

УДК 539.89:536.424.1

©1993

ВЛИЯНИЕ ГИДРОСТАТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ НА ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ СЕГНЕТОЭЛАСТИКАХ

И.Н.Флеров, М.В.Горев, К.С.Александров

Выполнен анализ связи восприимчивости к внешним давлениям со структурными особенностями галлоидных перовскитоподобных сегнетоэластиков.

Перовскитоподобные кристаллы, содержащие в структуре в качестве основных элементов слои связанных вершинами октаэдрических ионных групп, образуют ряд обширных семейств. Существуют соединения как с трехмерной каркасной структурой, так и слоистые. Многие представители этих семейств претерпевают структурные фазовые переходы (ФП). Во многих случаях превращения связаны со взаимными разворотами октаэдров, т.е. имеют сегнетоэластическую природу. Углы поворота октаэдрических групп, как правило, невелики, и малые смещения атомов, расположенных в вершинах октаэдров, могут рассматриваться в качестве параметра порядка. ФП типа смещения в перовскитоподобных кристаллах связаны с мягкими модами решеточных колебаний. Понижение частоты мягкой моды, а иногда и всей ветви колебаний решетки по мере приближения к температуре ФП обусловлено компенсацией решеточных сил. Можно ожидать, что внешнее давление будет существенно влиять на баланс этих сил и, таким образом, на поведение мягкой моды или даже индуцировать новые ФП.

Кроме сравнительно малоизученных кристаллов CsGeCl_3 , среди галлоидных перовскитоподобных соединений до сих пор не были обнаружены другие сегнетоэлектрики. В связи с этим для рассматриваемых семейств давление оказывается, пожалуй, единственным внешним воздействием, которое может существенно менять потенциалы кристалла. Сопоставление отклика различных структур на внешнее воздействие с данными о характере изменения объема (параметра) элементарной ячейки и температуры ФП при замещении отдельных атомов может помочь понять исходные причины нестабильности различных фаз. Поэтому исследования влияния гидростатического давления на сегнетоэластические ФП в галлоидных перовскитоподобных кристаллах, выполненные для различных семейств [¹⁻²⁷], представляют собой интерес.

Настоящая работа посвящена анализу экспериментальных данных для следующих семейств.

1. Перовскиты (общая формула ABX_3), в которых связанные вершинами равновеликие октаэдры BX_6 образуют трехмерный каркас. Искажения исходной кубической решетки (пространственная группа $R\bar{3}m$,

$Z = 1$) могут быть связаны с конденсацией мягких мод M_3 и R_{25} , принадлежащих граничным точкам зоны Бриллюэна.

2. Эльпасолиты $A_2B^{1+}B^{3+}X_6$, характеризующиеся кубической симметрией исходной фазы ($Fm\bar{3}m$, $Z = 4$) и отличающиеся от перовскитов тем, что кристаллическая решетка у них образована чередующимися октаэдрами $B^{1+}X_6$ и $B^{3+}X_6$. Рассматриваемые ФП могут быть связаны с модами, конденсирующимися как в центре Γ_4^+ , так и на границе (X_4^+) зоны Бриллюэна.

3. Соединения $B^{2+}B^{4+}F_6$ ($\square_2B'B''X_6$) со структурой типа упорядоченного ReO_3 ($Fm\bar{3}m$, $Z = 4$). Характерная особенность этих кристаллов — отсутствие катиона в полиэдре с координационным числом $CN = 12$, образованным чередующимися октаэдрами $B^{2+}X_6$ и $B^{4+}X_6$. ФП в изученных фторидах связан с мягкой модой Γ_4^+ .

4. Антифлюориты $A_2\square B^{4+}X_6$ ($Fm\bar{3}m$, $Z = 4$), отличающиеся от эльпасолитов отсутствием центрального атома в одном из типов октаэдров. Конденсация мягких мод в этих кристаллах наблюдалась как в центре, так и на границе зоны.

5. Слоистые перовскиты с общей формулой $(ABX_3)_m(AX)_n$, в которых симметрия одно ($m = 1$, $n = 1$)-, двух ($m = 2$, $n = 1$)- и трехслойных ($m = 3$, $n = 1$) кристаллов тетрагональная с пространственной группой $I4/m\bar{m}m$. Кубический перовскит ($m = 1$, $n = 0$) можно рассматривать как предельный случай сложной структуры с бесконечным числом связанных слоев октаэдров. ФП в кристаллах с различным числом октаэдрических слоев индицируются различными мягкими модами, принадлежащими границе зоны.

Представители перечисленных семейств испытывают как единичные, так и последовательные структурные превращения. Мы будем рассматривать лишь данные, относящиеся к ФП из исходной фазы G_0 , так как только она во всех кристаллах характеризуется отсутствием поворотов октаэдров BX_6 .

В таблице суммированы следующие сведения, касающиеся различных семейств: симметрия искаженных фаз G_1 , тип мягкой моды (ММ), температура ФП T_0 , величина сдвига T_0 под давлением dT_0/dp и ее приведенное значение $\zeta = T_0^{-1} \cdot dT_0/dp$, род ФП. Видно, что в подавляющем большинстве случаев для перовскитоподобных галоидных кристаллов температура ФП $G_0 \rightarrow G_1$ растет под влиянием гидростатического давления независимо от особенностей структур, образованных слоями связанных октаэдрических ионных групп. Исключение составляют лишь однослойные кристаллы A_2BX_4 и некоторые антифлюориты.

К сожалению, до сих пор, насколько нам известно, отсутствуют сведения о влиянии давления на ФП в слоистых кристаллах типа ABX_4 ($CsScF_4$, $RbAlF_4$). Однако, основываясь на сведениях о поведении параметров элементарной ячейки этих соединений, можно сделать заключение, что для ФП $G_0 \rightarrow G_1$ величина dT_0/dp положительная.

Почти в каждом семействе рост T_0 от кристалла к кристаллу сопровождается увеличением начального значения $(dT_0/dp)_{p=0}$. В то же время величина приведенного сдвига T_0 колеблется в сравнительно небольших пределах. Исключение составляют антифлюориты. А в семействе эльпасолита фториды, испытывающие ФП второго рода, характеризуются значительно меньшими величинами ζ в сравнении с хлоридами и бромиды

Характеристики ФП $G_0 \rightarrow G_1$ в семействах перовскитоподобных галлоидных кристаллов (ММ — тип мягкой моды, t — тетрагональная симметрия)

Семейства	G_1	ММ	T_0 , К	dT_0/dp , К·ГПа ⁻¹	ζ , ГПа ⁻¹	Род ФП	Литера- турный источник
Перовскиты							
CsPbCl ₃	<i>P4/mbm</i>	M_3	320	77	0.23	I	[1,2]
CsPbBr ₃	<i>t</i>		403	113	0.28	I	[1]
CsCaCl ₃	<i>t</i>		95	25	0.26	I	[3]
CsSrCl ₃	<i>P4/mbm</i>	M_3	390	101	0.26	I	[4]
KCaCl ₃	<i>t</i>		908	196	0.22	I	[5]
RbCaCl ₃	<i>t</i>		573	134	0.23	I	[5]
TlMnCl ₃	<i>t</i>		296	57	0.20	I	[6]
KMnF ₃	<i>I4/mcm</i>	R_{25}	187	39	0.21	I	[7]
RbCaF ₃	<i>I4/mcm</i>		193	36	0.19	I	[8]
Эльпасолиты							
Rb ₂ KScF ₆	<i>I4/m</i>		253	16.6	0.066	II	[9]
Rb ₂ KInF ₆	<i>I4/m</i>		283	19.0	0.067	II	[10]
Rb ₂ KLuF ₆	<i>I4/m</i>		360	22.0	0.061	II	[10]
Cs ₂ RbDyF ₆	<i>I4/m</i>		251	15.0	0.060	II	[11]
Cs ₂ NaTmBr ₆	<i>I4/m</i>	Γ_4	103	33	0.32	I	[11,12]
Cs ₂ NaYBr ₆	<i>I4/m</i>		139	45	0.31	I	[13]
Cs ₂ NaBiCl ₆	<i>I4/m</i>		100	28	0.28	I	[14]
Cs ₂ NaNdCl ₆	<i>I4/m</i>	Γ_4	132	44	0.33	I	[14,15]
Cs ₂ NaPrCl ₆	<i>I4/m</i>		153	48	0.32	I	[14]
Антифлюориты							
K ₂ OsCl ₆	<i>I4/m</i>	Γ	44	-22	-0.50	II	[16,17]
K ₂ ReCl ₆	<i>I4/m</i>	Γ	111	-28	-0.25	II	[18-20]
K ₂ SnCl ₆	<i>P4/mnc</i>	X	261	14	0.05	I	[21-23]
Соединения типа ReO₃							
CoZrF ₆	$R\bar{3}$	Γ	270	340	1.25	I	[24,25]
Слоистые перовскиты							
La ₂ CuO ₄		X	430	-65	-0.15	I	[26,27]
(CH ₃ NH ₃) ₂ FeCl ₄			270	-22	-0.08	I	[28]
Rb ₂ CdCl ₄	<i>Bbmm</i>		141	-14	-0.10	I	[29]
Rb ₃ Cd ₂ Cl ₇	<i>Bbmm</i>		214	57	0.27	II	[30]
RbCdCl ₃	<i>P4/mbm</i>	M_3	388	99	0.26	I	[30]

дами. Кроме того, как видно из данных [6-8], зависимости $T_0(p)$ во фтористых эльпасолитах нелинейны в широком интервале давлений. Что касается других семейств, то отклонение от постоянного значения величины dT_0/dp обнаружено в перовскитах при $p > 0.5 \div 0.8$ ГПа [1].

Чем обусловлены знак и величина смещения T_0 под давлением? Из уравнений Клапейрона-Клаузиуса и Эренфеста

$$dT_0/dp = (\delta V/V)/\delta S, \quad (1)$$

$$dT_0/dp = (\Delta\gamma/\Delta C)T_0 \quad (2)$$

следует, что направление смещения T_0 определяется знаком скачка объема $\delta V/V$ или скачка коэффициента объемного расширения $\Delta\gamma$ соответственно для ФП первого и второго рода.

Выразим величины в правой части уравнений (1) и (2) через коэффициенты термодинамического потенциала для каркасных кристаллов [31]. Независимо от типа искажения в фазе G_1 для ФП $G_0 \rightarrow G_1$, связанного с потерей устойчивости по отношению к одному типу смещений η , эти величины будут иметь вид

$$\delta V/V = -\frac{3\alpha}{C_{11} + 2C_{12}}\eta^2, \quad \delta S = -A_T\delta\eta^2,$$

$$\Delta\gamma = -\frac{3\alpha}{C_{11} + 2C_{12}}\frac{\partial\eta^2}{\partial T}, \quad \Delta C = -A_T T_0\frac{\partial\eta^2}{\partial T}.$$

Здесь $(C_{11} + 2C_{12})/3$ — модуль объемного сжатия; η — параметр ФП, а $\eta^2 = \eta_1^2 + \eta_2^2 + \eta_3^2$; A_T — коэффициент, характеризующий обобщенную восприимчивость кристалла; α — коэффициент при одном из инвариантов термодинамического потенциала, описывающих взаимодействие η_i с деформацией x_i [32]

$$\Delta\Phi = \alpha(\eta_1^2 + \eta_2^2 + \eta_3^2)(x_1 + x_2 + x_3) + \beta\left[(\eta_1^2 + \eta_2^2 - 2\eta_3^2)(x_1 + x_2 - 2x_3) + (\eta_1^2 - \eta_2^2)(x_1 - x_2)\right] + \gamma(\eta_1\eta_2x_6 + \eta_1\eta_3x_5 + \eta_2\eta_3x_4). \quad (3)$$

Таким образом, можно получить уравнение, универсальное для ФП первого и второго рода

$$dT_0/dp = \frac{3\alpha}{A_T(C_{11} + 2C_{12})}. \quad (4)$$

Кристаллы каждого семейства при одном и том же атоме X характеризуются близкими по значениям величинами A_T и $(C_{11} + C_{12})$. Поэтому из (4) следует, что значительные различия в величинах dT_0/dp (вплоть до знака) обусловлены разницей коэффициентов α . Обратимся к результатам исследования эльпасолитов [11]. ФП $Fm\bar{3}m \rightarrow I4/m$ во фторидах существенно меньше подвержен влиянию давления, чем в хлоридах и бромидах. Величина коэффициента α для $Cs_2NaNdCl_6$ ($2.9 \cdot 10^{25}$ эрг/см⁵) значительно больше, чем для Cs_2RbDyF_6 ($0.7 \cdot 10^{25}$ эрг/см⁵), т.е. для первого

кристалла связь параметра перехода с деформацией сильнее. Это различие определяет то обстоятельство, что хлористые и бромистые эльпасолиты претерпевают ФП первого рода, а фтористые — второго рода, близкие к трикритической точке [33,34].

Модули упругости C_{ij} и коэффициент A_T сравнительно мало подвержены влиянию давления [35–37]. Таким образом, нелинейность функции $T_0(p)$ и тенденция к смене знака dT_0/dp во фтористых эльпасолитах обусловлены в первую очередь изменением α .

Степень близости ФП к трикритической точке определяется величиной и знаком коэффициента при инварианте четвертой степени $B'\eta^4$ в термодинамическом потенциале [30,32]

$$B' = B - \frac{3\alpha^2}{2(C_{11} + 2C_{12})} - \frac{12\beta^2}{C_{11} - C_{12}}. \quad (5)$$

Коэффициент β связан со степенью тетрагонального искажения решетки $(c/a - 1)$ и параметром ФП следующим соотношением [32]:

$$(c/a - 1) = \frac{6\beta}{C_{11} - C_{12}}\eta^2. \quad (6)$$

Величина смещения атомов η при повороте октаэдров может быть определена из температурной зависимости параметров решетки [33]

$$\eta^2 = 2(c/a - 1)d_1d_2, \quad (7)$$

где d_1 и d_2 — расстояния $B - X$ и $B' - X$, для перовскитов $d_1 = d_2$. Тогда из следующего выражения:

$$\beta = (C_{11} - C_{12}) / 12d_1d_2$$

очевидно, что можно ожидать незначительного изменения β с изменением давления, так как C_{ij} и d_i мало подвержены его влиянию. Это значит, что основной вклад в изменение коэффициента B' (см. (5)) определяется коэффициентом α . Тогда отклонение от линейности функции $T_0(p)$ связано с такими изменениями dT_0/dp и соответственно α , которые могут привести к одному из трех вариантов зависимости $B'(p)$ согласно (5) (рис. 1). В первом случае ($B' > 0$ при $p = 0$) кристалл испытывает ФП второго рода, который по мере уменьшения α до нуля удаляется от трикритической точки (ТКТ1), расположенной в области отрицательных давлений (кривая a на рис. 1). Об этом свидетельствует увеличение коэффициента B' до максимального давления значения $B - 12\beta^2/(C_{11} - C_{12})$. После смены знака α коэффициент B' уменьшается. ФП приближается к ТКТ2, где должен стать превращением первого рода, если, конечно, исходная структура G_0 окажется устойчивой и при этих давлениях. Такой случай, по-видимому, может иметь место во фтористых эльпасолитах при ФП $Fm\bar{3}m \rightarrow I4/m$, для которых $B' > 0$ [34]. Если коэффициент $B' < 0$ при $p = 0$, то могут реализоваться две возможности. Первая соответствует случаю $B - 12\beta^2/(C_{11} - C_{12}) > 0$ при $p = \bar{p}$ (кривая b на рис. 1).

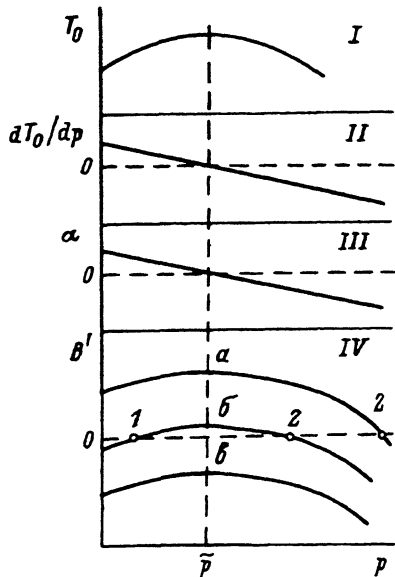


Рис. 1. Возможные варианты (а-е) зависимости коэффициента B' от давления (IV) при нелинейном характере изменения $T_0(p)$. 1 — ТКТ1, 2 — ТКТ2. Зависимости от давления p температуры ФП T_0 (I), dT_0/dp (II) и коэффициента α (III).

Кристалл испытывает ФП первого рода при $p = 0$, а под давлением на фазовой диаграмме возможно существование двух ТКТ. Второй вариант соответствует условию $B - 12\beta^2/(C_{11} - C_{12}) < 0$, и ФП остается превращением первого рода независимо от давления (кривая ϵ на рис. 1). Такая ситуация, по-видимому, наблюдается в $\text{Cs}_2\text{NaNdCl}_6$, для которого было найдено $B < 0$ [33]. Следует заметить, что существование двух трикритических точек наблюдалось экспериментально в перовските KMnF_3 при исследовании теплоемкости под одноосным давлением вдоль $[100]$ [37].

Основываясь на вышеизложенных соображениях, можно объяснить различие знаков величины dT_0/dp в кристаллах семейства антифлюорита при ФП из кубической в тетрагональную фазу. Кристаллы K_2OsCl_6 и K_2ReCl_6 , испытывающие ФП второго рода [19], характеризуются отрицательным наклоном $T_0(p)$. В этом случае коэффициент B' при $p = 0$ ($\bar{p} < 0$) лежит в интервале $B - 12\beta^2/(C_{11} - C_{12}) > B' > 0$ на кривых a, b (рис. 2). Для K_2SnCl_6 , в котором ФП $G_0 \rightarrow G_1$ первого рода [21] и $dT_0/dp > 0$ (см. таблицу), $\bar{p} > 0$ и могут реализоваться оба случая ($B' < 0$) $p = 0$, соответствующие кривым b и ϵ на рис. 1.

Баланс между конкурирующими решеточными взаимодействиями, который определяет температуру ФП, может быть изменен не только путем воздействия внешним давлением. Уменьшение объема элементарной ячейки может быть достигнуто и путем замещения отдельных атомов в кристаллической решетке. Устойчивость исходной фазы в перовскитоподобных кристаллах определяется соотношением размеров отдельных атомов и параметров решетки a_0 , т.е. напряженностью связей атомов в цепочках $B - X - B' - X - B$ (для перовскитов $B - X - B$) и $A - X$. Количественной мерой этих напряженностей могут служить следующие выражения [32]:

$$\mu_B = \frac{a_p - a_0}{a_p}, \quad \mu_A = \frac{a'_p - a_0}{a'_p}.$$

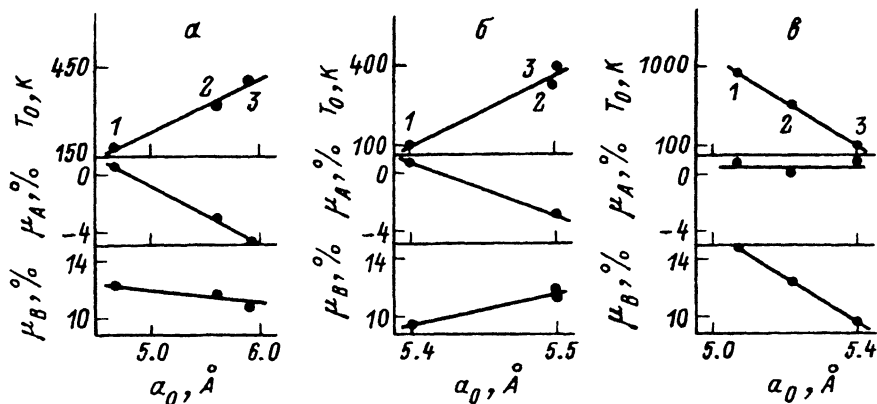


Рис. 2. Зависимость температуры ФП $G_0 \rightarrow G_1$ и напряженностей связей μ_A и μ_B перовскитов от параметра элементарной ячейки a_0 .

a — CsPbX_3 (X : 1 — F, 2 — Cl, 3 — Br),

b — CsBCl_3 (B : 1 — Ga, 2 — Pb, 3 — Sr),

c — ACaCl_3 (A : 1 — K, 2 — Pb, 3 — Cs) [32].

Здесь $a_p = 2(R_B + R_X)$ и $a'_p = \sqrt{2}(R_A + R_X)$ для перовскитов, где R_A , R_B , R_X — ионные радиусы соответствующих атомов в обобщенной формуле. Для других структур $a_p = 2(R_B + 2R_X + R_{B'})$, $a'_p = 2\sqrt{2}(R_A + R_X)$.

Увеличение напряженности на линии $B - X - B'$ должно приводить к понижению устойчивости исходной фазы. В свою очередь возрастание μ_A препятствует повороту октаэдров и способствует стабилизации неискаженной решетки — T_0 понижается.

При анализе зависимости величин μ_A и μ_B перовскитоподобных кристаллов от замещения различных атомов в структуре использовались значения ионных радиусов Шеннона [38]. Величины параметров a_0 взяты из [9,10,12,13,25,32,39–42]. В перовскитах CsPbX_3 уменьшение размеров атома галогена (рис. 2,а) сопровождается одновременным нарастанием обоих типов напряженностей связей, но μ_A увеличивается значительно быстрее, и это приводит к понижению T_0 . При уменьшении атома B в ряду CsBCl_3 (рис. 2,б) и возрастание μ_A , и уменьшение μ_B способствуют снижению T_0 . А при варьировании размеров катиона A для соединений ACaCl_3 (рис. 2,в) величина μ_A остается практически постоянной, а значительное увеличение μ_B сопровождается ростом T_0 .

В эльпасолитах в общем наблюдается подобная картина зависимостей T_0 , μ_A и μ_B от a_0 (рис. 3). Однако некоторые детали изменения напряженностей связей своеобразны. Например, уменьшение размера катиона A в ряду A_2KDyF_6 (рис. 3,в) вызывает рост T_0 , связанный с заметным уменьшением μ_A , а не с увеличением μ_B , как в перовскитах ACaCl_3 (рис. 2,в).

В соединениях ZrF_6 величина μ_B остается практически неизменной (рис. 4,а). Что касается напряженности связи μ_A , то в этой структуре она не имеет смысла, так как катион A отсутствует. Понижение T_0 с уменьшением a_0 за счет замещения атома B связано, на наш взгляд, с уменьшением объема (радиуса R_{\square}) полости полиэдра, образованного октаэдрами BF_6 и ZrF_6 , размер которого определяется как

$$R_{\square} = \frac{a}{4} - R_F.$$

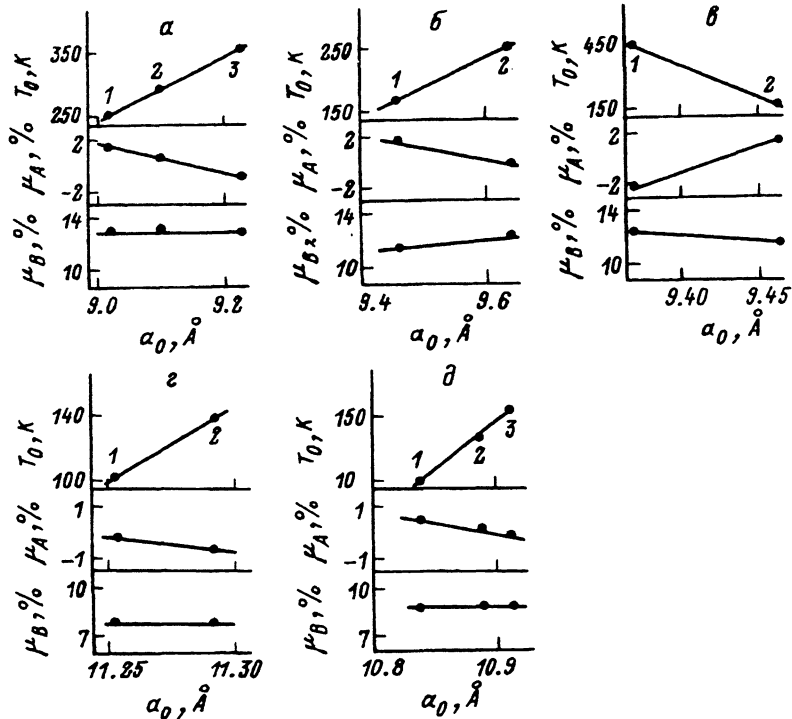


Рис. 3. Зависимость температуры ФП $G_0 \rightarrow G_1$ и напряженностей связей μ_A и μ_B эльпасолитов от параметра элементарной ячейки a_0 .

- а — $Rb_2KB'F_6$ (B' : 1 — Sc, 2 — In, 3 — Lu),
 б — Cs_2BDyF_6 (B : 1' — K, 2 — Pb),
 в — A_2KDyF_6 (A : 1 — Rb, 2 — Cs),
 г — $Cs_2NaB'Br_6$ (B' : 1 — Tm, 2 — Y),
 д — $Cs_2NaB'Cl_6$ (B' : 1 — Bi, 2 — Nd, 3 — Pr) [9-13,32,39].

В антифлюоритах K_2VCl_6 (рис. 4,б), как и в эльпасолитах, уменьшение размеров атома В сопровождается значительным ростом величины μ_A , следствием чего является понижение T_0 . Для кристаллов A_2TeVg_6 рост температуры ФП связан как с уменьшением μ_A , так и с увеличением μ_B (рис. 4,в). При расчете величин μ_B для антифлюоритов за размер атома B' , отсутствующего в структуре, принимался радиус внутриоктаэдрической полости.

Как было обнаружено при изучении системы $RbCl-CdCl_2$ [30], для слоистых перовскитоподобных кристаллов характерно уменьшение параметра a_0 с ростом числа связанных слоев. При этом происходит повышение T_0 за счет преимущественного увеличения напряженности связи μ_B (рис. 4,г). В слоистых структурах, начиная с двухслойной, существуют два неэквивалентных катиона А: один с координационным числом $CN = 12$, а другой с $CN = 9$. В кубическом перовските — кристалле с бесконечным числом связанных слоев — есть только первый тип катиона, а в однослойном кристалле — только второй. Расчет μ_A ($CN = 12$) и μ_A' ($CN = 9$) показал, что оба типа напряженности связи изменяются медленнее, чем μ_B (рис. 4,з).

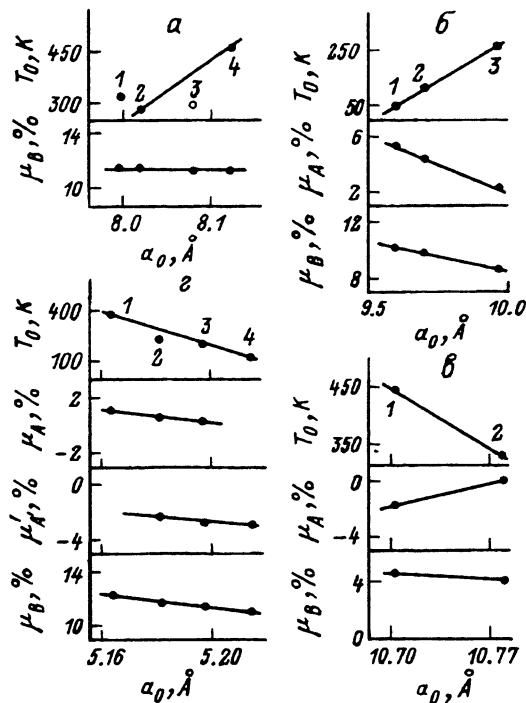


Рис. 4. Зависимость температуры ФП $G_0 \rightarrow G_1$ и напряженностей связей μ_A и μ_B от параметра a_0 кристаллов $BZrF_6$ (а), антифлюоритов (б, в), слоистых перовскитов (г).

а — $BZrF_6$ (B: 1 — Zn, 2 — Co, 3 — Fe, 4 — Cr),

б — K_2BCl_6 (B: 1 — Os, 2 — Re, 3 — Sn),

в — A_2TeBr_6 (A: 1 — K, 2 — Rb),

г — $RbCl/CdCl_2$ (1 — $RbCdCl_3$,

2 — $Rb_4Cd_3Cl_{10}$, 3 — $Rb_3Cd_2Cl_7$,

4 — Rb_2CdCl_4 [25,30,32,40–42].

Таким образом, анализ данных, характеризующих связь T_0 с параметром ячейки a_0 , для различных перовскитоподобных семейств показал, что не любое уменьшение a_0 при замещении отдельных атомов приводит к тому же эффекту, что и гидростатическое давление. Лишь уменьшение размера катиона А вызывает рост температуры ФП (рис. 2–4). Причем, как видно из рис. 2, в, 3, в, 4, в, увеличение T_0 может быть обусловлено различными комбинациями изменений μ_A и μ_B .

Список литературы

- [1] Gesi K., Ozawa K., Hirotsu S // J. Phys. Soc. Japan. 1975. V. 38. N 2. P. 463–466.
- [2] Fujii Y., Hoshino S., Yamada Y. // Phys. Rev. B. 1974. V. 9. N 10. P. 4549–4559.
- [3] Флеров И.Н., Искорнев И.М., Гусар Ю.А. // ФТТ. 1979. Т. 21. № 3. С. 772–775.
- [4] Midorikawa M., Ishibashi Y., Takagi Y. // J. Phys. Soc. Japan. 1976. V. 41. N 6. P. 2001–2004.
- [5] Midorikawa M., Ishibashi Y., Takagi Y. // J. Phys. Soc. Japan. 1979. V. 40. N 4. P. 1240–1244.
- [6] Искорнев И.М., Флеров И.Н. // ФТТ. 1978. Т. 20. № 3. С. 850–853.
- [7] Okai B., Yoshimoto J. // J. Phys. Soc. Japan. 1975. V. 39. N 1. P. 162–165.
- [8] Müller K.A., Berlinger W., Buzare J.Y., Fayett J.C. // Phys. Rev. B. 1980. V. 21. N 5. P. 1763–1765.
- [9] Флеров И.Н., Горев М.В., Мельникова С.В., Мисюль С.В., Воронов В.Н., Александров К.С. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 7. С. 2185–2195.
- [10] Флеров И.Н., Горев М.В., Мельникова С.В., Мисюль С.В., Воронов В.Н., Александров К.С., Трессо А., Гранек Ж., Шаминад Ж.-П., Рабардель А., Гэнгар Х. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 11. С. 3493–3500.
- [11] Горев М.В., Флеров И.Н. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 8. С. 2614–2618.
- [12] Bühner W., Güdel H.U. // J. Phys. C. 1987. V. 20. N 25. P. 3809–3821.
- [13] Горев М.В., Флеров И.Н., Усачев А.Е. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 3. С. 733–736.
- [14] Горев М.В. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 2. С. 566–568.

- [15] Knudsen G.F. // *Solid State Commun.* 1984. V. 49. N 11. P. 1045-1047.
- [16] Krupski M., Armstrong R.L. // *Can. J. Phys.* 1987. V. 65. N 1. P. 134-137.
- [17] Mintz D., Armstrong R.L., Powell B.M., Buyers W.J.L. // *Phys. Rev. B.* 1979. V. 19. N 1. P. 448-451.
- [18] D'Iorio M., Armstrong R.L. // *Can. J. Phys.* 1983. V. 61. N 6. P. 1374-1381.
- [19] Willemssen H.W., Martin C.A., Meincke P.P.M., Armstrong R.L. // *Phys. Rev.* 1977. V. 16. N 5. P. 2283-2288.
- [20] Lynn J.W., Patterson H.H., Shirane G., Wheeler R.G. // *Solid State Commun.* 1978. V. 27. N 9. P. 859-862.
- [21] Dimitropoulos C., Pelzl J. // *Solid State Commun.* 1982. V. 44. N 6. P. 849-851.
- [22] Jeffry K.R. // *J. Magn. Reson.* 1972. V. 7. N 1. P. 184-187.
- [23] Pelzl J., Engels P., Florian R. // *Phys. Status Solidi.* 1977. V. B82. N 1. P. 145-148.
- [24] Gorev M.V., Flerov I.N., Tressaud A., Grannec J., Rodriguez V., Couzi M. // *Phys. Status Solidi.* 1992. V. 169B. N 1. P. 65-71.
- [25] Rodriguez V., Couzi M., Tressaud A., Grannec J., Chaminade J.P., Soubeyroux J.L., Ecolivet C. // *Ferroelectrics.* 1990. V. 109. N 1. P. 39-44.
- [26] Kim H.J., Moret R. // *Physica C.* 1988. V. 156. N 1-3. P. 363-368.
- [27] Birgenau R.J., Chen C.Y., Gabble D.R., Jensen H.P., Kastner M.A., Peters C.J., Picone P.J., Tineke Thio, Thurston T.R., Tuller H.L. // *Phys. Rev. Lett.* 1987. V. 59. N 12. P. 1329-1332.
- [28] Goto T., Yoshizawa M., Tanaki A., Fujimura T. // *J. Phys. C.* 1982. V. 15. N 14. P. 3041-3051.
- [29] Горев М.В., Мельникова С.В., Флеров И.Н. // *ФТТ.* 1987. Т. 29. № 7. С. 2084-2088.
- [30] Флеров И.Н., Горев М.В. // *ФТТ.* 1992. Т. 34. № 8. С. 2555-2558.
- [31] Александров К.С., Мисюль С.В. // *Кристаллография.* 1981. Т. 26. № 5. С. 1074-1085.
- [32] Александров К.С., Анистратов А.Т., Безносиков Б.В., Федосеева Н.В. *Фазовые переходы в кристаллах галоидных соединений АВХ₃.* Новосибирск: Наука, 1981. 265 с.
- [33] Gorev M.V., Misyul S.V., Bovina A.F., Iskornev I.M., Kokov I.T., Flerov I.N. // *J. Phys. C.* 1986. V. 19. N 14. P. 2441-2447.
- [34] Горев М.В., Искорнев И.М., Кот Л.А., Мисюль С.В., Флеров И.Н. // *ФТТ.* 1985. Т. 27. № 6. С. 1723-1729.
- [35] Okai B., Yoshimoto J. // *J. Phys. Soc. Japan.* 1975. V. 39. N 1. P. 162-165.
- [36] Gupta B.R.K., Adhikari R.S., Gupta O.P., Goyal R.P. // *J. Phys. C.* 1988. V. 21. N 4. P. L353-L356.
- [37] Stokka S., Fossheim K. // *J. Phys. C.* 1982. V. 15. N 6. P. 1161-1176.
- [38] Shannon R.D. // *Acta Cryst.* 1976. V. 32A. N 2. P. 751-767.
- [39] Beznosikov B.V., Flerov I.N., Gorev M.V., Melnikova S.V., Misyul S.V., Voronov V.N. // *Ferroelectrics Lett.* 1983. V. 1. N 2. P. 35-41.
- [40] Krupski M. // *Phys. Stat. Sol.* 1989. V. 116A. N 2. P. 657-668.
- [41] Abrahams S.C., Ihringer J., Marsh P. // *Acta Cryst.* 1989. V. 45B. N 1. P. 26-34.
- [42] Abriel W., Ihringer J. // *J. Solid State Chem.* 1984. V. 52. N 2. P. 274-280.

Институт физики им.Л.В.Киренского СО РАН
Красноярск

Поступило в Редакцию
28 января 1993 г.