

На правах рукописи

МОЛОКЕЕВ Максим Сергеевич

СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ ВО
ФТОР-КИСЛОРОДНЫХ ЭЛЬПАСОЛИТАХ

Специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Красноярск 2007

Работа выполнена в Институте физики им. Л.В. Киренского Сибирского Отделения Российской академии наук.

Научный руководитель
кандидат физико-математических наук

Васильев Александр Дмитриевич

Официальные оппоненты

доктор физико-математических наук, профессор

Исхаков Рауф Садыкович

кандидат технических наук, доцент

Якимов Игорь Степанович

Ведущая организация

Институт неорганической
химии им. А.В. Николаева
СО РАН

Защита состоится “ 21 ” декабря 2007 года в 14 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 50 стр. 38.

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

Автореферат разослан “ 14 ” ноябрь 2007г.

Ученый секретарь
Диссертационного совета Д 003.055.02
доктор физико-математических наук

Втюрин Александр Николаевич

Общая характеристика работы

Актуальность работы

Одной из наиболее важных задач в физике твердого тела является исследование возможности получения материалов с экстремальными свойствами различной физической природы. Решение такой задачи всегда требует установления взаимосвязи между свойствами и строением исследуемых материалов. Для определения строения кристаллических тел используются дифракционные, спектроскопические и резонансные методы.

Среди интересных и востребованных кристаллов, исследуемых в последние годы, немало сегнетоэлектриков и сегнетоэластиков. К таким, например, относятся многие представители семейства перовскитоподобных кристаллов, строение которых основано на связанных вершинах октаэдрах. Кристаллы этого семейства химически стабильны и часто представляют собой монокристаллы хорошего качества. Научный интерес к ним усиливается тем, что при изменении внешних условий они нередко претерпевают фазовые превращения с резким изменением свойств. Их физические характеристики (спонтанная поляризация, спонтанная деформация, пьезо- и пироэлектричество, нелинейные оптические свойства и др.) зачастую в десятки раз превышают аналогичные параметры сегнетоэлектриков и сегнетоэластиков с другим типом структур. Поэтому они используются в устройствах радио-, акусто- и оптоэлектроники, нелинейной оптики, квантовой электроники, в конденсаторах, микрорефрижераторах, актюаторах и др. Число изученных соединений, принадлежащих данному классу, с каждым годом растет, а их мировой рынок оценивается в 10 млрд. долларов. Последнее время значительное внимание уделяется не только оксидам, но фторидам и оксифторидам. Перовскитоподобные соединения, содержащие фтор, обладают рядом дополнительных свойств необходимых для получения перспективных лазерных материалов, керамик с низкой температурой спекания, а также оптической памяти и электрооптических модуляторов. Высокая стабильность диэлектрической проницаемости и низкие диэлектрические потери в оксифторидах делают возможным изготовление на их основе недорогих мультислойных миниконденсаторов. К тому же перовскитоподобные оксифториды могут рассматриваться как более экологически чистые соединения, так как в качестве катионов нет необходимости использовать токсичные элементы, например, свинец. В настоящее время расширение класса исследуемых соединений осуществляется не только изменением содержания фтора в анионах, но и посредством замещения атомарных катионов на молекулярный ион аммония. Это приводит к изменению вида химической связи в кристаллах, а, следовательно, и к изменению температуры фазового перехода. Однако изучение таких соединений находится еще на начальном этапе и информация о них либо частичная, либо отсутствует.

Цели и задачи работы

Целью настоящей работы является определение структур низко- и высокотемпературных фаз ряда родственных перовскитам оксифторидов типа криолита-эльпасолита с катионами различных форм и размеров в неэквивалентных кристаллографических позициях и с анионами различной локальной симметрии. Определение влияния катионного замещения на область стабильности кубической фазы, установление механизмов фазовых переходов и упорядочения критических атомов на основе структурных и калориметрических исследований.

Исследованные в настоящей работе соединения были приготовлены в Институте физики СО РАН, а также в Институте химии ДВО РАН (г. Владивосток).

Научная новизна.

Уточнено строение кристаллов Pb_2MgTeO_6 , Pb_2CdWO_6 , Rb_2KScF_6 . Определены структуры низкотемпературных фаз оксифторидов $(NH_4)_2KWO_3F_3$, $(NH_4)_3WO_3F_3$, $K_3WO_3F_3$, а также высокотемпературной фаз $K_3WO_3F_3$ $Cs_2KWO_3F_3$, $Cs_2(NH_4)_3WO_3F_3$, $(NH_4)_3MoO_3F_3$, $(NH_4)_2KMoO_3F_3$, рассмотрены особенности распределения электронной плотности, позволившие выделить атомы, ответственные за фазовые превращения.

Выполнен 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.

Большинство найденных структур являются ранее неизвестными и поэтому могут быть внесены в структурные базы данных.

Кристаллические структуры, определенные в высоко- и низкотемпературной фазе помогли объяснить механизм упорядочения критических атомов при фазовом переходе и глубже понять природу фазового перехода в эльпасолитах.

Полученная взаимосвязь между структурой веществ и их физическими свойствами может быть использована для получения новых материалов с заданными свойствами.

Основные положения, выносимые на защиту.

1. Экспериментальные результаты рентгеновских исследований соединений с общей формулой $A_2BMO_xF_{6-x}$ ($A, B=K, Rb, Cs, NH_4, Cd, Mg$; $M=Mo, W, Te$).

2. Результаты анализа распределения электронной плотности и тепловых параметров атомов и модели структурного разупорядочения кубической фазы фтористых и фтор-кислородных криолитов-эльпасолитов.

Апробация работы.

Результаты работы были представлены и обсуждались на следующих конференциях:

- Региональная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по физике, Владивосток, 2004;
- XVII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков, Пенза, 2005;
- 5 Международный Семинар по Физике Сегнетоэластиков г. Воронеж, 2006.

Личный вклад автора

заключался в участии совместно с руководителем в постановке задач и выборе объектов исследования, в самостоятельном проведении поисковых структурных исследований, в обработке, анализе и интерпретации результатов исследований, включая полученные и другими экспериментальными методами.

Публикации

В диссертационную работу включены результаты, опубликованные в 4 статьях в центральной и зарубежной печати.

Структура и объем диссертации.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и библиографии. Общий объем диссертации 87 страниц, включая 39 рисунков, 26 таблиц и список литературы из 61 наименований.

Работа была выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (гранты 03-02-16079, 06-02-16102), грант Президента РФ по поддержке научных школ (гранты НШ-939.2003.2, НШ-4137.2006.2), программы ОФН РАН 2.5 «Новые материалы и структуры», Красноярского краевого фонда науки – РФФИ (гранты 05-02-97707-р_Енисей, 07-02-96800-р_Енисей), Красноярского краевого фонда науки (грант 17G015), Сибирского отделения РАН (Лаврентьевский конкурс молодежных проектов, грант №51)

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 приведена классификация видов беспорядка в кристаллах. Неупорядоченность в кристалле бывает трех видов: позиционный беспорядок, ориентационный беспорядок и магнитная неупорядоченность. С точки зрения модельного подхода в твердых телах различают фазовые переходы типа смещения или типа порядок-беспорядок. Показаны изменения энтропии при фазовых переходах типа смещения и порядок-беспорядок, что позволяет совместно со структурными данными выбрать модель описания конкретного процесса упорядочения.

В этой главе также рассмотрены особенности структуры криолита-эльпасолита, образованной чередующимися неравновеликими октаэдрическими ионными группами. Рассмотрены характерные виды разупорядочения для эльпасолитов и криолитов. 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. 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} , благодаря статистическому распределению атомов кислорода и фтора по общим позициям.

Описаны современные экспериментальные методики для решения задач по определению вида беспорядка и механизма упорядочения, отмечены их основные преимущества и недостатки.

На основе анализа современного состояния изученности описания фазовых переходов в перовскитоподобных фторидах и оксифторидах сформулированы задачи диссертационной работы.

Во второй главе приведено описание дифракционных методов, используемых для решения поставленных задач в диссертации. Подробно рассмотрен рентгеноструктурный анализ как наиболее распространенный на сегодняшний день, особенно после открытия синхротронного излучения.

Представлены все этапы определения структур от экспериментальной части по измерению интенсивностей и получения от них предварительной информации по параметрам ячейки и пространственной группе до методов поиска и уточнения структур. Рассмотрены преимущества и недостатки

монокристалльных и порошковых современных дифрактометров. Описано программное обеспечение, используемое в решении поставленных задач.

В настоящей работе использовался порошковый дифракционный метод так как монокристалльные образцы не выращивались, либо распадались на множество доменов при фазовом переходе.

В третьей главе представлены подробные сведения о кристаллических структурах соединений с октаэдрическими анионами $(\text{BO}_6)^{3-}$ и $(\text{BF}_6)^{3-}$, ($\text{B}=\text{Te}$, Mg ; $\text{B}'=\text{Sc}$).

Кислородные соединения со структурой перовскита (ABO_3 , $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$, $Z=1$) давно рассматриваются как модельные объекты из-за чрезвычайного разнообразия их физических свойств и относительной простоты строения кристаллической решетки. Способность перовскитов изменять набор атомов в широких пределах является очень полезной для получения материалов с необходимыми свойствами. Одной из возможностей влияния на их свойства является замена катиона В на два различных катиона В' и В'', приводящее в некоторых случаях к образованию структуры эльпасолита $\text{A}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_6$. Степень упорядочения катионов В' и В'' существенно влияет как на физическую природу, так и на природу фазового перехода.

Структура искаженных фаз большинства таких соединений, а также механизмы переходов до сих пор являются нерешёнными и обсуждаются в литературе. Наибольшее внимание при этом уделяется обширному ряду содержащих свинец соединений $\text{Pb}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_6$, который богат релаксорами и композиционно упорядоченными перовскитами.

Рентгенограммы поликристаллических образцов $\text{Pb}_2\text{MgTeO}_6$ и Pb_2CdWO_6 для последующего уточнения структуры методом Ритвельда получены на дифрактометре D8ADVANCE. Образец $\text{Pb}_2\text{MgTeO}_6$ снимался при комнатной температуре с экспозицией 8 секунд в точке. Так как при комнатной температуре Pb_2CdWO_6 находится в низкотемпературной, искаженной фазе, то для получения рентгенограммы кубической фазы образец нагревался в температурной камере ТТК-450.

Параметры ячейки обоих соединений определены при помощи программы WTREOR и уточнены в ходе подгонки профиля с использованием программы WINPLOTR. Результаты уточнения структур представлены в табл.1 и табл.2.

Таблица 1. Координаты и тепловые параметры атомов соединения $\text{Pb}_2\text{MgTeO}_6$

атом	q	x	y	z	$B_{\text{iso}}, \text{\AA}^2$
Te	1.0	0	0	0	0.25(6)
Mg	1.0	0.5	0.5	0.5	1.1(3)
Pb	1.0	0.25	0.25	0.25	1.31(4)
O	1.0	0.236(1)	0	0	0.7(2)

Таблица 2. Координаты и тепловые параметры атомов соединения Pb_2CdWO_6

атом	q	x	y	z	$B_{\text{iso}}, \text{\AA}^2$
W	1.0	0	0	0	0.83(8)
Cd	1.0	0.5	0.5	0.5	1.8(1)
Pb	1.0	0.25	0.25	0.25	4.6(1)
O	1.0	0.217(1)	0	0	7.9(7)

Анализ электронной плотности соединений $\text{Pb}_2\text{MgTeO}_6$ и Pb_2CdWO_6 показал, что замещение катионов Mg в позиции (0,5;0,5;0,5) и Te в позиции (0;0;0) на катионы с большим радиусом привело к существенному разупорядочению высокотемпературной фазы, которое проявилось в разупорядочении октаэдрической подрешетки. Из разностной электронной плотности (рис.1) видно что в Pb_2CdWO_6 ион кислорода обладает ярко выраженной неизометричной формой теплового колебания, что говорит о смещении атома O при фазовом переходе.

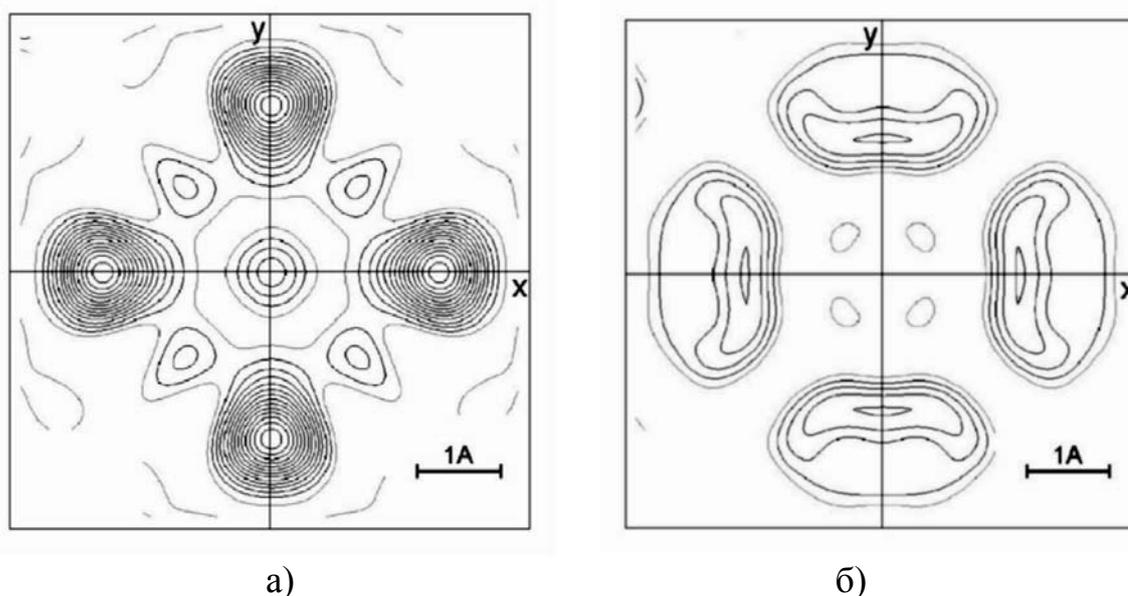


Рис. 1. Сечение разностной электронной плотности с шагом между изолиниями $0.4e/\text{\AA}^3$ через октаэдр а) TeO_6 в $\text{Pb}_2\text{MgTeO}_6$; б) WO_6 в Pb_2CdWO_6 .

Большое значение теплового параметра атома Pb в Pb_2CdWO_6 может быть связан с его разупорядочением вдоль направления [100]. В этом случае при полном упорядочении атомов свинца изменение энтропии должно стать $2R\ln 6 = R\ln 36$, так как в этой модели существует 6 равновероятных положений атома Pb. Для модели разупорядочения вдоль [110] изменение энтропии может быть либо $2R\ln(12/2) = R\ln 36$, либо $2R\ln(12/4) = R\ln 9$ так как в искаженной фазе должно остаться разупорядочение по 2 или 4 положениям. Значения изменения энтропии, вычисленные теоретически намного больше экспериментального значения $\Delta S = 11,1 \pm 0,6 \text{ Дж/мольК} \approx 1,33R$, поэтому такие модели не могут быть реализованы. В модели [111] изменение энтропии равно $2R\ln(4/2) = R\ln 4$, что

близко к измеренному значению. Однако в этом случае на упорядочение атомов кислорода остается лишь малая доля изменения энтропии, которая может реализовываться при переходах типа смещения.

Рентгенограмма поликристаллического образца Rb_2KScF_6 получена с экспозицией 18 секунд в точке. Поиск и уточнение структуры проводился по схеме аналогичной для Pb_2CdWO_6 . Результаты уточнений координат атомов, изотропных тепловых параметров и заселённостей позиций приведены в табл. 3. Разностная электронная плотность сечения, проходящего через октаэдр ScF_6 , представлена на рис. 2.

Таблица 2. Координаты и тепловые параметры атомов соединения Rb_2KScF_6

Атом	q	x	y	z	$B_{\text{iso}}, \text{\AA}^2$
Sc	1.0	0	0	0	0.8(1)
K	1.0	0.5	0.5	0.5	3.0(2)
Rb	1.0	0.25	0.25	0.25	3.21(4)
F	1.0	0.223(4)	0	0	6.7(2)

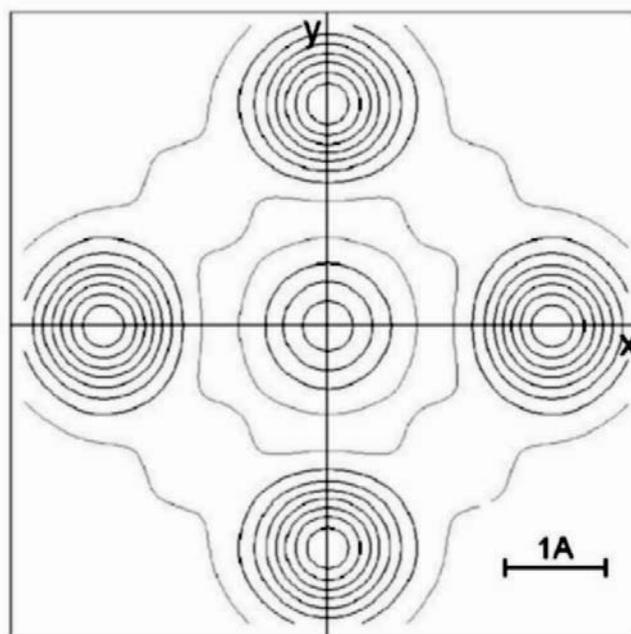


Рис. 2. Сечение разностной электронной плотности с шагом между изолиниями $0.4e/\text{\AA}^3$ через октаэдр ScF_6 .

Анализ сечения разностной электронной плотности показал, что колебания атома F происходит почти изотропно. Однако в отличие от соединения $\text{Pb}_2\text{MgTeO}_6$, в котором также колебание происходит изотропно, его тепловой параметр гораздо больше, что говорит о большем разупорядочении. Величина теплового параметра почти равна величине изотропного теплового параметра, полученного в ходе уточнения структуры Pb_2CdWO_6 , но вид электронных плотностей у них сильно отличается. Это говорит о разных механизмах разупорядочения. Также обнаружено, что во фториде оба катиона,

находящиеся в позициях 4а и 8с разупорядочены, а в оксидах разупорядочение испытывает лишь катион, находящийся в позиции 8с.

В четвертой главе представлены подробные сведения о кристаллических структурах соединений с анионами $(\text{MO}_3\text{F}_3)^{3-}$, ($\text{M}=\text{W}, \text{Mo}$).

Оксифториды с общей формулой $\text{A}_2\text{BMO}_3\text{F}_3$ ($\text{A}, \text{B} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$; $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) отличаются от “чистых” оксидов и фторидов более низкой (некубической) симметрией шестикоординированного аниона (квазиоктаэдра), которая в соответствии с цис- и транс-конфигурациями расположения лигандов может быть тригональной (C_{3v}) или ромбической (C_{2v}). Несмотря на это обстоятельство, большинство оксифторидов обладает кубической симметрией (пр. гр. $\text{Fm}\bar{3}\text{m} - \text{G}_0$), благодаря статистическому разупорядочению атомов F(O). Некоторые вещества $\text{A}_2\text{BMO}_3\text{F}_3$ претерпевают сегнетоэлектрический и/или сегнетоэластический фазовый переход при охлаждении. Температуры их фазовых переходов и структурные деформации зависят от катионов А и В. Недавно было обнаружено, что оксифториды, содержащие катион аммония в одном или двух неэквивалентных кристаллографических позициях, также претерпевают фазовый переход, но только сегнетоэластической природы. На начало исследования существовало недостаточное количество информации о тепловом поведении атомов и структурных искажениях в этих веществах. Поэтому данная глава посвящена исследованию именно таких соединений.

Несмотря на то, что уточнение структуры кубической фазы $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$ уже было проведено, мы провели рентгеновские исследования этого соединения в целях анализа распределения электронной плотности и сравнения с другими фазами. Рентгенограммы поликристаллических образцов $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$ и $(\text{NH}_4)_2\text{KWO}_3\text{F}_3$ получены как при комнатной температуре так и при 113К. Пространственная группа их низкотемпературных фаз $\text{P}2_1/\text{n}$ найдена из условий погасания рефлексов. Установлено, что в результате фазового перехода параметры ячейки этих соединений трансформируются по следующему закону $a' \approx (a+b)/2$, $b' \approx (a-b)/2$, $c' \approx c$ (a, b, c – базис векторов кубической ячейки; a', b', c' – новый базис векторов после преобразования ячейки). Поиск структур проводился при помощи программы FOX, использующей алгоритмы оптимизации для решения структуры методом проб и ошибок в прямом пространстве.

По результатам уточнения структуры кубических фаз построены разностные электронные плотности (рис.3). Координаты атомов и тепловые параметры кубических фаз в табл. 3 и табл. 4. Электронная плотность атомов фтора и кислорода для обоих соединений представляет собой эллипсоид вращения, вытянутый вдоль направления, перпендикулярного ребру ячейки.

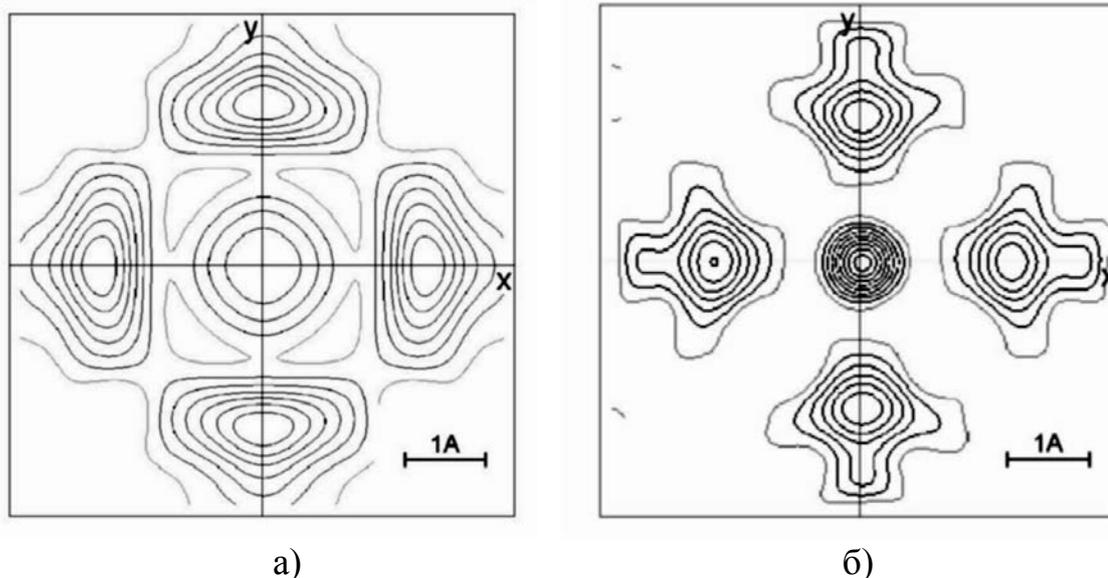


Рис. 3. Сечение разностной электронной плотности с шагом между изолиниями $0.4e/\text{\AA}^3$ через октаэдр WO_3F_3 а) $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$; б) $(\text{NH}_4)_2\text{KWO}_3\text{F}_3$.

Таблица 3. Координаты и тепловые параметры атомов соединения $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$

атом	q	x	y	z	$B_{\text{iso}}, \text{\AA}^2$
W	1.0	0	0	0	1.43(8)
N(1)	1.0	0.25	0.25	0.25	1.0
H	1.0	0.198	0.198	0.198	1.0
N(2)	1.0	0.5	0.5	0.5	1.0
H	1.0	0.558	0.558	0.558	1.0
F(O)	0.5	0.2144(6)	0	0	11.8*

Таблица 4. Координаты и тепловые параметры атомов в $(\text{NH}_4)_2\text{KWO}_3\text{F}_3$

атом	q	x	y	z	$B_{\text{iso}}, \text{\AA}^2$
W	1.0	0	0	0	1.73(2)
K	1.0	0.5	0.5	0.5	1.49(7)
N	1.0	0.25	0.25	0.25	1.0
H	1.0	0.198	0.198	0.198	1.0
F(O)	0.5	0.215(5)	0	0	7.5*

В высокотемпературной фазе октаэдр WO_3F_3 может быть ориентационно разупорядочен либо по 4 (96k), шести (mixed 24e+96j), или восьми (192l) эквивалентным позициям или вращаться на малый угол вокруг трех главных осей. В случае полного упорядочения изменение энтропии должно быть эквивалентно $R \ln 4$, $R \ln 6$ или $R \ln 8$, потому что октаэдр может быть ориентационно разупорядочен по 4, 6 или 8 эквивалентным позициям. Но согласно экспериментальному значению, изменение энтропии в $(\text{NH}_4)_2\text{KWO}_3\text{F}_3$ равен $\Delta S = (0.56 \pm 0.03)R \approx R \ln 1.76$ и фазовый переход не может быть переходом

порядок-беспорядок, поскольку это значение даже меньше чем $R\ln 2 \approx 0.69R$. С другой стороны, довольно большое значение ΔS может быть связано с двумя механизмами структурного искажения, а именно: поворот октаэдра на малый угол и смещение атомов К и N. Это так называемые переходы типа смещения. Так как простой поворот октаэдра вокруг одной из главных осей кубической ячейки дает $\Delta S \approx 0.2R$, то сложение вращения октаэдра вокруг трех осей дает $\Delta S \approx 0.6R$, что близко к экспериментальному значению. В этом случае октаэдр колеблется на малый угол вокруг всех трех осей кубической фазы.

Из рисунков 4 и 5 видно, что октаэдр WO_3F_3 в искаженной фазе действительно поворачивается относительно его положения в кубической фазе и искажается. Угол поворота оценен наложением структур обеих фаз друг на друга и измерением углов $O(F)-W-On(Fn)$, где $(On(Fn))$ – положение кислорода(фтора) в искаженной фазе, $O(F)$ – положение кислорода(фтора) в кубической фазе). Результат оценки следующий: для $(NH_4)_3WO_3F_3$ углы равны $O(F)-W-O1(F1)=9^\circ$, $O(F)-W-O2(F2)=16^\circ$ и $O(F)-W-O3(F3)=22^\circ$, для $(NH_4)_2KWO_3F_3$ углы поворота равны $O(F)-W-O1(F1)=14^\circ$, $O(F)-W-O2(F2)=16^\circ$ и $O(F)-W-O3(F3)=12^\circ$.

Помимо поворота октаэдра и смещения ионов аммония при фазовом переходе в $(NH_4)_3WO_3F_3$, вклад в изменение энтропии должен давать процесс упорядочения катиона аммония, находящегося в позиции 8с. Так как тетраэдр, находящийся в октаэдрической полости обязан быть разупорядоченным как минимум по 2 позициям и при фазовом переходе должен происходить процесс упорядочения с энтропией перехода минимум $R\ln 2$. В нашем случае величина изменения энтропии, измеренная экспериментально для $(NH_4)_3WO_3F_3$, равна $\Delta S = R\ln 7.6$, что достаточно для выполнения этого условия.

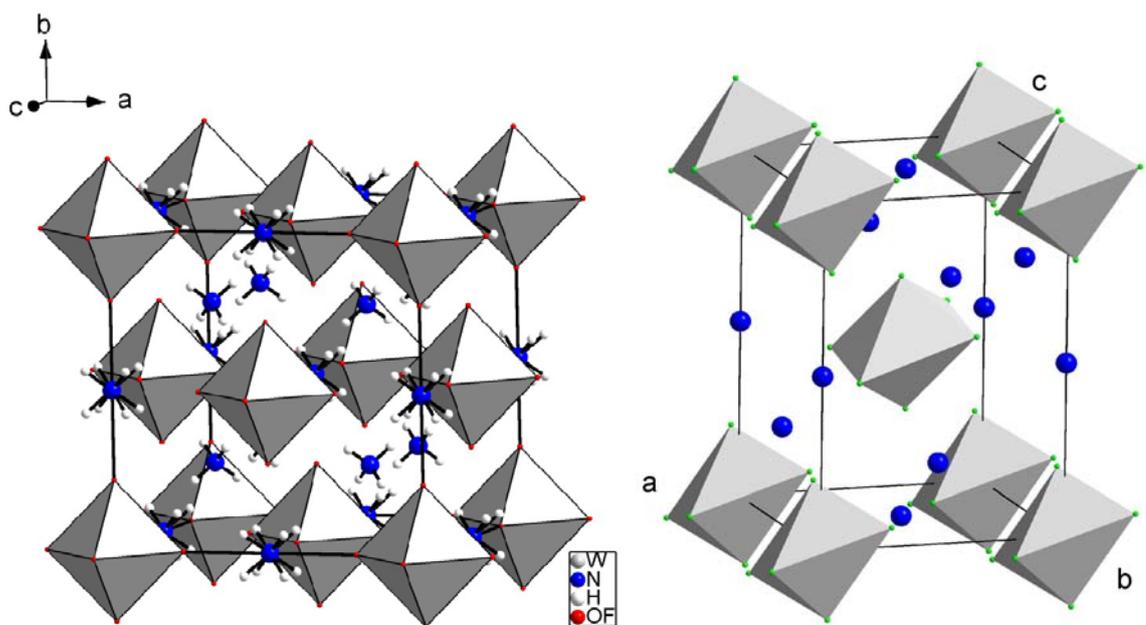


Рис. 4. Структура $(NH_4)_3WO_3F_3$ при а) комнатной температуре; б) 113К

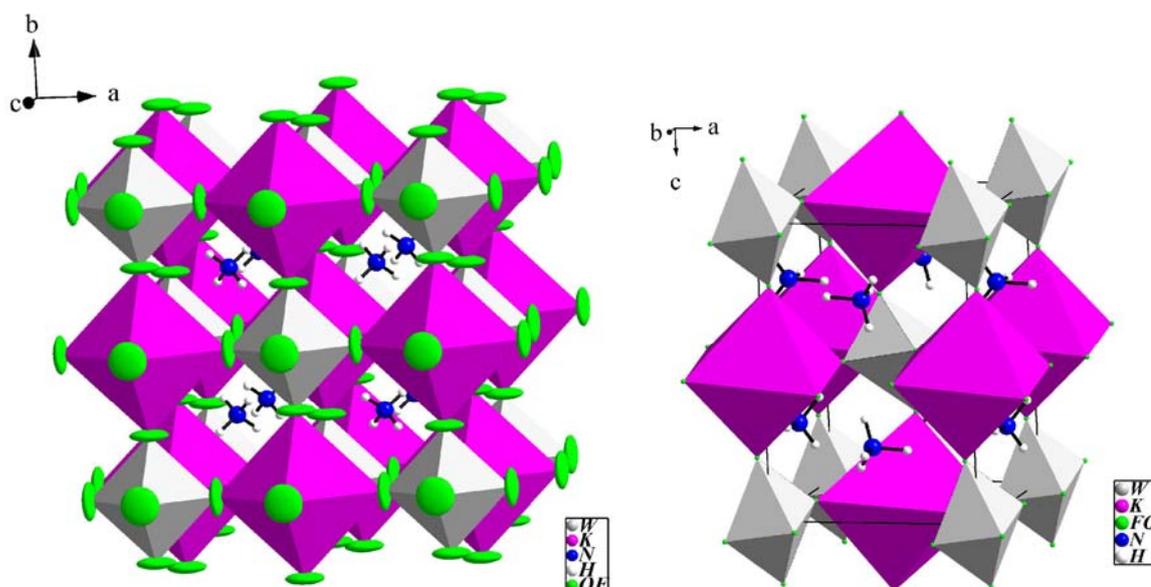


Рис. 5. Структура $(\text{NH}_4)_2\text{KWO}_3\text{F}_3$ при а) комнатной температуре; б) 113К

Замещением ион аммония в $(\text{NH}_4)_2\text{KWO}_3\text{F}_3$ атомарным катионом К было получено соединение $\text{K}_3\text{WO}_3\text{F}_3$, которое в отличие от предыдущих оксифторидов обладает двумя фазовыми переходами при $T_1=414\pm 5\text{K}$, $T_2=452\pm 5\text{K}$ и искаженной фазой при комнатной температуре. Поэтому для получения рентгенограммы кубической фазы образец нагревался в температурной камере. Рентгенограмма промежуточной фазы, в интервале температур 414-452К, не показала никаких отличий по сравнению с высокотемпературной рентгенограммой. Поэтому определить структурные характеристики этой фазы не удалось, однако структуры высокотемпературной и низкотемпературной фаз были решены. Пространственная группа низкотемпературной фазы Cm установлена по законам погасания.

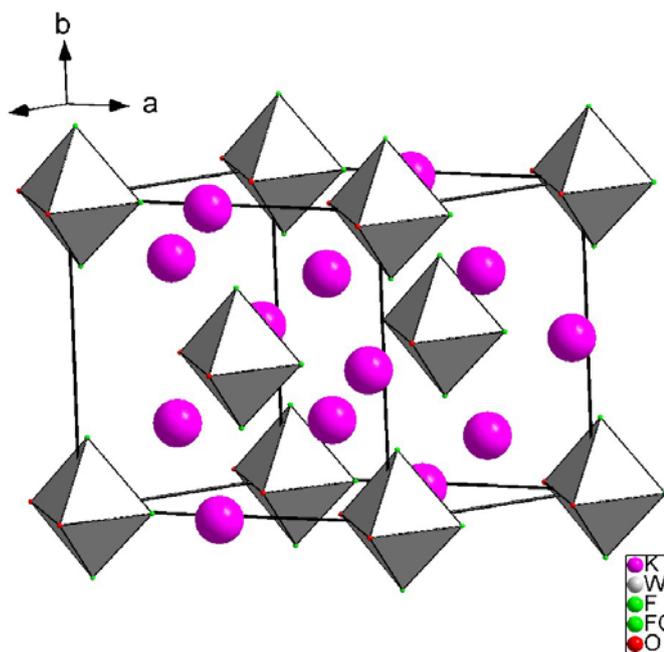


Рис. 6. Структура $(\text{NH}_4)_2\text{KWO}_3\text{F}_3$ при комнатной температуре

Анализ структуры низкотемпературной фазы $K_3WO_3F_3$ показал, что при фазовом переходе происходит смещение двух независимых катионов калия и поворот октаэдра на угол не более 9° (рис. 6). Замещение аммонийного катиона на атомарный ион К привело к существенному изменению механизма упорядочения фазы и симметрии низкотемпературной фазы. Суммарная энтропия перехода равна $R \ln 2.3$ и фазовый переход, как и в $(NH_4)_2KWO_3F_3$ не может быть переходом порядок-беспорядок, поскольку это значение гораздо меньше минимального изменения энтропии $R \ln 4$ для эльпасолитов. С другой стороны довольно большое значение ΔS может быть связано с двумя механизмами структурного искажения, а именно: поворот октаэдра на малый угол и смещение атомов К1 и К2. При этом октаэдр искажается и 2 иона О и 2 иона F, находящиеся в одной плоскости, локализуются, остальные ионы O(F), находящиеся над этой плоскостью, остаются разупорядоченными. Стоит отметить, что замещение $W \rightarrow Mo$, приводящее к структуре $K_3MoO_3F_3$, дает похожий механизм фазового перехода. Помимо смещения ионов К и поворота октаэдра MoO_3F_3 происходит смещение атома Мо от иона F к иону О и октаэдр искажается аналогично вольфрамовому аналогу. Однако отличие состоит в том, что $K_3MoO_3F_3$ при этом испытывает фазовый переход в низкотемпературную фазу с пространственной группой $I1a1$. Несмотря на близость размеров ионов Мо и W структурные и теплофизические отличия таких оксифторидов не редкость. Кроме этого недавние исследования искаженных фаз при комнатной температуре соединений $Na_3MoO_3F_3$ и $Tl_3MoO_3F_3$ показали, что размер одновалентного катиона также существенно влияет на симметрию низкотемпературной сегнетоэлектрической фазы: для натриевого криолита пространственная группа $P1$, а для таллиевого – Pc .

Исследования оксифторидов $Cs_2KWO_3F_3$ и $Cs_2NH_4WO_3F_3$ с целью поиска возможных фазовых переходов выполнялись путем изучения температурной зависимости теплоемкости методом ДСМ. Аномалий теплоемкости, соответствующих тепловым эффектам, связанным с искажениями структур, не наблюдалось вплоть до 110К, т.е. до предельно низкой температуры, достижимой в данном калориметрическом приборе. Согласно предварительным данным КР исследований фазовых переходов в этих соединениях не наблюдалось до температуры кипения жидкого азота. Таким образом, симметрия $Fm\bar{3}m$ эльпасолитов $Cs_2KWO_3F_3$ и $Cs_2NH_4WO_3F_3$ остается стабильной по крайней мере до 80К. Поэтому рентгенограммы поликристаллических образцов $Cs_2KWO_3F_3$ и $Cs_2NH_4WO_3F_3$ получены на дифрактометре только при комнатной температуре. Анализ результатов структурных исследований показал, что в цезиевых эльпасолитах максимумы электронной плотности O(F) локализованы (рис.7). Таким образом, замещение в оксифторидах $A_2BWO_3F_3$ катионов А и В на Cs приводит к повышению стабильности кубической фазы. Однако, в $Cs_2(NH_4)WO_3F_3$ ион аммония обязан быть разупорядоченным как минимум по 2 позициям. Возможно, фазовый переход, связанный с упорядочением иона аммония, происходит при температурах ниже 70К или под давлением.

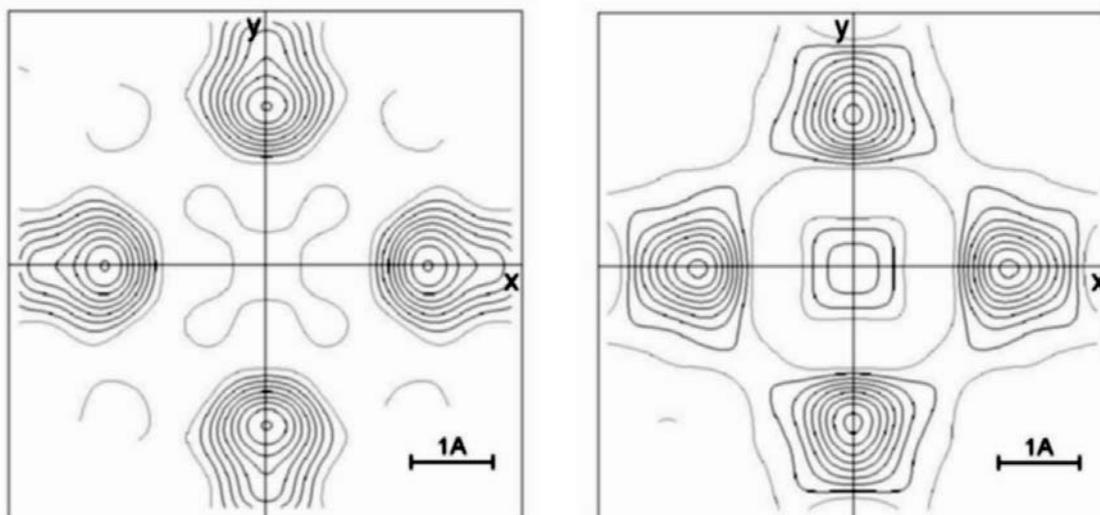


Рис. 7. Сечение разностной электронной плотности с шагом между изолиниями $0.4e/\text{Å}^3$ через октаэдр WO_3F_3 а) $\text{Cs}_2\text{KWO}_3\text{F}_3$; б) $\text{Cs}_2(\text{NH}_4)\text{WO}_3\text{F}_3$.

Из калориметрических исследований установлено, что замещение $\text{W} \rightarrow \text{Mo}$ приводит к изменению рода перехода на первый, но мало влияет на предел устойчивости кубической структуры. При этом величина энтропии перехода в $(\text{NH}_4)_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$ оказалась равной $\Delta S_0 = R \ln 4.8$, что значительно превышает энтропию перехода в вольфрамовом аналоге ($\Delta S_0 = R \ln 1.8$) и свидетельствует о процессах упорядочения в структуре в результате фазового перехода. К тому же, при исследовании теплоемкости этого соединения были обнаружены необычные гистерезисные и релаксационные эффекты: температура фазового перехода в $(\text{NH}_4)_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$ существенно зависела от предыстории образца. Перевести соединение в стабильное состояние можно было путем «отжига» при комнатной температуре в течение 10-15 часов. Так как подобных явлений ни при исследовании теплоемкости, ни на фазовых диаграммах родственных вольфрамовых оксифторидов не наблюдалось, можно было предположить, что упомянутые выше особенности связаны с присутствием атома молибдена в структуре.

Известно, что при замещении атома вольфрама на молибден возрастает степень ковалентности связи $\text{M}-\text{O}$, и это существенно влияет, в частности, на температуру перехода из кубической фазы в криолитах $\text{A}_3\text{MO}_3\text{F}_3$ ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$; $\text{M} = \text{W}, \text{Mo}$). С целью подробного изучения влияния замещения выполнены структурные исследования оксифторидов $(\text{NH}_4)_3\text{MoO}_3\text{F}_3$ и $(\text{NH}_4)_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$.

Экспериментально установлено, что переход в $(\text{NH}_4)_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$ характеризуется большой величиной изменения энтропии $\Delta S_0 = 13.0 \pm 0.7$ Дж/мольК = $1.56R = R \ln 4.8$ и, таким образом, является превращением типа порядок-беспорядок. Энтропия перехода может быть обусловлена процессами упорядочения октаэдров MO_3F_3 и тетраэдров NH_4 . Однако, из анализа электронной плотности следует, что атомы $\text{F}(\text{O})$ в $(\text{NH}_4)_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$ (рис. 8), хотя и совершают анизотропные колебания, в среднем занимают положение на ребре ячейки с большей вероятностью, чем в родственных соединениях $(\text{NH}_4)_2\text{KWO}_3\text{F}_3$ и $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$, и в результате не могут вносить значительного

вклада в энтропию перехода. В то же время сравнение тепловых параметров атомов F(O) свидетельствует об обратном. Величина B_{iso} в молибденовых эльпасолитах (табл. 5,6) примерно сопоставима с вольфрамовыми аналогами (табл. 3,4). Еще одной особенностью структуры молибденового эльпасолита является значительное превышение тепловых параметров атомов молибдена и калия по сравнению с вольфрамовыми соединениями. Можно предполагать, эти атомы также могут принимать участие в механизме фазовых переходов, и отмеченные структурные особенности молибдата приводят к отличию его теплофизических свойств.

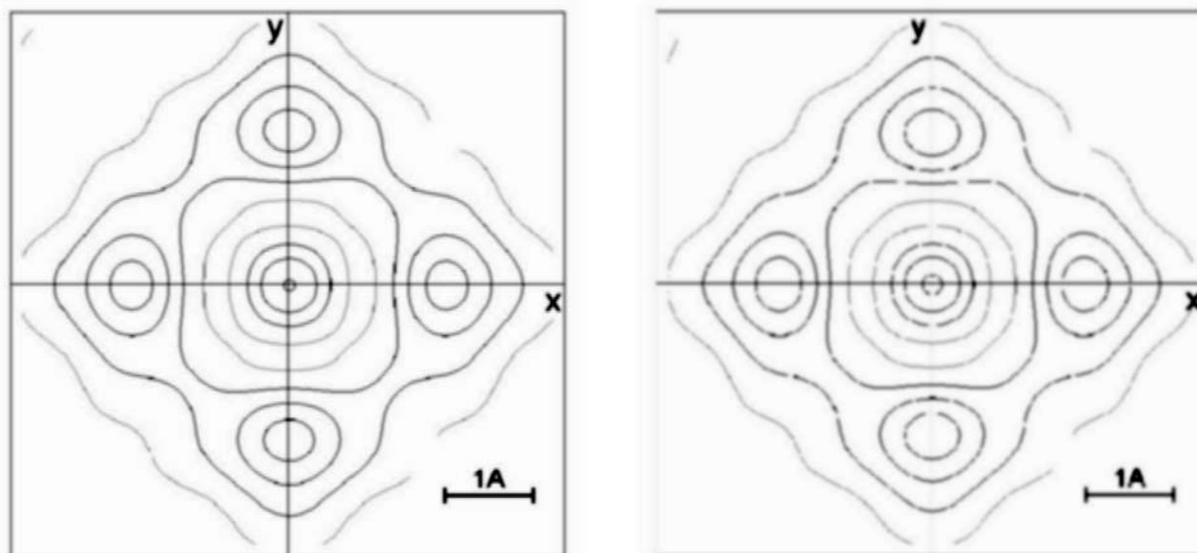


Рис. 8. Сечение разностной электронной плотности с шагом между изолиниями $0.4e/\text{Å}^3$ через октаэдр WO_3F_3 а) $(NH_4)_3MoO_3F_3$; б) $(NH_4)_2KMoO_3F_3$.

Таблица 5. Координаты и тепловые параметры атомов в $(NH_4)_3MoO_3F_3$

атом	q	x	y	z	$B_{iso}, \text{Å}^2$
Mo	1.0	0	0	0	6.23(9)
N1	1.0	0.5	0.5	0.5	3.97(1)
N2	1.0	0.25	0.25	0.25	4.7(2)
F	0.5	0.1889(6)	0	0	13.15*
O	0.5	0.1889(6)	0	0	13.15*

Таблица 6. Координаты и тепловые параметры атомов в $(NH_4)_2KMoO_3F_3$

атом	q	x	y	z	$B_{iso}, \text{Å}^2$
Mo	1.0	0	0	0	3.00(4)
K	1.0	0.5	0.5	0.5	4.44(8)
N	1.0	0.25	0.25	0.25	1.6(1)
H	1.0	0.198	0.198	0.198	1.0
F	0.5	0.215(1)	0	0	6.73*
O	0.5	0.215(1)	0	0	6.73*

Основные результаты и выводы работы.

1. Выполнен совместный анализ структурных и калориметрических данных соединений с общей формулой $A_2BMO_xF_{6-x}$ ($A, B=K, Rb, Cs, NH_4, Cd, Mg$; $M=Mo, W, Te$), позволивший оценить возможность описания в них фазовых переходов с единых позиций.

2. Определены структуры высокотемпературных и для некоторых соединений низкотемпературных фаз оксифторидов. Установлено влияние катионного замещения на область стабильности кубической фазы.

3. Построены распределения электронной плотности в оксифторидах и проведен их анализ. Установлены механизмы фазового перехода и упорядочения критических атомов.

Основные публикации по теме диссертации

1. Flerov I.N., Gorev M.V., Fokina V.D., Bovina A.F., Molokeev M.S., Boiko Yu.V., Voronov V.N., and Kocharova A.G. Structural Phase Transition in Elpasolite $(NH_4)_2KWO_3F_3$. J. Appl. Cryst. – 2004. – 37 – 1–7.
2. Флеров И.Н., Горев М.В., Фокина В.Д., Молокеев М.С., Е.И. Погорельцев, Лапташ Н.М. Теплоемкость, структура и фазовая Т–р диаграмма эльпасолита $(NH_4)_2KMoO_3F_3$. // ФТТ.– 2007.–т.49, №1.–С.136–142.
3. Флёрв 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 $(NH_4)_2KWO_3F_3$. // ФТТ. – 2006. – Т. 48, № 1. – С. 99-105.
4. M.S. Molokeev, A.D. Vasiliev, A.G. Kocharova. Crystal structures of room- and low-temperatures phases in oxyfluoride $(NH_4)_2KWO_3F_3$ // Powder Diffraction. – 2007. – 22 – 227-231.

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