -фазах. Появление при $T < T_2$ двойников различной ориентации препятствовало уточнению структуры второй ромбической, моноклинной и триклинной фаз [17,20].

К вопросу о роли катион/анионных полиэдров в механизме структурных искажений при фазовых переходах в комплексных фторидах и оксифторидах исследователи обращались неоднократно [21–23]. Существенная роль аммонийного катиона в механизмах разупорядочения/упорядочения фторкислородных структур с изолированными октаэдрами $(\text{NH}_4)_2\text{Me}^{6+}\text{O}_2\text{F}_4$ (Me^{6+} : W, Mo) установлена при исследованиях соединений, синтезированных путем как замещения аммонийной группы одновалентным катионом [24], так и ее дейтерирования [25,26].

В настоящей работе впервые выполнены исследования влияния дейтерирования аммонийного катиона на процессы разупорядочения/упорядочения, которые наблюдаются в оксифторидах со связанными анионными полиэдрами, на примере кристалла диоксотетрафториде ванадия (V) — $(\text{ND}_4)_3\text{VO}_2\text{F}_4$.

2. Экспериментальные методы и результаты исследований

Кристаллизация исходного соединения $(\text{NH}_4)_3\text{VO}_2\text{F}_4$ осуществлялась фторированием аммония ванадиево-кислого с добавлением аммиака при температуре $T \approx 150\text{--}200 \text{ C}$ [20]



Полученные кристаллы $(\text{NH}_4)_3\text{VO}_2\text{F}_4$ растворялись в тяжелой воде (99.9% D). Раствор выдерживался в эксикаторе с пентаоксидом фосфора P_2O_5 до полного

Таблица 1. Основные параметры уточнения структуры кристалла $(\text{ND}_4)_3\text{VO}_2\text{F}_4$

Соединение	$(\text{ND}_4)_3\text{VO}_2\text{F}_4$
Sp.Gr.	$Immm$
$a, \text{Å}$	9.1334 (6)
$b, \text{Å}$	18.833 (1)
$c, \text{Å}$	6.2701 (5)
$V, \text{Å}^3$	1078.5 (1)
Z	6
$2\theta\text{-interval}, ^\circ$	5–90
$R_{wp}, \%$	16.10
$R_p, \%$	12.44
$R_{exp}, \%$	14.45
χ^2	1.11
$R_B, \%$	3.83

поглощения воды и начала кристаллизации соединения. Для увеличения степени замещения $D \rightarrow H$ производилась многократная перекристаллизация. Степень дейтерирования контролировалась в каждом цикле путем сравнения интегральных линий поглощения ЯМР ^1H протонированного и дейтерированного соединений. В результате были получены небольшие ($\sim 1 \text{ mm}^3$) кристаллы $(\text{ND}_4)_3\text{VO}_2\text{F}_4$, имеющие желтую окраску, степень дейтерирования которых составляла $\sim 87\%$.

Данные о структуре $(\text{ND}_4)_3\text{VO}_2\text{F}_4$ при комнатной температуре получены при помощи порошкового дифрактометра Bruker D8 ADVANCE (излучение $\text{Cu-K}\alpha$) и линейного детектора VANTEC ($2\theta \approx 0.016^\circ$, $t \approx 0.5 \text{ s}/2\theta$).

Уточнение модели структуры методом Ритвельда (рис. 1) проводилось с использованием программы TOPAS 4.2 [27]. Основные пики были проиндексированы в ромбической ячейке. Отдать предпочтение какой-либо из пространственных групп, $Immm$ или $I222$, не представлялось возможным. В табл. 1 приведены параметры ячейки для пр. гр. $Immm$, которые оказались близкими к параметрам, найденным для исходного кристалла $(\text{NH}_4)_3\text{VO}_2\text{F}_4$ [17,20]. Окончательное уточнение структуры привело к низким значениям R -факторов (табл. 1).

Для определения влияния дейтерирования на температуры и энергетические параметры фазовых переходов были выполнены исследования теплоемкости кристаллов $(\text{ND}_4)_3\text{VO}_2\text{F}_4$. В низкотемпературной области $T \approx 95\text{--}310 \text{ K}$ измерения выполнены прецизионными методами адиабатической калориметрии. Образец массой $m \approx 1.2 \text{ g}$ герметично упаковывался в индиевую капсулу в инертной атмосфере гелия. Калориметрические измерения проводились в режимах непрерывных ($dT/dt \approx 0.15 \text{ K}/\text{min}$) и дискретных ($\Delta T \approx 2.5\text{--}3.0 \text{ K}$) нагревов. Теплоемкость фурнитур, состоящей из нагревателя и индиевой капсулы, измерялась в отдельном эксперименте.

Исследования при высоких температурах $T \approx 315\text{--}460 \text{ K}$ проводились методом дифференциальной

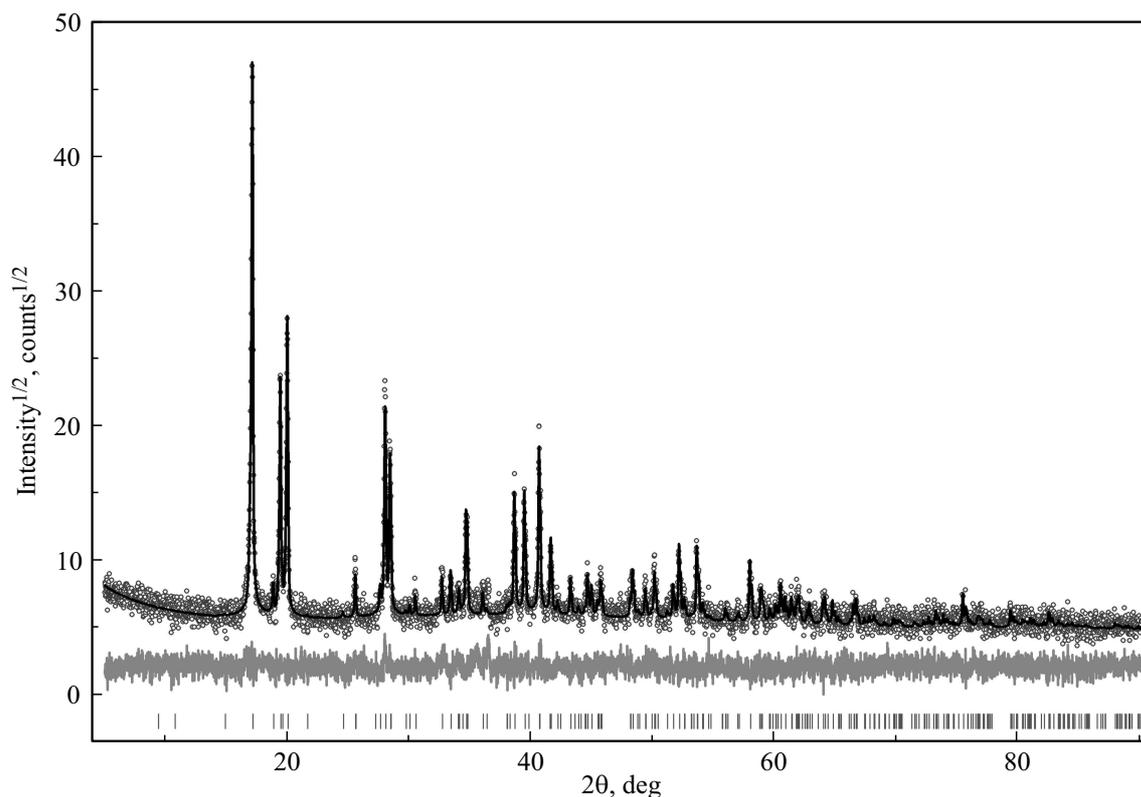


Рис. 1. Результаты уточнения модели структуры $(\text{ND}_4)_3\text{VO}_2\text{F}_4$ методом Ритвельда.

сканирующей калориметрии (NETZSCH 204 F1). Образец массой $m \approx 0.025$ g помещался в алюминиевый контейнер. Измерения проводились в потоке гелия (20 ml/min) со скоростью нагрева $dT/dt \approx 5$ K/min. Для определения абсолютных значений теплоемкости образца использовался кварцевый эталон.

На температурной зависимости теплоемкости кристалла $(\text{ND}_4)_3\text{VO}_2\text{F}_4$ обнаружены три аномалии C_p (рис. 2,) при температурах, близких к температурам

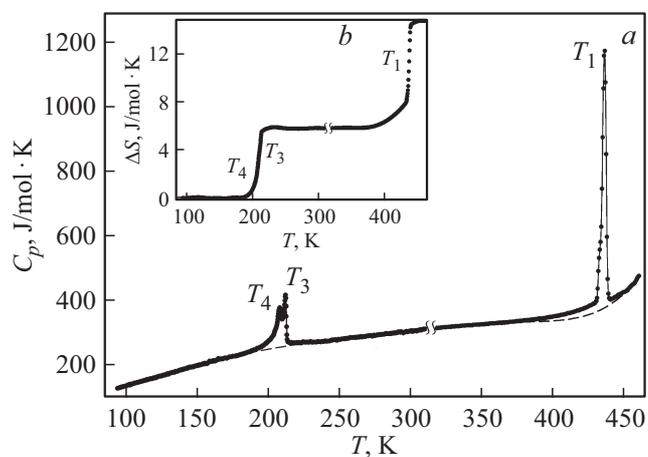


Рис. 2. Температурные зависимости теплоемкости (a) и энтропии фазовых переходов (b) в кристалле $(\text{ND}_4)_3\text{VO}_2\text{F}_4$ в широком интервале температур.

фазовых переходов T_1 , T_3 и T_4 , наблюдавшимся в кристалле $(\text{NH}_4)_3\text{VO}_2\text{F}_4$ (табл. 2). Таким образом, аномалия, наблюдавшаяся в протонированном соединении в районе $T \approx 244$ K [19], в дейтерированном кристалле не обнаружена, то есть в нем, судя по всему, отсутствует фазовый переход $Immm(I222) \leftrightarrow \text{ромбическая}$. Поэтому для удобства сравнения характеристик переходов низкотемпературным пикам $C_p(T)$ кристалла $(\text{ND}_4)_3\text{VO}_2\text{F}_4$ присвоены индексы T_3 и T_4 (табл. 2).

Аномальный рост $C_p(T)$, наблюдающийся при $T > 440$ K, связан с началом процесса разложения кристалла, который интенсивно развивается при температуре $T' \approx 480$ K и сопровождается уменьшением массы образца. Для получения надежных сведений о термодинамических параметрах фазового перехода при T_1 измерения теплоемкости проводились на нескольких образцах.

Для определения интегральных характеристик фазовых переходов выполнено разделение полной теплоемкости C_p на регулярную решеточную C_l и аномальную $\Delta C_p = C_p - C_l$ составляющие. Экспериментальные данные $C_p(T)$ вдали от аномальных температурных областей интерполировались полиномиальной зависимостью с экстраполяцией на области фазовых переходов (рис. 2, a).

Интегрирование избыточной теплоемкости $\Delta C_p(T)$ позволило получить информацию об изменениях энтальпии, связанных с высокотемпературным фазовым

Таблица 2. Некоторые термодинамические параметры фазовых переходов в оксифторидах $(\text{ND}_4)_3\text{VO}_2\text{F}_4$ и $(\text{NH}_4)_3\text{VO}_2\text{F}_4$ [19] (T_{C_i} — температура Кюри, N_i — степень близости фазового перехода к трикритической точке)

Параметр	$(\text{ND}_4)_3\text{VO}_2\text{F}_4$	$(\text{NH}_4)_3\text{VO}_2\text{F}_4$ [19]
T_1, K	436.6 ± 0.5	438 ± 1
$\Delta S_1, \text{J/mol} \cdot \text{K}$	8.7 ± 0.9	9.7 ± 1.0
$(dT_1/dp)_{\text{расч}}, \text{K} \cdot \text{GPa}^{-1}$	130	—
T_2, K	—	244.0 ± 0.2
$\Delta S_2, \text{J/mol} \cdot \text{K}$	—	0.18 ± 0.04
T_3, K	212.10 ± 0.05	210.2 ± 0.2
$(A_7^2/B)_{T_3}, \text{J/mol} \cdot \text{K}^2$	-0.8	-0.4
$(A_7^3/C)_{T_3}, \text{J/mol} \cdot \text{K}^3$	5.8	1.1
$T_3 - T_{C3}, \text{K}$	2.2	1.4
N_3	-0.12	-0.1
$\Delta S_3, \text{J/mol} \cdot \text{K}$	4.8 ± 0.6	6.2 ± 0.7
$(dT_3/dp)_{\text{эксп}}, \text{K} \cdot \text{GPa}^{-1}$	-43 ± 5	-27 ± 3
$(dT_3/dp)_{\text{расч}}, \text{K} \cdot \text{GPa}^{-1}$	-40 ± 10	—
T_4, K	208.1 ± 0.1	205.1 ± 0.2
$(A_7^2/B)_{T_4}, \text{J/mol} \cdot \text{K}^2$	-2.8	-1.3
$(A_7^3/C)_{T_4}, \text{J}^2/\text{mol}^2 \cdot \text{K}^3$	2.8	2.2
$T_4 - T_{C4}, \text{K}$	0.1	0.4
N_4	-0.02	-0.05
$\Delta S_4, \text{J/mol} \cdot \text{K}$	1.00 ± 0.12	0.80 ± 0.12
$(dT_4/dp)_{\text{эксп}}, \text{K} \cdot \text{GPa}^{-1}$	-77 ± 5	-25 ± 3
$(dT_4/dp)_{\text{расч}}, \text{K} \cdot \text{GPa}^{-1}$	-70 ± 20	—

переходом $\Delta H_1 = 3700 \pm 350 \text{ J/mol}$ и последовательно низкотемпературных превращений $\Delta H_3 + \Delta H_4 = 1200 \pm 90 \text{ J/mol}$. Определение в последнем случае только суммарной величины $\Sigma \Delta H$ обусловлено затруднениями выделения индивидуальных энтальпийных вкладов из-за очень близких значений T_3 и T_4 .

Температурное поведение линейного теплового расширения исследовано в интервале температур $T \approx 120\text{--}485 \text{ K}$ на dilatометре NETZSCH DIL402C со скоростью нагревов $dT/dt = 3 \text{ K/min}$. Измерения проводились в инертной атмосфере гелия (скорость потока 50 ml/min). Тепловое расширение измерительной системы было определено в отдельном эксперименте на эталонном образце кварца. Образцы для dilatометрических экспериментов были приготовлены в виде таблеток ($d = 8 \text{ mm}$, $h = 2\text{--}3 \text{ mm}$) путем прессования ($\Delta p \approx 2 \text{ GPa}$) без последующей термообработки ввиду наличия в исследуемом соединении аммонийного катиона.

На температурных зависимостях объемной деформации $\Delta V/V_0 = 3 \cdot (\Delta L/L_0)$ (рис. 3, a) и коэффициента объемного теплового расширения $\beta = 3 \cdot \alpha$ (рис. 3, b и 3, c) наблюдается аномальное поведение в области температур фазовых переходов, установленных в калориметрических экспериментах. Обнаружено, что характер аномалий зависит от термической предыстории образца и наличия/отсутствия в нем механических напряжений. При первом нагреве образца в исходном напряжен-

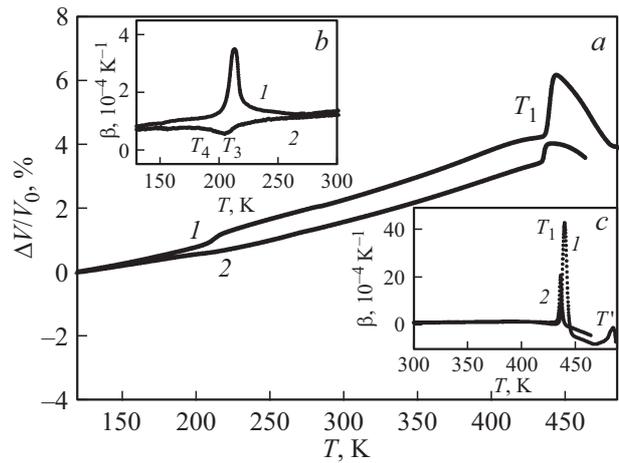


Рис. 3. Температурные зависимости: спонтанной деформации кристалла $(\text{ND}_4)_3\text{VO}_2\text{F}_4$ в исходном напряженном состоянии (1) и после отжига при $T > T_1$ (2) (a) и коэффициента объемного расширения в низкотемпературной (b) и высокотемпературной (c) областях.

ном состоянии, возникающем при прессовании таблеток, наблюдалось значительное скачкообразное увеличение деформации $\delta(\Delta V/V_0) \approx 2\%$ при температуре T_1 и $\delta(\Delta V/V_0) \approx 0.5\%$ в районе T_3 и T_4 (кривая (1) на рис. 3, a). При нагреве до температур $T_1 < T < 450 \text{ K}$, по-видимому, происходит отжиг образца, о чем свидетельствуют результаты повторных измерений. Наблюдалось значительное уменьшение скачка $\delta(\Delta V/V_0)$ при T_1 и изменение знака на отрицательный для аномалий при T_3 и T_4 : $(\delta V/V_0)_3 \approx -0.19\%$ и $(\delta V/V_0)_4 \approx -0.07\%$ (кривая (2) на рис. 3, a).

При нагревании кристалла $(\text{ND}_4)_3\text{VO}_2\text{F}_4$ до $T > 450 \text{ K}$ наблюдается аномальное поведение $\beta(T)$ с максимумом при температуре $T' \approx 480 \text{ K}$ (рис. 3, b), при которой происходит разложение кристаллов, наблюдавшееся также в калориметрических измерениях.

Восприимчивость температур фазовых переходов к давлению изучалась методом дифференциального термического анализа (ДТА). Гидростатическое давление ($p \leq 0.5 \text{ GPa}$) создавалось в сосуде поршень–цилиндр с мультипликатором с использованием силиконового масла в измерительной камере. Масса образца составляла $m \approx 0.025 \text{ g}$. В качестве ДТА-термоэлемента использовалась медь–германиевая термопара, а эталоном служил образец кварца.

Специфические особенности конструкции ДТА-установки не позволили выполнить измерения в области высокотемпературного фазового перехода. В процессе низкотемпературных исследований при атмосферном давлении зафиксированы две аномалии ДТА-сигнала при температурах $T_3 = 212 \pm 1 \text{ K}$ и $T_4 = 209 \pm 1 \text{ K}$ (рис. 4), удовлетворительно согласующихся с данными калориметрических и dilatометрических измерений (табл. 2). Увеличение давления приводит к понижению темпера-

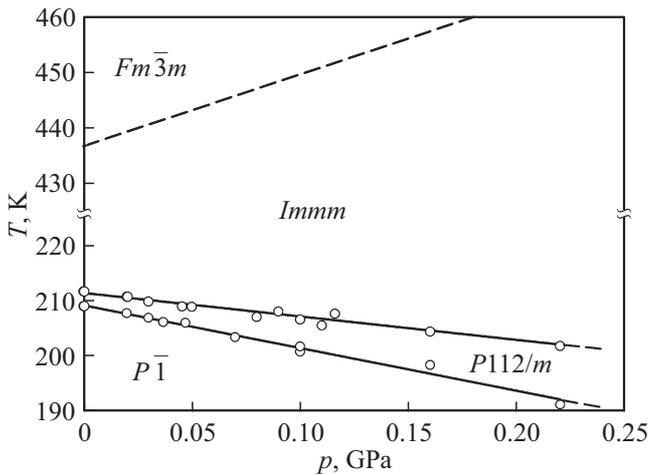


Рис. 4. Фазовая диаграмма температура–давление кристалла $(\text{ND}_4)_3\text{VO}_2\text{F}_4$. Линия раздела фаз $Fm\bar{3}m$ и $Immm$ (штриховая линия) восстановлена на основании расчета $(dT_1/dp)_{\text{расч.}}$.

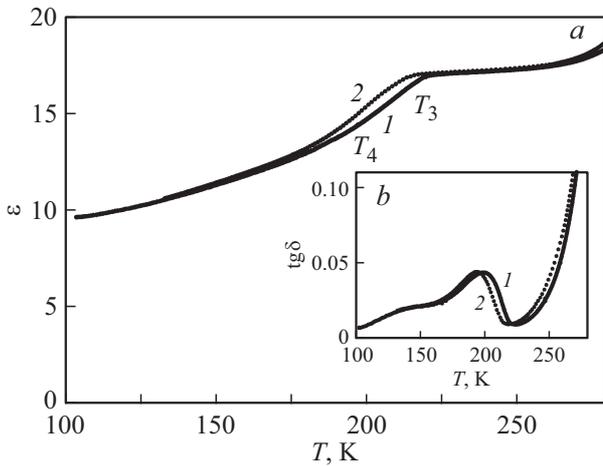


Рис. 5. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости $\varepsilon(T)$ (a) и диэлектрических потерь $\text{tg}\delta(T)$ (b), измеренных в режимах нагрева (1) и охлаждения (2).

тур фазовых переходов со значительно отличающимися отрицательными барическими коэффициентами.

Исследования диэлектрических свойств в диапазоне температур $T \approx 100\text{--}300\text{ K}$ проводились с помощью измерителя иммитанса E7-20 ($\nu = 1\text{ kHz}$) в режимах нагрева и охлаждения ($dT/dt = 0.7\text{ K/min}$). На образцы для измерений $\varepsilon(T)$, приготовленные в виде спрессованных ($\Delta p \approx 2\text{ GPa}$) без термической обработки таблеток ($d = 8\text{ mm}$, $h = 0.7\text{--}1\text{ mm}$), наносились электроды из сусального золота.

На температурной зависимости диэлектрической проницаемости наблюдается anomalous поведение в области фазовых переходов при T_3 и T_4 , связанное со следующими небольшими изменениями диэлектрической проницаемости $\Delta\varepsilon_3 = 1.7$ и $\Delta\varepsilon_4 = 1.2$ (рис. 5, a). Температурная зависимость $\text{tg}\delta$ также характеризуется сложным

аномальным поведением ниже и выше температур T_3 и T_4 , свидетельствующим о росте диэлектрических потерь (рис. 5, b). Именно поэтому надежные измерения в области фазового перехода при T_1 были затруднены. Зависимостям $\varepsilon(T)$ и $\text{tg}\delta(T)$ свойственны значительные гистерезисные явления в области фазовых переходов $Immm \leftrightarrow P112/m$ и $P112/m \leftrightarrow P\bar{1}$.

3. Обсуждение результатов

Сравнительный анализ данных, полученных при исследовании $(\text{ND}_4)_3\text{VO}_2\text{F}_4$ в настоящей работе и для $(\text{NH}_4)_3\text{VO}_2\text{F}_4$ в [19], позволяет сделать ряд выводов относительно влияния дейтерирования на фазовые переходы, наблюдавшиеся в протонированном соединении, и, в частности, на энтропийные и барические параметры.

Высокая степень дейтерирования ($\sim 87\%$ D) не повлияла на симметрию кристалла диоксотетрафторида ванадия при комнатной температуре — в $(\text{ND}_4)_3\text{VO}_2\text{F}_4$ она осталась ромбической (пр. гр. $Immm$). Однако при этом произошло существенное увеличение объема элементарной ячейки ($\sim 1.5\%$) по сравнению с протонированным ванадатом [17]. Следует заметить, что характер и степень связанности анионных полиэдров, по-видимому, играют существенную роль в формировании размерных параметров кристаллической решетки. Замещение $D \rightarrow H$ в оксифторидах с изолированными октаэдрами, $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$, приводило к уменьшению объема элементарной ячейки на $\sim 0.2\%$ [25,26].

Не обнаружено аномалий в поведении исследованных термодинамических свойств $(\text{ND}_4)_3\text{VO}_2\text{F}_4$, которые могли бы быть связаны с фазовым переходом $Immm \leftrightarrow$ ромбическая фаза, наблюдавшимся в $(\text{NH}_4)_3\text{VO}_2\text{F}_4$ при T_2 (табл. 2) [18,19]. То есть изменение химического давления, связанное с увеличением объема ячейки, привело к реализации прямого перехода $Immm \leftrightarrow P112/m$ в $(\text{ND}_4)_3\text{VO}_2\text{F}_4$.

Интегрирование температурных зависимостей аномальных теплоемкостей (рис. 2, a и рис. 6, a) позволило установить величины и поведение энтропии, связанной с последовательностью фазовых переходов $\Delta S_i(T) = \int (\Delta C_p/T) dT$ (рис. 2, b). Вследствие удаленности структурного превращения $Fm\bar{3}m \leftrightarrow Immm$ от низкотемпературных переходов (рис. 2, a) не составляло труда определить изменение энтропии при T_1 (табл. 2). Для переходов $Immm \leftrightarrow P112/m$ и $P112/m \leftrightarrow P\bar{1}$, реализующихся при очень близких температурах T_3 и T_4 , на первом этапе было установлено только суммарное изменение энтропии $\Delta S_3 + \Delta S_4 = 5.8 \pm 0.5\text{ J/mol}\cdot\text{K}$. Для определения индивидуальных энтропий мы воспользовались подходом, успешно примененным нами ранее для выделения аномальных теплоемкостей в фазах $P112/m$ и $P\bar{1}$ оксифторида $(\text{NH}_4)_3\text{VO}_2\text{F}_4$ [19].

Наличие избыточной теплоемкости в довольно широких интервалах температур ниже T_3 и T_4 (рис. 6, a) позволяет выполнить анализ ее поведения в рамках

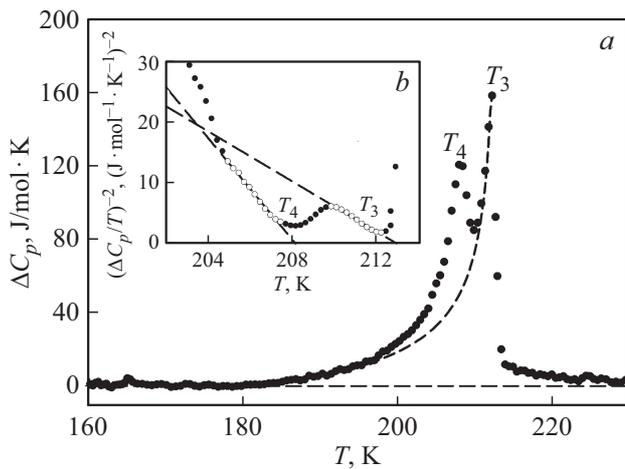


Рис. 6. Температурные зависимости избыточной теплоемкости (a) и квадрата обратной ее величины (b) в окрестности T_3 и T_4 .

термодинамической теории Ландау. В соответствии с одним из следствий этой теории [28] квадрат обратной избыточной теплоемкости является линейной функцией температуры: $(\Delta C_p/T)^{-2} = [2 \cdot (B^2 - 3 \cdot A \cdot C)^{0.5} / A_T^2]^2 + 12 \cdot C(T_0 - T) / A_T^3$. Здесь величины $A_T \cdot (T_0 - T_C) + A_T \cdot (T - T_0) = A' + A_T \cdot (T - T_0) = A$, B и C являются коэффициентами термодинамического потенциала: $\Delta\Phi(p, T, \eta) = A \cdot \eta^2 + B \cdot \eta^4 + C \cdot \eta^6$ (η — параметр перехода, T_C — температура Кюри, T_0 — температура фазового перехода).

Данные, представленные на рис. 6, b, показывают, что ниже T_3 и T_4 температурное поведение величины квадрата обратной избыточной теплоемкости $(\text{ND}_4)_3\text{VO}_2\text{F}_4$ действительно описывается линейными зависимостями от температуры. Это позволило выполнить процедуру разделения индивидуальных вкладов аномальных теплоемкостей путем экстраполяции зависимости $(\Delta C_p/T)^{-2}(T)$, связанной с превращением $Immm \leftrightarrow P112/m$, на область температур ниже T_4 (рис. 6, a) и, таким образом, установить индивидуальные энтропии фазовых переходов ΔS_3 и ΔS_4 (табл. 2).

Из зависимостей $(\Delta C_p/T)^{-2}(T)$ были также определены соотношения между коэффициентами термодинамического потенциала A_T^2/B и A_T^3/C , которые использовались для оценки размерных $T_i - T_{Ci}$ и безразмерных $N_i = \pm [B^2 / (3 \cdot A_T \cdot C \cdot T_{Ci})]^{-0.5}$ параметров, характеризующих степень близости фазовых переходов к трикритической точке (табл. 2). Скачкообразные изменения энтропии (рис. 2, b) и деформации (рис. 3, a) при фазовых переходах свидетельствуют о том, что $(\text{ND}_4)_3\text{VO}_2\text{F}_4$, претерпевает превращения первого рода. В соответствии с этим вычисленные значения N_i для переходов $Immm \leftrightarrow P112/m$ и $P112/m \leftrightarrow P\bar{1}$ имеют отрицательный знак (табл. 2). Из сравнения размерных и безразмерных параметров следует, что переход при T_4 в $(\text{ND}_4)_3\text{VO}_2\text{F}_4$ существенно ближе к трикритической

точке, которая характеризуется условиями $T_i - T_{Ci} = 0$ и $N = 0$. Дейтерирование, с одной стороны, незначительно повлияло на параметры $T_3 - T_{C3}$ и N_3 , а с другой стороны, привело к приближению превращения при T_4 к трикритической точке.

Как было сказано выше, по техническим причинам невозможно было экспериментально исследовать восприимчивость к давлению кристалла $(\text{ND}_4)_3\text{VO}_2\text{F}_4$ в области высокотемпературного фазового перехода $Fm\bar{3}m \leftrightarrow Immm$. Однако наличие сведений о скачках энтропии $\delta S_1 \approx 4.8 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ (рис. 2, b) и деформации $\delta(\Delta V/V_0)_{T1} = 0.006$ (рис. 3, a) позволяют рассчитать соответствующий барический коэффициент $(dT_1/dp)_{\text{расч}}$ (табл. 2), используя уравнение Клапейрона–Клаузиуса.

Для низкотемпературных фазовых переходов, имеющих место в кристалле $(\text{ND}_4)_3\text{VO}_2\text{F}_4$ при T_3 и T_4 , барические коэффициенты dT_i/dp , были определены двумя способами: во-первых, прямыми измерениями сдвига температуры под давлением $(dT_i/dp)_{\text{эксп}}$ и, во-вторых, путем расчета $(dT_i/dp)_{\text{расч}}$ в рамках соотношения Пиппарда $C_p = \beta \cdot V \cdot T_i / (dT_i/dp)_{p=0} + \text{const}$ [29] (табл. 2), используя экспериментальные зависимости $C_p(T)$ и $\beta(T)$. Принимая во внимание трудности, возникающие при определении корректных температурных зависимостей β при температурах ниже T_3 и T_4 , согласие между экспериментальными и рассчитанными барическими коэффициентами можно считать удовлетворительным, что также свидетельствует о надежности результатов независимых экспериментов.

Барический коэффициент для перехода $Fm\bar{3}m \leftrightarrow Immm$ в $(\text{NH}_4)_3\text{VO}_2\text{F}_4$ не был определен [19]. Однако в соответствии с соотношением величин dT_3/dp и dT_4/dp в обоих ванадатах, с большой долей достоверности можно считать, что, как минимум, $dT_1/dp > 0$ и для $(\text{NH}_4)_3\text{VO}_2\text{F}_4$. Таким образом, для обоих оксифторидов, $(\text{ND}_4)_3\text{VO}_2\text{F}_4$ и $(\text{NH}_4)_3\text{VO}_2\text{F}_4$, характерно значительное расширение под давлением температурной области существования ромбической фазы $Immm$.

В дейтерированном кристалле произошли существенное увеличение скоростей понижения температур переходов $Immm \leftrightarrow P112/m$ и $P112/m \leftrightarrow P\bar{1}$ под давлением и рост их различия (табл. 2). Вполне вероятно, что это может быть связано с отсутствием второй ромбической фазы в $(\text{ND}_4)_3\text{VO}_2\text{F}_4$. В результате стабильность моноклинной и триклинной фаз с ростом давления сохраняется до более низких температур, а давление, приводящее к подавлению фазы $P\bar{1}$, оказывается значительно ниже для $(\text{ND}_4)_3\text{VO}_2\text{F}_4$ ($\sim 2.7 \text{ GPa}$), чем для $(\text{NH}_4)_3\text{VO}_2\text{F}_4$ ($\sim 8.2 \text{ GPa}$).

В соответствии с данными, приведенными в табл. 2, дейтерирование привело к небольшому изменению температур фазовых превращений $Fm\bar{3}m \leftrightarrow Immm$, $Immm \leftrightarrow P112/m$ и $P112/m \leftrightarrow P\bar{1}$ по сравнению с протонированным кристаллом. Причем характер изменения температур различный: T_1 уменьшается на $\sim 1 \text{ K}$, а T_3 и T_4 увеличиваются соответственно на $\sim 2 \text{ K}$ и

~ 3 К. Такое изменение температур переходов согласуется с положительным барическим коэффициентом перехода $Fm\bar{3}m \leftrightarrow Immm$ (табл. 2) и фазовой диаграммой температура–давление, охватывающей последовательные превращения $Immm \leftrightarrow P112/m \leftrightarrow P\bar{1}$ в кристалле $(NH_4)_3VO_2F_4$ [19]. Действительно, отмеченное выше увеличение объема элементарной ячейки в дейтерированном ванадате можно рассматривать, как связанное с уменьшением химического давления в кристаллической решетке. Рассчитанная абсолютная величина отрицательного давления ($\Delta p \approx -0.08$ ГПа) для кристалла $(ND_4)_3VO_2F_4$ оказалась существенно больше давления ($\Delta p \approx 0.02$ ГПа), возникающего при дейтерировании аммонийного оксифторида с изолированными октаэдрами $(ND_4)_2MoO_2F_4$ [25,26]. Не исключено, что значительная величина Δp может быть причиной выше отмеченного отсутствия аномалии физических свойств $(ND_4)_3VO_2F_4$, наблюдавшейся в протонированном кристалле при $T_2 \approx 244$ К и связанной с фазовым превращением $Immm \leftrightarrow$ ромбическая фаза [19].

Вследствие сложного двойникования кристалла результаты поляризационно-оптических исследований не позволили сделать однозначного заключения о сегнетоэластической природе фазовых переходов в $(NH_4)_3VO_2F_4$ [18]. Однако выбор centrosymmetrichных пространственных групп позволяет считать, что физическая природа структурных превращений не является сегнетоэлектрической. В пользу этого свидетельствовали также данные диэлектрических исследований: небольшие аномалии на зависимостях $\varepsilon(T)$ [19] в соответствии с [30] интерпретировались как связанные с искажениями структуры, не сопровождающимися возникновением полярных фаз. В настоящей работе не обнаружено значительных аномалий диэлектрической проницаемости и тангенса угла потерь и для $(ND_4)_3VO_2F_4$. Таким образом, природа фазовых переходов в комплексных фторкислородных ванадатах не зависит от состава тетраэдрического полиэдра.

Дейтерирование привело к некоторому уменьшению индивидуальных энтропий фазовых переходов $Fm\bar{3}m \leftrightarrow Immm$ и $Immm \leftrightarrow P112/m$ и в пределах экспериментальной ошибки не вызвало изменений энтропии перехода типа смещения $P112/m \leftrightarrow P\bar{1}$ (табл. 2). В результате произошло уменьшение и суммарных изменений энтропии $\Sigma\Delta S_i$, связанных с искажением структуры при понижении симметрии кристаллической решетки от кубической $Fm\bar{3}m$ до триклинной $P\bar{1}$: $\Sigma\Delta S_i \approx 14.5 \pm 1.7$ Дж/моль·К = $(1.74 \pm 0.20) \cdot R$ для $(ND_4)_3VO_2F_4$ и $\Sigma\Delta S_i \approx 16.9 \pm 1.9$ Дж/моль·К = $(2.03 \pm 0.23) \cdot R$ для $(NH_4)_3VO_2F_4$ [19].

Среди аммонийных оксифторидов $(NH_4)_3VO_2F_4$ является замечательным исключением, так как для него, во-первых, определены сингонии всех фаз [18] и, во-вторых, уточнена структура первой искаженной $Immm(I222)$ фазы [17,20]. Симметрия кубической фазы $Fm\bar{3}m$ для $(NH_4)_3VO_2F_4$ была выбрана по аналогии с родственным ванадатом $(NH_4)_3VOF_5$, для которого

уточнена структура выше T_1 [20]. При анализе структуры предпочтение было отдано модели, в которой центральный атом V смещен по направлению к ребру октаэдра, образованному двумя атомами кислорода, так как этот вариант разупорядочения приводит к некоторому понижению R-фактора. В этом случае все анионные полиэдры должны иметь 12 пространственных ориентаций в фазе $Fm\bar{3}m$. Аммонийные группы также считаются разупорядоченными, но с разной степенью беспорядка: в позициях 8c (две третьих тетраэдров) и 4b (одна треть тетраэдров) тетраэдры имеют соответственно четыре и восемь пространственных ориентаций [20].

В рамках этой структурной модели полное упорядочение анионных и катионных полиэдров должно сопровождаться изменением энтропии: $R \cdot \ln 12 + 2/3R \cdot \ln 4 + 1/3R \cdot \ln 8 = 34.1$ Дж/моль·К = $R \cdot \ln 60$, которое значительно превышает экспериментально установленные значения: $\Sigma\Delta S_i \approx R \cdot \ln 6$ для $(ND_4)_3VO_2F_4$ и $\Sigma\Delta S_i \approx R \cdot \ln 8$ для $(NH_4)_3VO_2F_4$.

Можно было бы предполагать, что это различие обусловлено существованием дополнительных фазовых переходов при более низких температурах, по сравнению с достигнутыми в калориметрических экспериментах (~ 100 К). Действительно, несмотря на триклинную симметрию фазы ниже T_4 , вполне можно было допустить существование изменения структуры с повышением симметрии при понижении температуры, как это, например, наблюдалось в двойных солях фторидов с аналогичной исходной фазой $Fm\bar{3}m$ [31]. Однако при исследованиях спектров КР и ИК вплоть до $T \approx 8$ К не обнаружено каких-либо доказательств в пользу существования фазовых переходов помимо известных [32].

Следует заметить, что изменения энтропии в исследованных ванадатах удовлетворительно согласуются с аналогичными параметрами родственных аммонийных соединений с исходной кубической симметрией $Fm\bar{3}m$, но с другим составом и симметрией фтор-кислородных октаэдров $C_{4v}-(NH_4)_3TiOF_5$ ($\Sigma\Delta S_i \approx 2.18 \cdot R$); $C_{3v}-(NH_4)_3WO_3F_3$ ($\Sigma\Delta S_i \approx 2.03 \cdot R$) [33], для которых уточнение структуры искаженных фаз не выполнено из-за возникновения сложной двойниковой структуры при фазовых переходах [34]. Сравнение этих данных с кубическими фторидами, претерпевающими значительные искажения структуры в результате последовательных: $Fm\bar{3}m \leftrightarrow P2_1/n \leftrightarrow I2/m \leftrightarrow I\bar{1}$ ($(NH_4)_3ScF_6$ — $\Sigma\Delta S_i = 23$ Дж/моль·К = $2.77 \cdot R$) или прямых $Fm\bar{3}m \leftrightarrow I\bar{1}$ ($(NH_4)_3GaF_6$ — $\Sigma\Delta S_i = 23$ Дж/моль·К = $2.77 \cdot R$) фазовых переходов [35], свидетельствует о том, что степень разупорядочения структурных элементов в комплексных фторидах существенно больше. Таким образом, на этот параметр оказывает влияние симметрия шестикоординированного анионного полиэдра, которая является более высокой во фторидах (O_h), чем в ванадиевых оксифторидах (C_{2v}). Действительно, результаты многочисленных экспериментальных калориметрических исследований показали, что максимальные величины энтропии фазовых переходов в аммоний-

ных оксифторидах и фторидах, каркас кристаллической решетки которых образован шестикоординированными анионными полиэдрами, не превышают соответственно $\Sigma\Delta S_i = 2.1 R$ и $\Sigma\Delta S_i = 2.8 R$ [23].

С нашей точки зрения, гигантские изменения энтропии, следующие из модельных представлений о разупорядочении всех структурных элементов в фазе $Fm\bar{3}m$, следует рассматривать, как предельно возможные. И это обстоятельство представляет несомненный интерес с позиций возможности создания высокоэффективных твердотельных барокалорических хладагентов, для которых очень важным параметром является большая величина энтропии фазового перехода [36], т. е. нужно искать пути воздействия на степень разупорядочения структурных элементов. Значительные различия экспериментальных и модельных энтропий фазовых переходов в комплексных оксифторидах позволяют предположить, что для некоторых критических ионов характерен скорее значительный ангармонизм колебаний, чем разупорядочение по нескольким кристаллографическим положениям. В этом случае изменение энтропии пропорционально параметру ангармоничности $\delta = \langle x \rangle^2 / a^2$, который связывает амплитуду колебаний иона x со средним межатомным расстоянием a [37], и может оказаться существенно меньше величины, следующей из модели порядок–беспорядок. В связи с этим следует обратить внимание на то, что уменьшение энтропий в $(ND_4)_3VO_2F_4$ по сравнению с $(NH_4)_3VO_2F_4$ (табл. 2) произошло только для фазовых переходов типа порядок–беспорядок при T_1 и T_3 . Энтропия ΔS_4 для перехода типа смещения практически не изменилась. Таким образом, не исключено, что дейтерирование привело к уменьшению степени ангармонизма колебаний тетраэдрических катионов.

4. Заключение

Выращены кристаллы дейтерированного диоксотетрафторида ванадия (V), $(ND_4)_3VO_2F_4$ и выполнены исследования теплофизических свойств в широком интервале температур.

Установлено значительное увеличение объема элементарной ячейки $(ND_4)_3VO_2F_4$ по сравнению с $(NH_4)_3VO_2F_4$ (~ 1.5%), что привело к изменению химического давления, вызвавшему ряд изменений в картине структурных превращений, имевших место в протонированном ванадате.

1) Вторая ромбическая фаза в $(ND_4)_3VO_2F_4$ выклинивается и вместо последовательных фазовых переходов $Immm \leftrightarrow$ ромбическая фаза $\leftrightarrow P112/m$ имеет место прямой переход $Immm \leftrightarrow P112/m$.

2) Сравнение размерных T_0-T_C и безразмерных N параметров свидетельствует о том, что переход при T_4 существенно ближе к трикритической точке и в значительной мере приближается к ней в результате дейтерирования.

3) Определены барические коэффициенты и построена фазовая диаграмма температура–давление, из которой следует, что рост давления сопровождается расширением температурной области устойчивости ромбической фазы $Immm$ и более быстрым подавлением триклинной фазы в $(ND_4)_3VO_2F_4$. Характер изменения температур фазовых переходов в результате замещения $D \rightarrow H$ согласуется с уменьшением химического давления, обусловленного увеличением объема элементарной ячейки.

4) Диэлектрические исследования показали, что, несмотря на все изменения, физических свойств в результате дейтерирования, природа фазовых переходов осталась несегнетоэлектрической.

5) Суммарные экспериментальные энтропии переходов при T_1 и T_3 в $(ND_4)_3VO_2F_4$ ($\Sigma\Delta S_i \approx R \cdot \ln 6$) и в $(NH_4)_3VO_2F_4$ ($\Sigma\Delta S_i \approx R \cdot \ln 8$) оказались значительно меньше энтропий, следующих из модели разупорядочения структурных элементов в фазе $Fm\bar{3}m$ ($\Sigma\Delta S_i \approx R \cdot \ln 60$) [20], которые, скорее всего, можно рассматривать как предельно возможные для фторкислородных ванадатов. Уменьшение полной энтропии $\Sigma\Delta S_i$ в результате дейтерирования с большой долей вероятности свидетельствует в пользу значительного ангармонизма (но не предельного, соответствующего разупорядочению) колебаний аммонийных тетраэдров.

Список литературы

- [1] H.-Y. Chang, S.-H. Kim, P.S. Halasyamani, K.M. Ok. J. Am. Chem. Soc. **131**, 2426 (2009).
- [2] E.C. Glor, S.M. Blau, J. Yeon, M. Zeller, P. Shiv Halasyamani, J. Schrier, A.J. Norquist. J. Solid State Chem. **184**, 1445 (2011).
- [3] Y. Inaguma, M. Yoshida, T. Katsumata. J. Am. Chem. Soc. **130**, 6704 (2008).
- [4] P.A. Maggard, A.L. Kopf, C.L. Stern, K.R. Poeppelmeier. Cryst. Eng. Commun. **6**, 451 (2004).
- [5] P. Halasyamani, K.R. Heier, M.J. Willis, C.L. Stern, K.R. Poeppelmeier, Z. Anorg. Allg. Chem. **622**, 479 (1996).
- [6] S. Halasyamani, K.R. Heier, C.L. Stern, K.R. Poeppelmeier. Acta Crystallogr. C **53**, 1240 (1997).
- [7] P.A. Maggard, A.L. Kopf, C.L. Stern, K.R. Poeppelmeier, K.M. Ok, P.S. Halasyamani. Inorg. Chem. **41**, 4852 (2002).
- [8] R. Gautier, M.D. Donakowski, K.R. Poeppelmeier. J. Solid State Chem. **195**, 132 (2012).
- [9] D.W. Aldous, P. Lightfoot. Solid State Sci. **11**, 315 (2009).
- [10] R.A.F. Pinlac, C.L. Stern, K.R. Poeppelmeier. Crystals **1**, 3 (2011).
- [11] R. Gautier, M.D. Donakowski, K.R. Poeppelmeier. J. Solid State Chem. **195**, 132 (2012).
- [12] N.F. Stephens, M. Buck, P.J. Lightfoot. J. Mater. Chem., **15**, 4298 (2005).
- [13] R.R. Ryan, S.H. Mastin, M.J. Reisfeld. Acta Crystallogr. B **27**, 1270 (1971).
- [14] S.J. Patwe, A.S. Nagabhusan, K.G. Girija, C.G. Sivan Pillai, A.K. Tyagi. J. Mater. Res. **25**, 1251 (2010).
- [15] M. Leimkühler, R.J. Mattes. Solid State Chem. **65**, 260 (1986).

- [18] С.В. Мельникова, А.Г. Кочарова. ФТТ **51**, 3, 562 (2009).
- [19] V.D. Fokina, M.V. Gorev, A.G. Kocharova, E.I. Pogoreltsev, I.N. Flerov. Solid State Sci. **11**, 836 (2009).
- [20] A.A. Udovenko, E.I. Pogoreltsev, Y.V. Marchenko, N.M. Laptash. Acta Cryst. B **73**, 1 (2017).
- [21] R.L. Withers, F.J. Brink, Yu. Liu, L. Noretn. Polyhedron **26**, 290 (2007).
- [22] A.A. Udovenko, N.M. Laptash. Acta Cryst. B **67**, 447 (2011).
- [23] I.N. Flerov, M.V. Gorev, M.S. Molokееv, N.M. Laptash. Photonic and Electronic Properties of Fluoride Materials (Progress in Fluorine Science Series) / Ed. A. Tressaud, K. Poeppelmeier. Elsevier, Amsterdam (2016). P. 355–81.
- [24] Е.В. Богданов, А.Д. Васильев, И.Н. Флеров, Н.М. Лапташ. ФТТ **53**, 2, 284 (2011).
- [25] И.Н. Флёрров, В.Д. Фокина, М.В. Горев, Е.В. Богданов, М.С. Молокеев, А.Ф. Бовина, А.Г. Кочарова. ФТТ **49**, 6, 1093 (2007).
- [26] E.V. Bogdanov, E.I. Pogoreltsev, M.V. Gorev, I.N. Flerov. Inorg. Chem. **56**, 11, 6706 (2017).
- [27] Bruker AXS TOPAS V4: General profile and structure analysis software for powder diffraction data. — User's Manual. Bruker AXS, Karlsruhe, Germany. (2008).
- [28] К.С. Александров, И.Н. Флёрров. ФТТ **21**, 327 (1979).
- [29] Н. Парсонидж, Л. Стейвли. Беспорядок в кристаллах. Мир, М. (1982). 436 с.
- [30] Б.А. Струков, А.П. Леванюк. Физические основы сегнето-электрических явлений. Наука, М. (1983). 83 с.
- [31] M. Molokееv, S.V. Misjul, I.N. Flerov, N.M. Laptash. Acta Cryst. B **70**, 924 (2014).
- [32] Yu.V. Gerasimova, A.S. Oreshonkov, N.M. Laptash, A.N. Vtyurin, A.S. Krylov, N.P. Shestakov, A.A. Ershov, A.G. Kocharova. Spectrochim. Acta A **176**, 106 (2017).
- [33] И.Н. Флёрров, М.В. Горев, В.Д. Фокина, А.Ф. Бовина, Н.М. Лапташ. ФТТ **46**, 888 (2004).
- [34] A.A. Udovenko, N.M. Laptash. Acta Cryst. B **67**, 447 (2011).
- [35] M.V. Gorev, I.N. Flerov, A. Tressaud. J. Phys.: Condens. Matter **11**, 7493 (1999).
- [36] M.V. Gorev, E.V. Bogdanov, I.N. Flerov. J. Phys D **50**, 384002 (2017).
- [37] В.Г. Вакс. Введение в микроскопическую теорию сегнето-электриков. Наука, М. (1973). 327 с.

Редактор Т.Н. Василевская