

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ  
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ ИМ. Х.И. АМИРХАНОВА ДФИЦ РАН  
ДАГЕСТАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ЧЕЛЯБИНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

# ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ, КРИТИЧЕСКИЕ И НЕЛИНЕЙНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ

## СБОРНИК ТРУДОВ

международной конференции  
15-20 сентября 2019 г., Махачкала

Конференция проводится при финансовой поддержке  
Министерства науки и высшего образования РФ



Издательство «Алеф»  
Махачкала 2019



УДК 537.61  
ББК 22.334  
Ф-16

**Ф-16** Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах. Сборник трудов международной конференции (15-20 сентября 2019 г., Махачкала). – Махачкала: АЛПФ, 2019. – 458 с.

ISBN 978-5-00128-284-6

В настоящий сборник включены материалы, представленные на международную конференцию "Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах".

Конференция проводится Министерством науки и высшего образования РФ, Институтом физики Дагестанского федерального исследовательского центра РАН, Дагестанским государственным университетом, Челябинским государственным университетом.

Материалы воспроизведены с авторских оригиналов, в связи с чем Оргкомитет конференции не несет ответственности за допущенные опечатки и стилистические погрешности.

ISBN 978-5-00128-284-6

© Институт физики Дагестанского ФИЦ РАН, 2019  
© Издательство «АЛПФ», 2019

## ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

**Сопредседатели:**  
чл.-корр. РАН Камлов И.К., Махачкала, Россия  
чл.-корр. РАН Муртазаев А.К., Махачкала, Россия  
Бучельников В.Д., Челябинск, Россия

**Члены оргкомитета:**  
Апурбеков Н.А., Махачкала, Россия  
Калаев С.Н., Махачкала, Россия  
Таскаев С.В., Челябинск, Россия

**Секретари:**  
Абакарова Н.С., Махачкала, Россия

## Члены оргкомитета

академик РАН Асхабов А.М., Сыктывкар, Россия

академик РАН Бражкин В.В., Троицк, Россия

академик РАН Садовский М.В., Екатеринбург, Россия

чл.-корр. РАН Арсеев П.И., Москва, Россия

чл.-корр. РАН Борисов А.Б., Екатеринбург, Россия

чл.-корр. РАН Кзедер В.В., Черноголовка, Россия

чл.-корр. РАН Хохлов Д.Р., Москва, Россия

Абуллагатов И.М., Махачкала, Россия

Выгнев Д.К.-С., Грозный, Россия

Вышков И.В., Челябинск, Россия

Викитков Р.М., Уфа, Россия

Норонцов-Вельяминов П.Н., Санкт-Петербург, Россия

Певлин А.К., Москва, Россия

Кутель К.И., Москва, Россия

Рабаданов М.Х., Махачкала, Россия

Рыков В.Н., Троицк, Россия

Шаров В.Г., Москва, Россия

Skokov K.P., Darmstadt, Germany

Skuteczak H., Warsaw, Poland

Yu S.-C., Cheongju, South Korea

Zhukov A.P., San Sebastian, Spain

## ЛОКАЛЬНЫЙ И ПРОГРАММНЫЙ ОРГКОМИТЕТ

чл.-корр. РАН Муртазаев А.К. – председатель

Харисев К.Ш. – зам. председателя

Абакарова Н.С. – секретарь

Алиев А.М.

Арсланов Р.К.

Бабиев А.Б.

Ибрагимов М.К.

Ибаев Ж.Г.

Курбанисмаилов В.С.

Магомедов М.А.

Мутайламов В.А.

Рамазанов М.-Ш.К.

Сайпулаева Л.А.



## Влияние дейтерирования на фазовые переходы в диоксотетрафториде ванадия

Е.В. Богданов<sup>1,2</sup>, Е.И. Погорельцев<sup>1,3</sup>, М.В. Горев<sup>1,3</sup>, И.Н. Флеров<sup>1,3</sup>

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

<sup>2</sup> Институт инженерных систем и энергетики, Красноярский аграрный университет, Красноярск, Россия

<sup>3</sup> Институт инженерной физики и радиоэлектроники, Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия  
e-mail: evbogdanov@iph.krasn.ru

Оксифториды ванадия (VOF), благодаря способности атома ванадия менять валентные состояния, формируют различные искаженные фторкислородные октаэдры, которые могут привести к наличию полярных свойств. Однако в большинстве VOF фторкислородный анион разупорядочен. Полностью упорядоченное состояние наблюдается только в кристалле  $K_2VO_2F_3$ , а в кристалле  $(NH_4)_3VO_2F_4$ , который относится к семейству эльпасолитов и при комнатной температуре (RT) имеет ромбическую симметрию (пр. гр. *Ihmm*), обнаружено сегнетоэлектрическое и протонпроводящее состояние [1].

Структурные исследования диоксотетрафторида и оксопентофторида ванадия показали, что кристаллы  $(NH_4)_3VOF_5$  и  $(NH_4)_3VO_2F_4$  при комнатной температуре характеризуются ромбической симметрией [пр. гр. *Ihmm* ( $Z = 6$ ) и *I222* ( $Z = 6$ )] и имеют два независимых фторкислородных аниона в структуре [2]. Выше RT соединения претерпевают фазовые переходы в высокосимметричные динамически разупорядоченные структуры (пр. гр. *Fm3m*,  $Z = 4$ ) с 6 и 12 пространными ориентациями фторкислородного октаэдра, соответственно. Аммонийные тетраэдры разупорядочены и/или частично упорядочены в исходной кубической пр. гр. *Fm-3m* и первой искаженной *Ihmm/I222* фаз.

Теплофизические исследования  $(NH_4)_3VO_2F_4$ , показали наличие четырех последовательных фазовых переходов первого рода (*Fm-3m* ↔ *I222* ↔ ромбическая ↔ *P112/m* ↔ *P-1*) при температурах:  $T_1 = 438$  К,  $T_2 = 244$  К,  $T_3 = 210$  К и  $T_4 = 205$  К. Кристалл  $(NH_4)_3VOF_5$ , испытывает последовательность фазовых превращений первого рода (*Fm-3m* ↔ *Ihmm* ↔ *моноклиная* ↔ *P-1*) при температурах:  $T_1 = 349$  К,  $T_2 = 230$  К и  $T_3 = 221$  К. Появление при  $T < T_2$  двойников различной ориентации препятствует уточнению структуры второй ромбической, моноклиной и триклинной фаз. Результаты колебательной спектроскопии подтверждают динамический характер упорядочения, полное упорядочение VOF октаэдров наблюдается при сверхнизких температурах (35К), где происходит полное замораживание ориентационного движения аммониевых тетраэдров.

В настоящей работе выполнены исследования влияния дейтерирования аммонийного катиона на процессы упорядочения в диоксотетрафториде и оксопентофториде ванадия.

В результате дейтерирования кристалла  $(ND_4)_3VO_2F_4$  обнаружено значительное увеличение объема элементарной ячейки по сравнению с протонированным  $(NH_4)_3VO_2F_4$  (~ 1.5 %) [3], что привело к изменению химического давления. Вторая ромбическая фаза в  $(ND_4)_3VO_2F_4$  выклинивается и вместо последовательных фазовых переходов *Ihmm* ↔ ромбическая фаза ↔ *P112/m* имеет место прямой переход *Ihmm* ↔ *P112/m*. При увеличении внешнего давления температурной области устойчивости ромбической фазы *Ihmm* расширяется. Характер изменения температур фазовых переходов в результате замещения D → H согласуется с уменьшением химического давления. При дейтерировании  $(NH_4)_3VOF_5$ , имеющего выделенное направление (одиночная связь V-F), обнаружено существенно меньшее увеличение объема элементарной ячейки (~ 0.2 %), близкая величина наблюдалась в результате дейтерирования аммонийной группы в кристаллах  $(NH_4)_2MeO_2F_4$  ( $Me = W, Mo$ ) [4]. При увеличении внешнего давления  $(NH_4)_3VOF_5$  происходит выклинивание искаженной *моноклиной фазы* и наблюдается прямой переход *Ihmm* ↔ *P-1*. Диелектрические исследования показали, что в результате дейтерирования, природа фазовых переходов осталась несегнетоэлектрической.

Суммарные экспериментальные энтропии переходов  $(ND_4)_3VO_2F_4$  ( $\Sigma\Delta S_i \approx R \cdot \ln 6$ ) и в  $(NH_4)_3VO_2F_4$  ( $\Sigma\Delta S_i \approx R \cdot \ln 8$ ) и  $(ND_4)_3VOF_5$  ( $\Sigma\Delta S_i \approx R \cdot \ln 4$ ) и в  $(NH_4)_3VOF_5$  ( $\Sigma\Delta S_i \approx R \cdot \ln 6$ ) оказались значительно меньше энтропий, следующих из модели разупорядочения структурных элементов в фазе *Fm-3m* ( $\Sigma\Delta S_i \approx R \cdot \ln 60$ ) [2], 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 колебаний аммонийных тетраэдров.

Исследование выполнено 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.

- [1] S.J. Patwe, A.S. Nagabhusan, K.G. Girija, C.G. Sivan Pillai, A.K. Tyagi, J. Mater. Res., 25, 1251–1263 (2010).
- [2] A.A. Udovenko, E.I. Pogoreltsev, Y.V. Marchenko and N.M. Laptash. Acta Cryst. B73, 1085 (2017).
- [3] Е.В. Богданов, Е.И. Погорельцев, М.В. Горев, М.С. Молоков, И.Н. Флеров. ФТТ, 61 (2), 10 (2019).
- [4] E.V. Bogdanov, E.I. Pogoreltsev, M.V. Gorev and I.N. Flerov. Inorg. Chem., 56 (11), 6706 (2017).