

Погорельцев Евгений Ильич

**ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЯДА
ФТОРКИСЛОРОДНЫХ СЕГНЕТОЭЛАСТИКОВ И
СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ**

Специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Красноярск 2010

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Институте физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения РАН, ФГАОУ ВПО «Сибирский Федеральный Университет».

Научный руководитель -	доктор физико-математических наук, профессор Флёров Игорь Николаевич
Официальные оппоненты -	доктор физико-математических наук Мисюль Сергей Валентинович кандидат физико-математических наук Шнайдштейн Илья Владимирович
Ведущая организация	Воронежский государственный университет

Защита состоится “___” _____ 20__ года на заседании диссертационного совета Д. 003.055.02 при Учреждении Российской академии наук Институте физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения 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 “___” _____ 2010 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 003.055.02,
доктор физико-математических наук



Втюрин А.Н.

Общая характеристика работы

Актуальность работы

Темпы развития современных технологий не позволяют исследователям оставаться в рамках одной науки. Образуется своеобразный симбиоз наук, целью которого является поиск оптимальных путей и способов решения совместных задач. Поэтому вполне логичным, как с фундаментальной, так и прикладной точек зрения, выглядит то, что направление, связанное с *поиском материалов с заданными физическими свойствами*, является общим как для физики и химии твердого тела, так и для материаловедения.

Семейство перовскитоподобных кристаллов (перовскиты AMX_3 , эльпасолиты $A_2A'MX_6$ и криолиты A_3MX_6) на протяжении многих лет остается в сфере внимания научного сообщества по двум причинам. Во-первых, такие структуры имеют ферро-, антиферро- и ферри-электрики, -магнетики, -эластики, а также мультиферроики. Во-вторых, кристаллические, керамические и пленочные материалы с перовскитоподобной структурой находят широкое применение в виде функциональных элементов. До недавнего времени в основном исследовались перовскитоподобные оксиды и галогениды. Однако не меньший интерес представляют материалы со структурой образованной фтор-кислородными октаэдрами. Эти структурные элементы замечательны тем, что, во-первых, обладают дипольным моментом за счет смещения центрального атома по направлению к кислороду, и, во-вторых, несмотря на низкую локальную симметрию, могут образовывать кубическую решетку (пр.гр. $Fm\bar{3}m$, $Z = 4$).

Исследования оксифторидов развиваются двумя путями. Один из них состоит в поиске материалов, изначально являющихся полярными. Другое направление связано с реализацией полярных состояний в результате фазовых переходов. Изучение ряда оксифторидов $A_2A'MO_3F_3$ и $A_3MO_3F_3$ [1] носило скорее заявочный характер, так как в основном позволило выяснить возможность осуществления сегнетоэлектрических и сегнетоэластических состояний в результате фазовых переходов в структурах с атомарными одновалентными катионами. В кубической фазе оксифторидов, безусловно, существует разупорядочение лигандов или октаэдров в целом, и можно ожидать, что фазовые переходы будут сопровождаться процессами упорядочения. Однако изменения энтропии, связанные с искажением структуры и оцененные только для криолитов $A_3MO_3F_3$, оказались весьма малы $\Delta S < R \ln 2$.

Известно, что замечательные физические свойства нередко связаны с переходами типа порядок-беспорядок, которым сопутствуют большие изменения энтропии $\Delta S > R \ln 2$. К таковым, например, относятся магнето- и электрокалорический эффекты, имеющие место в перовскитоподобных кристаллах и представляющие интерес с фундаментальной и технологической точек зрения [2, 3]. На этих эффектах, представляющих собой обратимые изменения энтропии ΔS_{CE} (температуры ΔT_{AD}) твердого тела при изотермическом (адиабатном) изменении внешнего поля возможно осуществление холодильного цикла Карно.

Благодаря значительным величинам параметров ΔS_{CE} и ΔT_{AD} , некоторые перовскитоподобные оксиды, претерпевающие ферромагнитные и сегнетоэлектрические переходы, являются перспективными твердотельными хладагентами, [2, 3]. Однако нередко они содержат атомы свинца или дорогостоящие элементы и, таким образом, не являются оптимальными с экологической и экономической точек зрения. Несомненный интерес представляет поиск путей реализации фазовых переходов порядок-беспорядок в оксифторидах, в которых такие элементы отсутствуют. Первые работы в этом направлении показали, что наличие тетраэдрического катиона аммония в структуре оксифторидов с анионами $\text{WO}_3\text{F}_3^{3-}$ и TiOF_5^{3-} вызывает резкое понижение температуры устойчивости кубической фазы и значительное увеличение энтропии ($\Delta S \approx R \ln 8$) [4].

Цели и задачи работы

Целью настоящей работы являлось дальнейшее развитие фундаментальных представлений о механизме и природе фазовых переходов в структурах с неоднородными анионами.

В соответствии с этим в настоящей работе решались **задачи**, связанные с:

1) изучением роли комбинации одновалентных катионов $(\text{NH}_4)_2(\text{NH}_4) \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{K} \rightarrow \text{Rb}_2\text{K} \rightarrow \text{K}_2\text{Na}$, занимающих позиции $8c$ и $4b$, и структуры полиэдра $\text{M}(\text{Mo}, \text{W})\text{O}_3\text{F}_3 \rightarrow \text{VO}_2\text{F}_4 \rightarrow \text{TiOF}_5$ в устойчивости к фазовым переходам структуры $\text{Fm}\bar{3}m$;

2) определением природы структурных искажений во фтор-кислородных кристаллах с молекулярным, смешанным и атомарным составом катионов;

3) исследованием фазовых диаграмм температура - давление (внешнее и внутреннее), в частности, для оценки калорической эффективности некоторых из исследованных оксифторидов;

4) сравнительным анализом теплофизических свойств исследованных соединений в рамках существующих представлений о механизме разупорядочения структуры $\text{Fm}\bar{3}m$.

Образцы

Исследованные соединения были приготовлены А.Г. Кочаровой и В.Н. Вороновым (Институт физики СО РАН), Н.М. Лапташ (Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток) и Л.И. Исаенко (Институт геологии и минералогии СО РАН, г. Новосибирск).

Научная новизна.

Впервые выполнены систематические исследования ряда термодинамических свойств (теплоёмкость, восприимчивость к давлению, диэлектрическая проницаемость) соединений $\text{A}_2\text{A}'\text{MoO}_3\text{F}_3$, $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$ и $(\text{NH}_4)_3\text{VO}_2\text{F}_4$ с кристаллической решеткой типа эльпасолита-криолита.

На основе анализа данных для молибдатов в сравнении с аналогичными для аммонийных вольфраматов установлено, что устойчивость исходной кубической фазы, механизм и природа структурных превращений существенно за-

висят от электронной структуры центрального атома и набора одновалентных катионов в неэквивалентных кристаллографических позициях.

Показано, что интегральная калорическая эффективность $(\text{NH}_4)_3\text{MoO}_3\text{F}_3$ и $\text{Rb}_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$ сравнима с эффективностью материалов другой физической природы, рассматриваемых в качестве перспективных для развития твердотельного охлаждения.

Установлено, что для ряда оксифторидов $\text{Rb}_2\text{KMO}_x\text{F}_{6-x}$ (M: Ga, Fe, Ti, Mo; x: 0, 1, 3) состав аниона не оказывает значительного влияния на величины энтропии и барические коэффициенты переходов из кубической фазы.

На примере $(\text{NH}_4)_3\text{VO}_2\text{F}_4$, испытывающего четыре последовательных фазовых перехода, установлено, что процессы упорядочения структурных элементов в кубических оксифторидах могут протекать поэтапно.

Научная и практическая значимость.

Результаты диссертационной работы существенно углубляют представления о возможных механизмах и природе структурных превращений в кубических оксифторидах и способах управления их свойствами путем изменения внешнего и внутреннего давлений.

Совокупность данных об энтропии и барических коэффициентах оксифторидов, испытывающих превращения, связанные с процессами упорядочения структурных элементов, могут быть использованы для развития теоретических воззрений на связь между фазовыми переходами типа порядок-беспорядок и калорическими эффектами разной физической природы.

Экспериментальные данные относительно температурных зависимостей теплоемкости, диэлектрической проницаемости и фазовых диаграмм температура-давление, могут быть рекомендованы для использования в качестве справочных данных.

Основные положения, выносимые на защиту.

1. Результаты поискового и детального экспериментального исследования теплоемкости, диэлектрической проницаемости и влияния давления на фазовые переходы в ряде кубических оксифторидов с различным соотношением лигандов в шестикоординированном полиэдре.

2. Результаты анализа природы фазовых переходов в рамках термодинамической теории на основе изучения диэлектрической проницаемости оксифторидов.

3. Интерпретация поведения энтропии и фазовых диаграмм температура-давление в связи с анализом механизма структурных превращений в изученных оксифторидах. Данные сравнительного анализа барокалорической эффективности ряда молибденовых соединений.

Апробация работы.

Результаты работы были представлены и обсуждались на следующих конференциях:

- Научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых-физиков «Физика и Эйнштейн», Красноярск, 2005
- 5 Международный Семинар по Физике Сегнетоэластиков, Воронеж 2006;
- Научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых-физиков «НКСФ – 2007», Красноярск, 2007
- Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков ВКС-ХVIII, Санкт-Петербург, 2008;
- Russian/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity RCBJSF-9, Vilnius, Lithuania, 2008;
- Конференция молодых ученых КНЦ СО РАН, Красноярск, 2009
- The 12th International Meeting on Ferroelectricity and 18th IEEE International Symposium on the Applications of Ferroelectrics IMF-ISAF-2009, Xi'an, China, 2009;
- The 10th Russai/CIS/Baltic/Japan symposium on ferroelectricity, Yokohama, Japan, 2010.

Личный вклад автора

Выбор направления исследований, формулировка задач и обсуждение результатов проводились совместно с научным руководителем д.ф.-м.н. И.Н. Флёрным. Диссертантом лично выполнены все поисковые калориметрические исследования и измерения диэлектрической проницаемости. Лично, а также при участии В.Д. Фокиной и Е.В. Богданова, проведены исследования методами адиабатической калориметрии и дифференциального термического анализа под давлением. Самостоятельно проведены обработка и анализ: температурных зависимостей теплоемкости, диэлектрической проницаемости, восприимчивости к гидростатическому давлению. На основе термодинамических параметров совместно с М.В. Горевым выполнен анализ барокалорической эффективности оксифторидов.

Публикации

Из 7 статей, опубликованных диссертантом в соавторстве с коллегами в российских и зарубежных рецензируемых научных изданиях, в диссертационную работу включены результаты, опубликованные в 5 статьях, а так же в 8 тезисах докладов на всероссийских и международных конференциях.

Структура и объем диссертации.

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и библиографического списка. Общий объем диссертации – 131 страница, включая 54 рисунка, 4 таблицы и список литературы из 72 наименований.

Работа выполнена в рамках программы фундаментальных исследований ОФН РАН «Новые материалы и структуры» (2006-2008), междисциплинарного интеграционного проекта № 34 СО РАН (2009-2011) и Госконтракта 02.513.11.3292 (2007), а также при финансовой поддержке гранта Президента РФ для поддержки ведущих научных школ РФ (НШ-4137.2006.2; НШ-

1011.2008.2; НШ-4645.2010.2), РФФИ (гранты № 06-02-16102, № 09-02-00062), Красноярского краевого фонда науки – РФФИ (гранты - 05-02-97707-р_енисей; 09-02-98001-р_сибирь).

Содержание работы

Во введении дана общая характеристика проблемы, обоснована актуальность выбранной темы. Сформулированы основные положения, выносимые на защиту, научная и практическая значимость полученных результатов.

В первой главе изложены воззрения на возможные механизмы фазовых переходов в кислородных и фторных криолитах A_3MX_6 и эльпасолитах $A_2A'MX_6$, структура которых ($Fm\bar{3}m$, $Z = 4$) является производной от структуры перовскита $CaTiO_3$ ($Pm\bar{3}m$, $Z = 1$). Либрационные колебания октаэдра MX_6 , могут представлять собой или повороты на небольшие углы, или соответствовать ориентационному разупорядочению по нескольким кристаллографически эквивалентным положениям. Фазовые переходы во фторидах, связанные с поворотами октаэдров, являются сегнетоэластическими и в кристаллах с атомарными катионами сопровождаются небольшими изменениями энтропии $\Delta S \approx 0.2 R$. Замещение сферических катионов на тетраэдрический ион NH_4^+ приводит к значительному росту энтропии. Например, в криолитах $(NH_4)_3MF_6$ ($M = Sc, In, Ga, V, Cr, Fe, Al$) эта величина составляет $\Delta S = R \ln 16$.

Когда поворотам октаэдров сопутствуют смещения атомов в позиции $4b$, либо $8c$, не исключено появление спонтанной поляризации, что наблюдалось в оксидах $Pb_2A'WO_6$ ($A' = Co, Mg, Cd$). При этом за счет упорядочения атомов Pb энтропия переходов также велика $\Delta S = R(\ln 4 - \ln 6)$.

При исследовании фтор-кислородных соединений возникла необходимость различить сегнетоэлектрические и сегнетоэластические состояния. Поэтому в этой же главе рассмотрены феноменологические представления о фазовых переходах в диэлектриках, и наибольшее внимание уделяется следствиям этой теории, характеризующим поведение диэлектрических свойств. Показано, что анализ температурной зависимости диэлектрической проницаемости вполне может позволить установить природу фазовых переходов.

Краткий обзор свойств неорганических оксифторидов показал, что устойчивость структуры $Fm\bar{3}m$ в криолитах $A_3MO_3F_3$ и эльпасолитах $A_2A'MO_3F_3$ существенно зависит от формы катионов в позициях $4b$ и $8c$ и от соотношения их размеров [1,4,5]. Природа последовательных переходов в соединениях с атомарными катионами оказалась сегнетоэластической-сегнетоэлектрической [1]. Из-за появления в искаженной фазе оксифторидов сложной картины двойникования структурные исследования этих фаз затруднены. С другой стороны, известно, что о механизме фазовых переходов далеко не всегда удается однозначно судить только по структурным данным. Именно поэтому информация о соответствующих энтропийных параметрах является весьма важной. Однако до недавнего времени имелись лишь данные об энтропии фазовых переходов в криолитах, полученные методом ДТА. Не менее ценными являются сведения о восприимчивости структуры к давлению, которые практически отсутствовали.

Калориметрические исследования оксифторидов $A_2A'MO_xF_{6-x}$ (M: Ti, W; x: 1, 3) показали, что присутствие тетраэдрического катиона NH_4^+ одновременно в кристаллографических позициях $4b$ и $8c$ приводит, во-первых, к существенному росту энтропии фазовых переходов, во-вторых, к значительному снижению температуры устойчивости фазы $Fm\bar{3}m$, в-третьих, к резкому сужению интервала промежуточной фазы [4, 5]. В этих же работах впервые получены сведения о фазовых диаграммах состояния оксифторидов. Оказалось, что в исследованных аммонийных криолитах существуют фазы высокого давления.

Однако оставались невыясненными, в частности: природа фазовых переходов в аммонийных оксифторидах, а также роль катионного и анионного замещений на реализацию и устойчивость структуры эльпасолита-криолита.

На основе выполненного анализа сформулированы задачи диссертационной работы.

Во второй главе приведено описание основных экспериментальных методов и установок и обосновано их применение для решения задач, поставленных в диссертации.

Перед исследованиями все образцы проходили оценку качества рентгенодифракционным методом.

Поисковые исследования фазовых переходов проводились на дифференциальном сканирующем микрокалориметре (ДСМ). Определение энтропии, скрытой теплоты, температурного гистерезиса выполнено по результатам измерения теплоемкости на адиабатическом калориметре.

Влияние гидростатического давления на температуры переходов исследовано методом дифференциального термического анализа (ДТА) под давлением.

Природа структурных искажений изучена путем измерения диэлектрической проницаемости в широком интервале температур. Показана возможность подобных измерений на “квази”-керамических образцах.

В третьей главе приведены результаты исследования оксифторидов $(NH_4)_2KMoO_3F_3$, $(NH_4)_3MoO_3F_3$, $Rb_2KMoO_3F_3$ и $K_2NaMoO_3F_3$. Представлены данные подробного изучения калорических свойств, барических коэффициентов и диэлектрической проницаемости. Механизм и природа обнаруженных фазовых переходов обсуждаются с привлечением рентгеновских данных. Выполнен кристаллохимический анализ в рамках гипотезы о напряженности межатомных связей. Оценена барокалорическая эффективность ряда материалов.

В § 3.1 описаны результаты поисковых исследований молибдатов, которые при комнатной температуре оказались кубическими. В трёх из них (рис. 1) методом ДСМ обнаружены аномалии теплоёмкости, связанные с фазовыми переходами. Расщепление структурных рефлексов и аномальное поведение параметров ячейки подтверждают структурную природу превращений.

В $K_2NaMoO_3F_3$ фаза $Fm\bar{3}m$ сохраняется, по крайней мере, до 80 К.

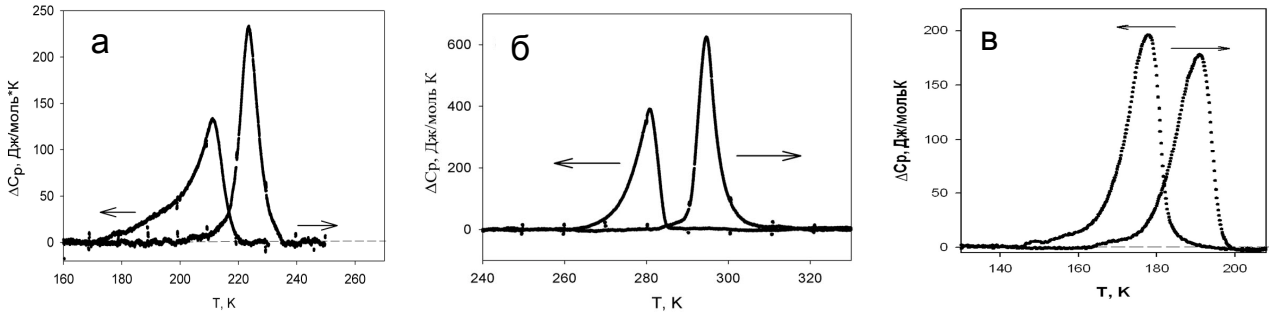


Рис. 1. Температурная зависимость избыточной теплоёмкости $(\text{NH}_4)_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$ (а), $(\text{NH}_4)_3\text{MoO}_3\text{F}_3$ (б) и $\text{Rb}_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$ (в).

§ 3.2 При исследовании теплоемкости $(\text{NH}_4)_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$ на адиабатическом калориметре (рис. 2а) установлены точные значения температуры $T_0 = 239.2 \pm 0.2$ К и гистерезиса $\delta T_0 = 8.2 \pm 0.2$ К фазового перехода. Обнаружено, что величина T_0 существенно зависит от термической предыстории образца. Определены условия осуществления равновесного структурного превращения при температура T_0 , соответствующей максимуму пика теплоемкости. Энтропия перехода в эльпасолите оказалась достаточно большой $\Delta S_0 = \int (\Delta C_p/T) dT = 13.0 \pm 0.7$ Дж/моль·К.

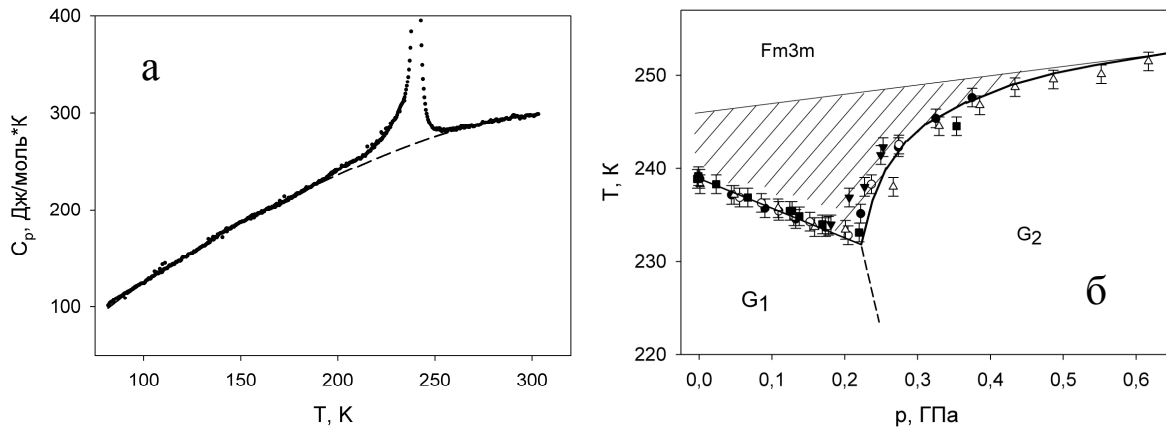


Рис. 2. Теплоёмкость (а) и фазовая Т-р диаграмма (б) $(\text{NH}_4)_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$.

Фазовая Т-р диаграмма $(\text{NH}_4)_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$ представлена на рис. 2б. Граница, соответствующая переходу $\text{Fm}\bar{3}m \rightarrow \text{G}_1$, остается линейной с $dT/dp = -28 \pm 3$ К/ГПа вплоть до точки с параметрами $T_{tr} = 232.5$ К и $p_{tr} = 0.21$ ГПа и многократно воспроизводится в режимах повышения и сброса давления. В этой точке наблюдается резкий излом линии фазового равновесия и смена знака dT/dp , что говорит о тройной точке при указанных параметрах. Фазовая граница $\text{G}_1 \rightarrow \text{G}_2$ не была зафиксирована. Так как, во-первых, энтальпии превращений $\text{Fm}\bar{3}m \rightarrow \text{G}_1$ и $\text{Fm}\bar{3}m \rightarrow \text{G}_2$ оказались одинаковыми в пределах точности их определения. То есть изменение энтальпии при переходе $\text{G}_1 \rightarrow \text{G}_2$ слишком мало для регистрации методом ДТА. Следовательно, нельзя исключить, что это переход типа смещения. Во-вторых, граница $\text{G}_1 \rightarrow \text{G}_2$ может характеризоваться большой величиной dT/dp , что также уменьшает вероятность фиксирования перехода.

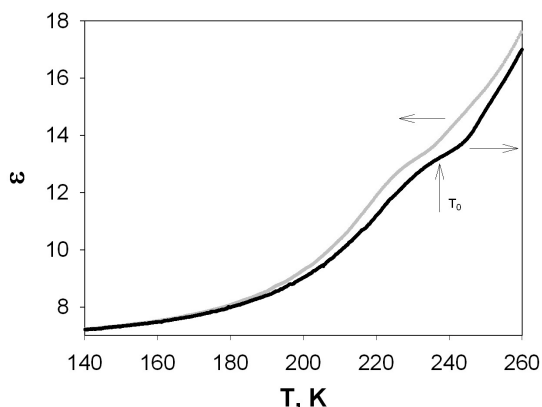


Рис. 3. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости кристалла $(\text{NH}_4)_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$.

Линия перехода $\text{Fm}\bar{3}m \rightarrow G_2$ характеризуется аномально большой начальной производной $(dT/dp)_{ir+} \approx 300$ К/ГПа (рис. 2б). Фазовая граница $\text{Fm}\bar{3}m \rightarrow G_2$ (рис. 2б) приведена только для измерений при повышении давления, так как при $p > p_{ir}$ были обнаружены гистерезисные и релаксационные явления. Заштрихованная площадь на рис. 2б соответствует области метастабильных состояний.

Измерения диэлектрической проницаемости $(\text{NH}_4)_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$ в интервале температур от 100 до 300 К позволили установить наличие аномалии при ~ 240 К (рис. 3). Вид и величина аномалии $\varepsilon(T)$ позволяют говорить о несегнетоэлектрическом превращении. Рост ε выше T_0 обусловлен, скорее всего, потерями, связанными с несовершенством “квазикерамического” образца.

Таким образом, $(\text{NH}_4)_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$ испытывает несегнетоэлектрический переход первого рода типа порядок-беспорядок.

§ 3.3 посвящен исследованию $(\text{NH}_4)_3\text{MoO}_3\text{F}_3$. Результаты калориметрических исследований представлены на рис. 4а. Помимо найденного в ДСМ-исследованиях пика теплоемкости, связанного с переходом из фазы $\text{Fm}\bar{3}m$, наблюдается аномалия $C_p(T)$ в районе ~ 200 К, где обнаружено и аномальное поведение параметра ячейки (рис. 4б). Температуры переходов равны $T_1 = 297.1$ К, $T_2 = 205.4$ К. Изменения энтропии составили $\Delta S_1 = 13.3 \pm 0.8$ Дж/моль·К и $\Delta S_2 = 1.5 \pm 0.15$ Дж/моль·К. То есть замещение K^+ на NH_4^+ не привело к изменению энтропии перехода из кубической фазы.

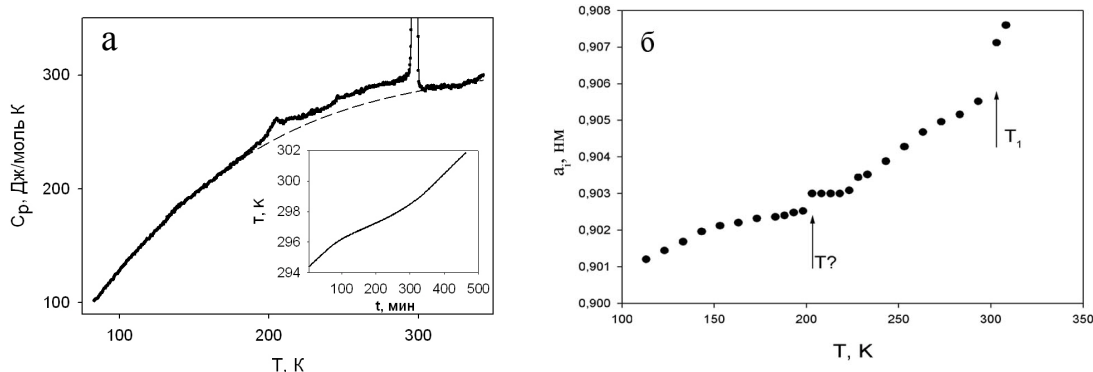


Рис. 4. Температурные зависимости теплоёмкости и параметра ячейки $(\text{NH}_4)_3\text{MoO}_3\text{F}_3$.

Методом ДТА зафиксированы обе аномалии теплоемкости. Начальные наклоны фазовых границ существенно отличаются: $dT_1/dp = 202$ К/ГПа и $dT_2/dp = 46$ К/ГПа. Тройных точек на диаграмме Т-р не обнаружено.

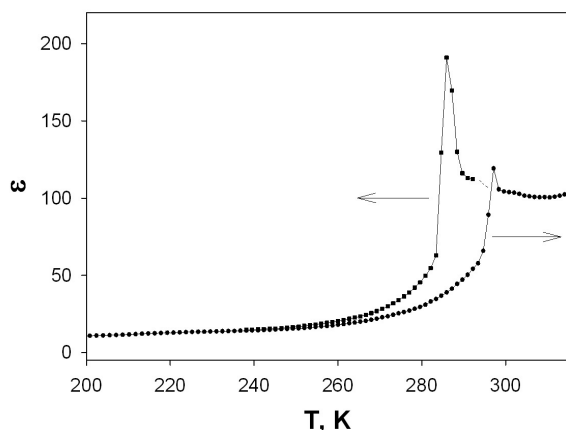


Рис. 5. Диэлектрическая проницаемость соединения $(\text{NH}_4)_3\text{MoO}_3\text{F}_3$.

Диэлектрические исследования аммонийного криолита на “квазикерамическом” образце показали (рис. 5), что при нагревании диэлектрическая проницаемость ($\varepsilon = 8$ при 100 К) увеличивается во всем интервале температур и достигает максимума $\varepsilon_{max}^+ = 120$ при 297 ± 0.2 К, что удовлетворительно согласуется с температурой перехода в фазу $\text{Fm}\bar{3}m$, найденной в калориметрическом эксперименте. В кубической фазе величина ε убывает и при 310 К равна 100. При охлаждении пиковое значение ε оказывается значительно больше $\varepsilon_{max}^- = 190$, что естественно для переходов первого рода [6]. В низкотемпературной фазе кривые охлаждения и нагревания совпадают в районе 240 К. Нарастание ε при $T < T_1$ задолго до перехода, ее резкое возрастание (“скачок”) при T_1 и плавный спад при $T > T_1$ свидетельствуют о том, что фазовый переход при T_1 в $(\text{NH}_4)_3\text{MoO}_3\text{F}_3$ является сегнетоэлектрическим [6].

В § 3.4 приведены данные исследования $\text{Rb}_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$. Из результатов измерений теплоемкости на

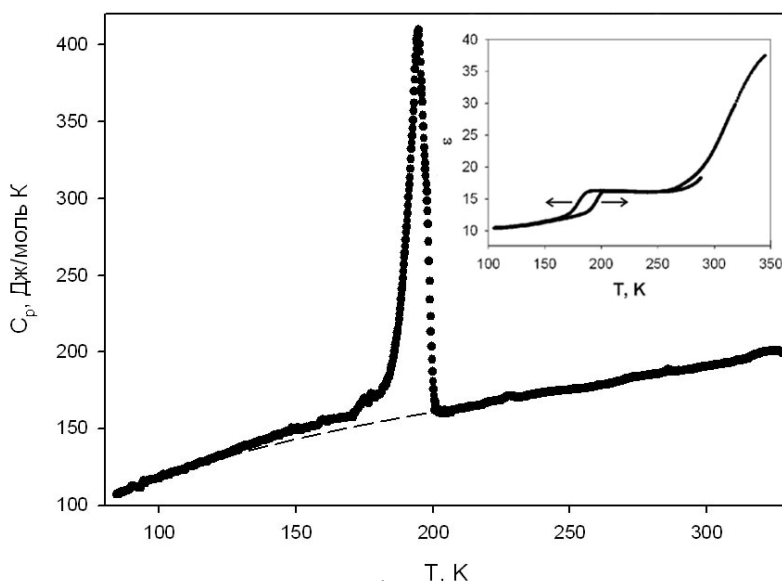


Рис. 6. Теплоемкость $\text{Rb}_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$. На вставке зависимость $\varepsilon(T)$.

адиабатическом калориметре (рис. 6) видно, что, как и в экспериментах на ДСМ, ярко выраженное аномальное поведение теплоемкости наблюдается только в районе 190 К. Методом квазистатических термограмм уточнены температура структурного перехода и ее гистерезис $T_0 = 194.6 \pm 0.1$ К и $\delta T_0 = 12$ К. В свете данных [1] неожиданной оказалась большая энтропия перехода $\Delta S_1 = 14,3 \pm 0,8$ Дж/моль·К, свидетельствующая о сохранении разупорядочения структуры $\text{Fm}\bar{3}m$ при замещении в $(\text{NH}_4)_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$ катионов в позиции 8с.

Из-за удаленности от трикритической точки перехода первого рода аномальная теплоемкость $\text{Rb}_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$ не описывается в рамках феноменологической теории, также как для $(\text{NH}_4)_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$ и $(\text{NH}_4)_3\text{MoO}_3\text{F}_3$.

Исследования фазовой T-p – диаграммы показали, что $\text{Rb}_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$ обладает большой восприимчивостью к гидростатическому давлению. Фазовая граница является линейной и в интервале давлений до 0,6 ГПа описывается урав-

мерений теплоемкости на адиабатическом калориметре (рис. 6) видно, что, как и в экспериментах на ДСМ, ярко выраженное аномальное поведение теплоемкости наблюдается только в районе 190 К. Методом квазистатических термограмм уточнены температура структурного перехода и ее гистерезис $T_0 = 194.6 \pm 0.1$ К и $\delta T_0 = 12$ К. В свете данных [1] неожиданной оказалась большая энтропия перехода $\Delta S_1 = 14,3 \pm 0,8$

нением $T_0(p) = 195 + 117p$. является линейной и описывается уравнением $T_0(p) = 195 + 117p$.

Ступенчатое нарастание диэлектрической проницаемости в пределах нескольких единиц при T_0 (вставка на рис. 6) говорит о несегнетоэлектрической природе фазового превращения в $\text{Rb}_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$.

В § 3.5 анализируются экспериментальные данные о молибдатах в сравнении с изоструктурными вольфраматами.

Изученные молибдаты претерпевают фазовые переходы первого рода, температура которых значительно убывает при замещении тетраэдрического катиона на сферические и характеризуется значительным гистерезисом. Этот факт удовлетворительно согласуется с закономерностью в соотношении между температурами для оксифторидов с одновалентными атомарными катионами в обеих позициях (4a и 8c) [1]: температура перехода в криолитах выше, чем в эльпасолитах. Природа фазовых переходов в молибдатах оказалась различной: искаженные фазы криолитов $\text{K}_3\text{MoO}_3\text{F}_3$ [1] и $(\text{NH}_4)_3\text{MoO}_3\text{F}_3$ являются сегнетоэлектрическими, а эльпасолитов $(\text{NH}_4)_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$ и $\text{Rb}_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$ – сегнетоэластическими. Выполненные нами исследования диэлектрических свойств $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$ и $(\text{NH}_4)_2\text{KWO}_3\text{F}_3$ показали, что согласно феноменологическим представлениям о диэлектрической проницаемости фазовые переходы в обоих вольфраматах имеют несегнетоэлектрическую природу.

Барические коэффициенты для перехода из кубической в искаженную фазу в вольфраматах [4, 7] и молибдатах отличаются по знаку и величине, что явно свидетельствует об отличиях механизмов фазового перехода. На фазовой диаграмме $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$ при довольно невысоком давлении существует тройная точка [4], а структурное искажение в молибденовом аналоге осуществляется посредством последовательности двух фазовых превращений с гипотетической тройной точкой в области отрицательных давлений.

Роль центрального атома в механизме структурных искажений проявляется и в энтропийных параметрах (рис. 7). В молибдатах величины ΔS близки и характерны для процессов порядок-беспорядок независимо от катионного состава: $(\text{NH}_4)_3\text{MoO}_3\text{F}_3$ – $R\ln 5$; $(\text{NH}_4)_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$ – $R\ln 4.8$; $\text{Rb}_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$ – $R\ln 5.6$, в отличие от вольфраматов: $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$ – $R\ln 7.6$, $(\text{NH}_4)_2\text{KWO}_3\text{F}_3$ – $R\ln 1.8$ [5].

В соответствии с картами распределения электронной плотности (рис. 8) колебания лигандов в оксифторидах являются анизотропными. Однако в молибдатах атомы F(O) с большей вероятностью занимают положение 24e. То есть механизм переходов в вольфраматах в большей степени связан с октаэдрической подсистемой.

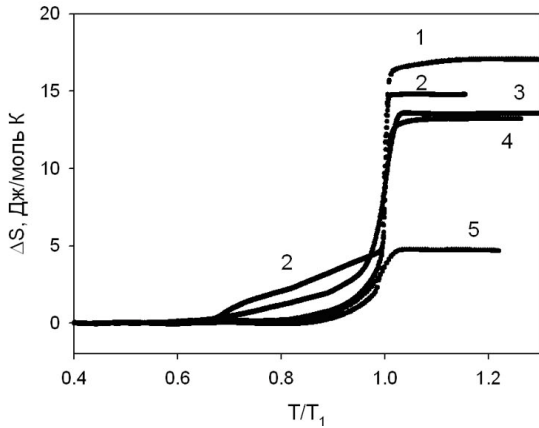


Рис. 7. Энтропии фазовых переходов $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$ (1), $(\text{NH}_4)_3\text{MoO}_3\text{F}_3$ (2), $\text{Rb}_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$ (3), $(\text{NH}_4)_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$ (4), $(\text{NH}_4)_2\text{KWO}_3\text{F}_3$ (5).

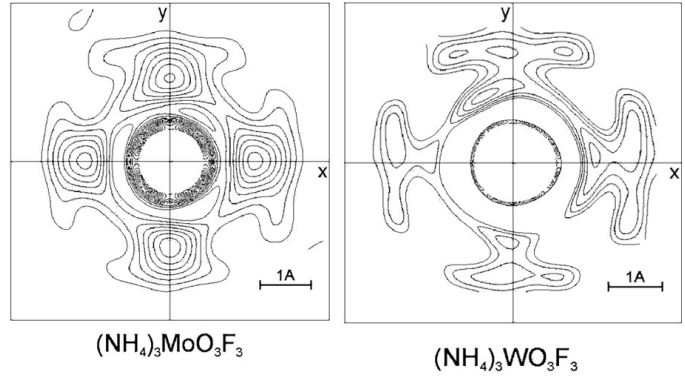


Рис. 8. Электронные плотности лигандов в $(\text{NH}_4)_3\text{MoO}_3\text{F}_3$ и $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$

В § 3.6 анализируются данные для ряда молибденовых эльпасолитов-криолитов с позиций гипотезы о напряженностях межатомных связей. Суть

подхода состоит в том, что устойчивость кубической структуры перовскитоподобных кристаллов определяется соотношением ионных радиусов атомов и параметра решетки a_0 . Количественной мерой напряженностей служат величины [8], которые для оксифторидов $\text{A}_2\text{A}'\text{MO}_3\text{F}_3$ имеют вид: $\mu_A = (a'_p - a_0)/a'_p$, $\mu_B = (a_p - a_0)/a_p$, где $a_p = 2(\text{R}_{\text{A}'} + 2\text{R}_{\text{F/O}} + \text{R}_{\text{M}})$ и $a'_p = 2\sqrt{2}(\text{R}_{\text{A}} + \text{R}_{\text{F/O}})$. Здесь $\text{R}_{\text{F/O}}$ – средний ионный радиус $(\text{R}_{\text{O}} + \text{R}_{\text{F}})/2$. Увеличение μ_B эквивалентно возрастанию энергии отталкивания в потенциале кристалла и ведет к “выдавливанию” атомов F/O из положения $24e$, то есть к усилению анизотропии (ангармонизма) их колебаний, и к росту температуры перехода. Рост μ_A препятствует смещению лигандов и способствует стабилизации кубической решетки.

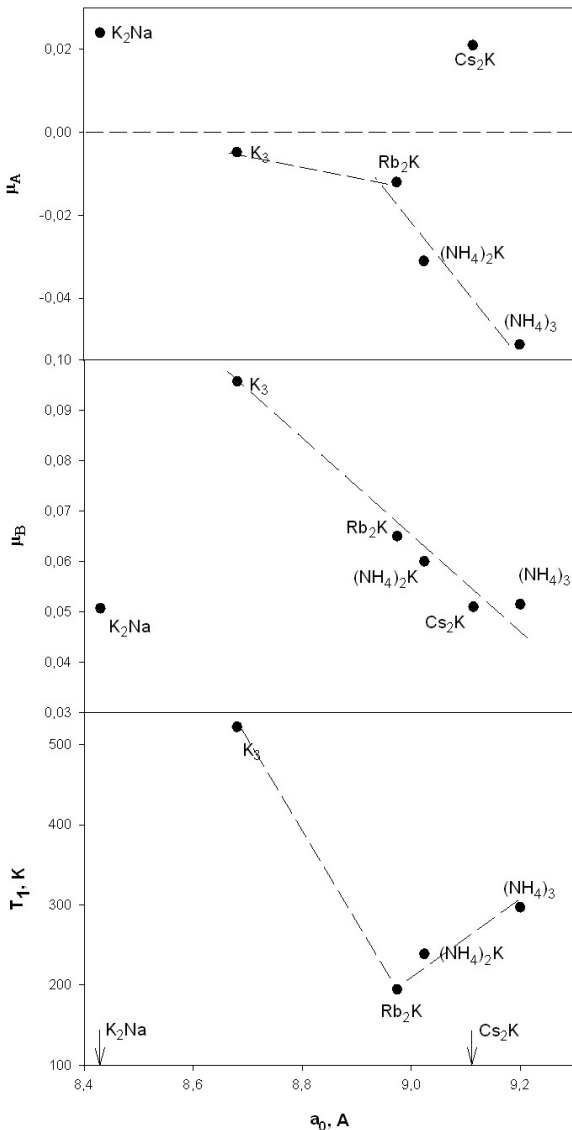


Рис. 9. Зависимость μ_A , μ_B и T_1 от параметра кубической ячейки кристаллов $\text{A}_2\text{A}'\text{MoO}_3\text{F}_3$.

Температура потери устойчивости кубической фазы при катионном замещении $\text{Rb}_2\text{K} \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{K} \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{NH}_4$ в молибдатах растет (рис. 9), несмотря на одновременное уменьшение μ_A и μ_B . Причина этого явления, несомненно, кроется в более интенсивном спаде величины μ_A . Лишь криолит $\text{K}_3\text{MoO}_3\text{F}_3$ не вписывается в об-

шую тенденцию, имея наибольшие значения как μ_A и μ_B , так и температуры перехода (рис. 9). Остается предположить, имея в виду результаты анализа [9, 10], что переход в $K_3MoO_3F_3$ не сопровождается поворотами октаэдров. Это допущение подтверждается и относительно небольшой величиной изменения энтропии [1].

Соединения с катионами K_2Na и Cs_2K имеют максимальные μ_A и минимальные μ_B и именно поэтому не испытывают фазовых переходов, по крайней мере, до температуры жидкого азота.

В § 3.7 проведен анализ барокалорического эффекта (БКЭ или ВСЕ) в некоторых молибдатах. Суть эффекта заключается в обратимом изменении энтропии $\Delta S_{ВСЕ}$ (температуры ΔT_{AD}) термодинамической системы при изменении внешнего давления в изотермических (адиабатных) условиях. Оценки $\Delta S_{ВСЕ}$ и ΔT_{AD} выполнены для кристаллов $Rb_2KMoO_3F_3$ и $(NH_4)_3MoO_3F_3$, характеризующихся аномально большими барическими коэффициентами. Именно этот параметр, наряду с энтропией, определяет барокалорическую эффективность материалов. Величины $\Delta S_{ВСЕ}$ и ΔT_{AD} получены путем анализа температурной и барической зависимостей полной энтропии кристалла.

В таблице 1 выполнено сравнение экстенсивных $\Delta S_{СЕ}$ и интенсивных ΔT_{AD} эффектов в оксифторидах и ряде ферромагнетиков и сегнетоэлектриков.

Таблица 1. Калорические параметры некоторых сегнетоэластиков, ферромагнетиков и сегнетоэлектриков. T_{PT} – температура фазового перехода. ΔH и ΔE – напряженности магнитного и электрического полей.

Материал	T_{PT} , К	$-\Delta S_{СЕ}$, Дж/кг·К	ΔT_{AD} , К	Δp , ГПа	ΔH , кЭ	ΔE , кВ/см	$RCP(S)$, Дж/кг	$RCP(T)$, К ²	Лит-ра
$Rb_2KMoO_3F_3$	194	30	15	0.5			1720	750	
$(NH_4)_3MoO_3F_3$	297	55	15	0.5			5200	1260	
FeRh	313	55	33		50		900	330	[2]
Gd	296	11	11		50		780	870	[2]
$PbZr_{0.95}Ti_{0.05}O_3$ (пленка 300 нм)	500	8	12			480	1080	1600	[11]

Далеко не всегда материалы, обладающие большими величинами $\Delta S_{СЕ}^{max}$ и ΔT_{AD}^{max} , имеют соответственно и наибольшую калорическую эффективность. Для организации высокоэффективного холодильного цикла важную роль играют интегральные характеристики [2], так называемые относительные мощности охлаждения (Relative Cooling Power – **RCP**), определяемые следующими выражениями:

$$RCP(S) = -\Delta S_{СЕ}^{max} \times \delta T_{FWHM} \quad (1)$$

$$RCP(T) = \Delta T_{AD}^{max} \times \delta T_{FWHM} \quad (2)$$

где δT_{FWHM} – ширина на полувысоте пиков $\Delta S_{СЕ}(T)$ и $\Delta T_{AD}(T)$.

В соответствии с (1) и (2) величина $RCP(T)$ оказалась наименьшей для FeRh, имеющего наибольшую величину ΔT_{AD}^{max} (Таблица 1). По параметру $RCP(S)$ оксифториды ($p = 0.5$ ГПа) превосходят ферромагнетики ($H = 50$ кЭ) и пленочный сегнетоэлектрик ($E = 480$ кВ/см). Аномально большая величина $RCP(S)$ для $(NH_4)_3MoO_3F_3$ обусловлена самым большим барическим коэффициентом.

В четвертой главе приведены результаты поисковых и подробных калориметрических исследований кристалла Rb_2KTiOF_5 (при $T_{ком}$ пр.гр. $Fm\bar{3}m$), изучения диэлектрической проницаемости и исследования T-p диаграммы.

Методом ДСМ обнаружена одна аномалия теплоемкости при температуре $T_0 = 214 \pm 1$ К. Структурная природа фазового перехода была подтверждена данными рентгеновских исследований при комнатной температуре и при $T < T_0$. На рентгенограммах искаженной фазы наблюдались уширения и расщепления рефлексов ($h00$) и ($hk0$).

Исследования температурной зависимости диэлектрической проницаемости на керамических образцах Rb_2KTiOF_5 позволили установить природу фазового перехода, которая оказалась несегнетоэлектрической (рис. 10а).

На температурной зависимости теплоемкости Rb_2KTiOF_5 присутствует одна ярко выраженная аномалия в виде асимметричного пика с максимумом при температуре $T_0 = 217 \pm 0.5$ К (рис. 10б), для которой свойственен весьма значительный гистерезис $\delta T_0 = 6.1$ К. Соответствующее изменение энтропии $\Delta S_0 = 17.0 \pm 0.9$ Дж/моль·К, безусловно, позволяет характеризовать структурное превращение как переход порядок-беспорядок. Как и для молибдатов (Глава 3), аномальная теплоемкость Rb_2KTiOF_5 при $T < T_0$ не описывается в рамках феноменологической теории Л.Д. Ландау [12], что говорит о значительной удаленности от трикритической точки перехода первого рода.

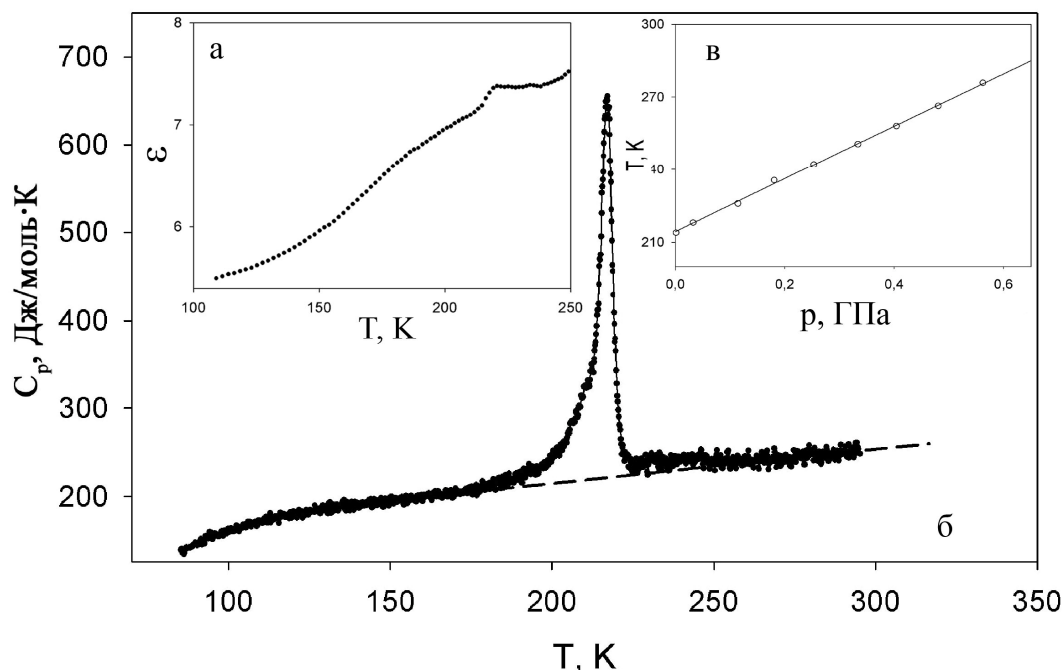


Рис. 10. Диэлектрическая проницаемость (а), теплоемкость (б), фазовая T-p диаграмма кристалла Rb_2KTiOF_5 .

Из фазовой T - p диаграммы (рис. 10в) следует, что рост давления способствует стабилизации искаженной фазы – температура T_0 растет. Граница раздела фаз представляет собой практически прямую линию и характеризуется большой величиной барического коэффициента $dT_0/dp = 109.6$ К/ГПа.

По данным спектроскопических исследований в $Fm\bar{3}m$ фазе Rb_2KTiOF_5 существует разупорядочение, как минимум, в октаэдрической подсистеме. С другой стороны, тепловой параметр B_{iso} атома Rb достаточно велик и сопоставим с B_{iso} для F(O), что в совокупности с экспериментально установленным фактом его значительного смещения в искаженной фазе позволяет предполагать позиционное разупорядочение рубидия в направлении $[111]$ кубической решетки. При переходе возможно упорядочение и лигандов, и катиона в позиции 8с, что и приводит к значительной энтропии фазового перехода.

Пятая глава посвящена калориметрическим исследованиям $(NH_4)_3VO_2F_4$ в широкой области температур, которые позволили обнаружить четыре аномалии теплоемкости, связанные с последовательными фазовыми переходами, наблюдавшимися в оптических экспериментах [13]. В виду высокой температуры $T_1 = 438$ К переход из фазы $Fm\bar{3}m$ был изучен только методом ДСМ. Аномальная теплоемкость была обнаружена в широкой области искаженной фазы (рис. 11а). В соответствии с большой величиной энтропии $\Delta S_1 = 9.7 \pm 1.0$ Дж/моль·К, фазовый переход $Fm\bar{3}m \rightarrow Immm$ может рассматриваться, как связанный с процессами упорядочения структурных элементов.

При исследованиях в адиабатическом калориметре найдены три аномалии, соответствующие низкотемпературным превращениям (рис. 11б), температуры которых $T_2 = 244 \pm 0.2$ К, $T_3 = 210.2 \pm 0.2$ К, $T_4 = 205.1 \pm 0.2$ К характеризуются заметным гистерезисом $\delta T_2 = 1,5$ К, $\delta T_3 = 1.2$ К, $\delta T_4 = 4.5$ К. Соответствующие энтропии переходов оказались равны (Дж/моль·К): $\Delta S_2 = 0.18$, $\Delta S_3 = 6.2$ и $\Delta S_4 = 0.8$. Очевидно, что с процессами упорядочения может быть связан только переход при T_3 .

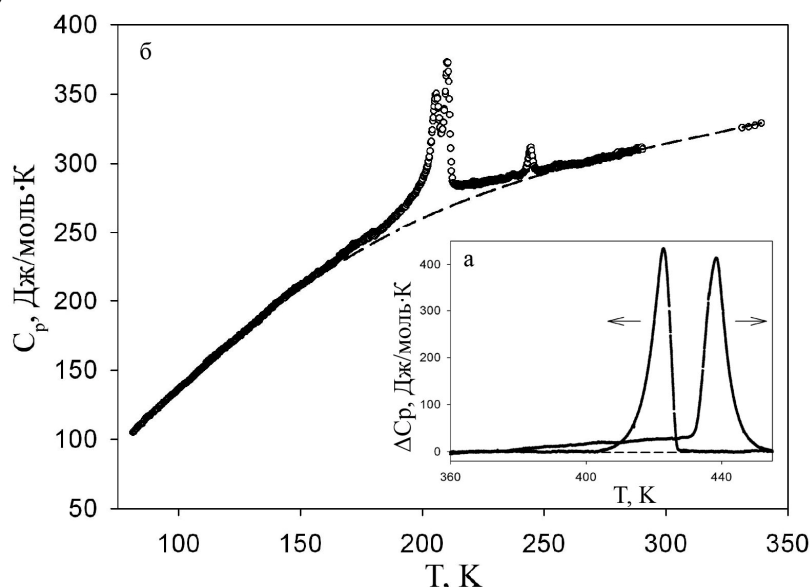


Рис. 11. Теплоёмкость $(NH_4)_3VO_2F_4$ в области высоких (а) и низких (б) температур.

ДТА – аномалии под гидростатическим давлением были обнаружены только для фазовых переходов при T_3 и T_4 . Обе границы раздела фаз оказались близки к линейным с коэффициентами $dT_3/dp = - 27.4$ К/ГПа и $dT_4/dp = - 25.2$ К/ГПа. Не исключено существование тройной точки на фазовой Т-р диаграмме в районе ~ 0.3 ГПа.

Предполагавшееся ранее наличие сегнетоэлектрической фазы в $(\text{NH}_4)_3\text{VO}_2\text{F}_4$ не подтверждено. На температурных зависимостях диэлектрической проницаемости ε и тангенса потерь $\text{tg}\delta$ наблюдается лишь размытый перегиб на зависимости $\varepsilon(T)$ и аномальное поведение потерь в области последовательных фазовых переходов при T_3 и T_4 , которые могут рассматриваться как связанные с несегнетоэлектрической природой.

На основе данных о структуре при $T < T_1$, выполнен анализ возможного поэтапного упорядочения тетраэдров и октаэдров при последовательных фазовых переходах в $(\text{NH}_4)_3\text{VO}_2\text{F}_4$.

Основные результаты и выводы работы

1. Впервые выполнены систематические исследования ряда молибденовых оксифторидов, образованного последовательным замещением катионов в позициях $4b$ и $8c$. Показано, что температурные пределы стабильности кубической фазы этих соединений удовлетворительно соответствуют следствиям гипотезы о напряженностях межатомных связей. Обнаружено значительное отличие основных параметров фазовых переходов (температура, энтропия, характер поведения теплоемкости, фазовые Т-р диаграммы) от аналогичных для вольфрамных соединений, что связано, скорее всего, с особенностями электронной структуры центральных атомов. Установлено, что, благодаря большим величинам энтропий фазовых переходов и барических коэффициентов, интегральная барокалорическая эффективность оксифторидов $\text{Rb}_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$ и $(\text{NH}_4)_3\text{MoO}_3\text{F}_3$ оказалась сопоставимой с калорической эффективностью сегнетоэлектриков и ферромагнетиков, рассматриваемых в качестве перспективных твердотельных хладагентов.

2. Несмотря на значительные отличия центрального атома и состава аниона, общими признаками эльпасолитов $\text{Rb}_2\text{KMo}_x\text{F}_{6-x}$ ($M = \text{Ga}, \text{Ti}, \text{Mo}; x = 0, 1, 3$) являются:

- фазовые переходы первого рода, далекие от трикритической точки,
- несегнетоэлектрическая природа фазовых переходов,
- близость термодинамических параметров ($T_1, dT/dp, \Delta S$) структурных превращений.

превращений.

3. Подробные калориметрические исследования криолита $(\text{NH}_4)_3\text{VO}_2\text{F}_4$ и совместный анализ с данными изучения структуры и ЭПР позволили установить, что, действительно, три из четырех последовательных переходов сопровождаются поэтапным упорядочением октаэдрических и тетраэдрических структурных элементов.

4. На основе результатов исследования температурных зависимостей диэлектрической проницаемости установлен, что лишь $(\text{NH}_4)_3\text{MoO}_3\text{F}_3$ испытывает

переход в сегнетоэлектрическую фазу. Структурные превращения в остальных изученных в работе оксифторидах являются несегнетоэлектрическими.

Литература

1. Ravez J., Peraudeau J.G., Arend H., Abrahams S.C., Hagenmüller P. A new family of ferroelectric materials with composition $A_2BMO_3F_3$ ($A, B = K, Rb, Cs$, for $rA^+ > rB^+$ and $M = Mo, W$). // *Ferroelectrics*. – 1980. – V. 26. – P. 767 – 769.
2. Tishin A.M., Spichkin Y.I. The magnetocaloric effect and its applications. Series in condensed matter physics. Institute of Physics Publ., Bristol, Philadelphia, 2003. 475 p.
3. Синявский Ю. В. Электрокалорические рефрижераторы – перспективная альтернатива современным низкотемпературным установкам. // *Химическое и нефтяное машиностроение*. – 1995. Т. 6. – С. 5-12.
4. Флёров И.Н., И.Н., Горев М.В., Фокина В.Д., Бовина А.Ф., Лапташ Н.М. Калориметрические и рентгеновские исследования перовскитоподобных оксифторидов $(NH_4)_3WO_3F_3$ и $(NH_4)_3TiOF_5$. // *ФТТ*. – 2004. – Т. 46, № 5. – С. 888-894.
5. Fokina V.D., Flerov I.N., Gorev M.V., Molokeev M.S., Vasiliev A.D., Laptash N.M. Effect of cationic substitution on ferroelectric and ferroelastic phase transitions in Oxyfluorides $A_2A'WO_3F_3$ ($A, A': K, NH_4, Cs$) // *Ferroelectrics*. – 2007. – V. 347. – P. 60-64.
6. Струков Б. А., Леванюк А. П. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. – М.: Наука, 1983.
7. 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 $(NH_4)_2KWO_3F_3$. // *ФТТ*. – 2006. – Т. 48, № 1. – С. 99-105.
8. Александров К.С., Анистратов А.Т., Безносиков Б.В., Федосеева Н.В. Фазовые переходы в кристаллах галоидных соединений ABX_3 . Новосибирск: Наука, 1981. 266 с.
9. Flerov I.N., Gorev M. V., A. Tressaud, J. Grannec. Ferroelastic phase transitions in $Rb_2KM^{3+}F_6$ // *Ferroelectrics*. – 1998. – V. 217. – P. 21-33.
10. Flerov I.N., Gorev M.V., Aleksandrov K.S., Tressaud A., Grannec J., Couzi M. Phase transitions in elpasolites (ordered perovskites). // *Materials Science and Engineering*. – 1998. – R24, № 3. – P. 81-151.
11. Mischenko A.S., Zhang Q., Scott J.F., Whatmore R.W., Mathur N.D. Giant electrocaloric effect in thin film $PbZr_{0.95}Ti_{0.05}O_3$ // *Science*. – 2006. – V. 311. – P. 1270-1271.
12. Александров К.С., Флёров И.Н. Области применимости термодинамической теории для структурных фазовых переходов, близких к трикритической точке. // *ФТТ*. – 1979. – Т. 21, № 2. – С. 327-336.
13. Мельникова С.В., Кочарова А.Г. Оптические исследования фазовых переходов в кристалле $(NH_4)_3VO_2F_4$ // *ФТТ*. – 2009. Т. 51. С. 562 – 564.

Основные публикации по теме диссертации

1. Флёров И.Н., Горев М.В., Фокина В.Д., Бовина А.Ф., Молокеев М.С., Погорельцев Е.И., Лапташ Н.М. Теплоемкость, структура и фазовая Т-р – диаграмма эльпасолита $(\text{NH}_4)_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$ // ФТТ. – 2007. – Т. 49, №. 1. – С. 136-142.
2. Флеров И.Н., Фокина В.Д., Бовина А.Ф., Богданов Е.В., Молокеев М.С., Кочарова А.Г., Погорельцев Е.И., Лапташ Н.М. Механизм и природа фазовых переходов в оксифториде $(\text{NH}_4)_3\text{MoO}_3\text{F}_3$ // ФТТ. – 2008. – Т. 50, №. 3. – С. 497-506.
3. Фокина В.Д., Флёров И.Н., Молокеев М.С., Погорельцев Е.И., Богданов Е.В., Крылов А.С., Бовина А.Ф., Воронов В.Н., Лапташ Н.М. Теплоемкость, фазовая Т-р диаграмма и структура $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$ // ФТТ. – 2008. – Т. 50, №. 11. – С. 2084 - 2092.
4. Fokina Valentina D., Gorev Mikhail V., Kocharova Alla G., Pogoreltsev Evgenii I., Flerov Igor N. Phase transitions and thermodynamic properties of $(\text{NH}_4)_3\text{VO}_2\text{F}_4$ cryolite // Solid State Sciences. – 2009. – V. 11. – P. 836–840.
5. Pogoreltsev E., Flerov I., and Laptash N. Dielectric Properties and Phase Transitions in Some Oxyfluorides with the $\text{MeO}_x\text{F}_{6-x}$ ($x = 1, 2, 3$) Anion in Structure // Ferroelectrics. – 2010. – V. 401. – P. 407-410.

Подписано в печать 9.11.2010

Формат 60×84×16. Усл. печ. л. 1. тираж 70 экз. Заказ № 35.

Отпечатано в типографии ИФ СО РАН

660036, Красноярск, Академгородок 50, стр. 38, ИФ СО РАН