

УДК 536.424.1

© 1992

## ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ЭЛЬПАСОЛИТЕ $Rb_2KScF_6$

*И. Н. Флеров, М. В. Горев, С. В. Мельникова,  
С. В. Мисюль, В. Н. Воронов, К. С. Александров*

Измерены температурные зависимости двупреломления, теплоемкости и параметров кристаллической ячейки монокристалла со структурой эльпасолита  $Rb_2KScF_6$ . Обнаружены два последовательных фазовых перехода при  $T_1 = 252$  и  $T_2 = 223$  К и изучено влияние на них гидростатического давления. Полученные данные сопоставляются с результатами исследования других кристаллов семейства эльпасолита.

Особенностью кристаллов тройных фтористых соединений со структурой типа эльпасолита  $A_2BV^{3+}F_6$  является многообразие фазовых переходов (ФП), реализующихся в них при изменении температуры [1-3]. Как правило, структурные изменения при ФП связаны с поворотами октаэдрических групп  $V^+F_6$  и  $V^{3+}F_6$  и определяются двумя неприводимыми представлениями кубической фазы, отвечающими либрациям этих октаэдров [4]. До настоящего времени мягкие моды решеточных колебаний экспериментально были обнаружены лишь в бромистых и хлористых эльпасолитах [5-7].

О влиянии размеров ионов  $A^+$  и  $V^+$  на ФП и интервал стабильности исходной кубической фазы с пространственной группой  $G_0 = Fm\bar{3}m$  можно судить по результатам исследования рядов соединений  $A_2BDyF_6$  и  $A_2BHoF_6$ , где было обнаружено, в частности, что при  $A^+ = Rb$  и  $V^+ = K$  происходит триггерный ФП  $G_0 \rightarrow G_1$  из кубической в моноклинную фазу [1-3, 8-10]. Небольшие изменения ионного радиуса  $R_{B^{3+}} = 0.892 \div 1.030$  Å в соединениях  $Rb_2KB^{3+}F_6$  ( $B^{3+} : Y, Tb, Bi$ ) не меняли характер ФП. Температура превращений оставалась достаточно высокой  $T_0 \approx 380 \div 410$  К, а изменение энтропии не превышало  $\Delta S = 0.67R$  [1-3]. С другой стороны, в соединениях  $Rb_2KB^{3+}F_6$  с малым ионным радиусом  $R_{B^{3+}} < 0.65$  Å ( $B^{3+} : Fe, Ga, Cr$ ) также были обнаружены ФП первого рода, сопровождающиеся большим скачком объема, приводящим к разрушению образцов, что не позволило однозначно определить симметрию искаженной фазы [11, 12]. Температуры ФП в этих кристаллах оказались значительно более низкими:  $T_0 = 130 \div 170$  К, а изменения энтропии  $\Delta S/R \geq 1.1$  существенно больше, чем в соединениях первой группы. Следует заметить, что кристаллы, принадлежащие к разным группам, характеризуются также и различиями в величинах сдвига температуры ФП под влиянием гидростатического давления. Эти факты свидетельствуют о том, что, по-видимому, в кристаллах со значительно отличающимися радиусами ионов  $V^{3+}$  происходят структурные превращения разного типа.

Ясно, что для более глубокого понимания этих различий важно выполнить эксперименты на кристаллах  $Rb_2KB^{3+}F_6$  с промежуточным значением  $R_{B^{3+}}$  по сравнению с кристаллами двух изученных групп. В настоящей работе выполнены оптические, структурные и термодинамические исследования скандиевого соединения  $R_{Sc^{3+}} = 0.745$  Å.

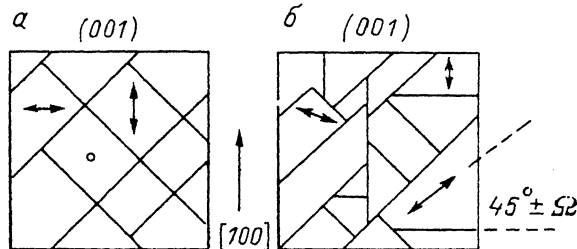
# 1. Экспериментальные методы и результаты исследований

Соединение  $Rb_2KScF_6$  было синтезировано путем сплавления соответствующих количеств безводных фторидов  $RbF$ ,  $KF$  и  $ScF_3$  в графитовых тиглях в атмосфере аргона. Прозрачные, бесцветные, без ярко выраженных плоскостей спайности монокристаллы диаметром  $\sim 9$  и длиной до 15 мм выращивались методом Бриджмена в вакуумированных и запаянных платиновых ампулах.

Поскольку по аналогии с другими кристаллами ряда  $Rb_2KB^{3+}F_6$  можно было ожидать существования сегнетоэластических ФП в скандиевом кристалле, на первом этапе были выполнены поляризационно-оптические исследования. При комнатной температуре (фаза  $G_0$ ) кристалл оказался оптически изотропным. В процессе охлаждения ниже  $T_1 = 252$  К в поле зрения поляризационного микроскопа появляются оптическая анизотропия и двойниковая структура. Картина двойникового в фазе  $G_1$  характерна для кристаллов с тетрагональным искажением кубической кристаллической структуры: границы двойников располагаются вдоль  $[110]_0$ , а погасания — по  $[100]_0$  (рис. 1). Имеются как компоненты двойников, в которых оптическая ось выходит перпендикулярно к плоскости пластинки, так и компоненты с расположением оси по  $[100]_0$ .

При дальнейшем охлаждении двойниковая картина резко исчезает при  $T_2 = 223$  К. Наблюдается движение фазового фронта. С одной стороны фронта видны четкие двойники фазы  $G_1$ , а с другой — видна картина, отвечающая псевдоизотропному кристаллу без погасания (фаза  $G_2$ ). Если продолжить охлаждение образца, то в поле зрения начинает появляться очень слабо различимая двойниковая структура, четкость которой увеличивается с понижением температуры. Следует отметить, что двойниковая структура радикально отличается от той, что наблюдалась в эльпасолитах ранее [1]. Обычно очень мелкая  $\sim 1$  мкм структура, состоящая из взаимопроникающих двойников, дающая в сумме эффект изотропности или размытого погасания объекта. В  $Rb_2KScF_6$  в фазе  $G_2$  наблюдаются крупные, величиной до  $\sim 100$  мкм, двойники. Это позволило провести поляризационно-оптические исследования и измерения двупреломления в каждой из компонент такого двойника. Структура состоит главным образом из двойников, в которых оси оптической индикатрисы поворачиваются на угол  $\Omega$  от положения  $[110]_0$  при понижении температуры. Одновременно изредка в образце  $[100]_0$  присутствуют двойники, где положение погасания сохраняется вдоль  $[100]_0$  (рис. 1). Угол  $\Omega$  изменяется с температурой и достигает при 180 К значения  $\approx 18^\circ$  (рис. 2). Характер двойниковой структуры указывает на симметрию фазы  $G_2$  не выше моноклинной.

Измерения двупреломления проведены методом Сенармона с точностью  $\sim 10^{-6}$ . Так как положения погасания в фазах  $G_1$  и  $G_2$  различаются, то в процессе измерений проведена коррекция ориентации образца в низкотемпературной фазе. Из рис. 2 видно, что главное двупреломление  $\Delta n_a = n_0 - n_c$  плавно возникает при  $T_1$  и с охлаждением непрерывно возрастает вплоть до ФП при  $T_2$ , достигая значительной величины  $\Delta n_a \approx 5 \cdot 10^{-4}$ . Вблизи  $T_2$  двупреломление резко уменьшается почти до нуля ( $\Delta n_a \approx 5 \cdot 10^{-6}$ ) и затем линейно возрастает при дальнейшем понижении температуры.



Термодинамические исследования заключались в измерениях теплоемкости и смещения температур ФП под

Рис. 1. Двойниковая структура в тетрагональной (а) и моноклинной (б) фазах  $Rb_2KScF_6$ .

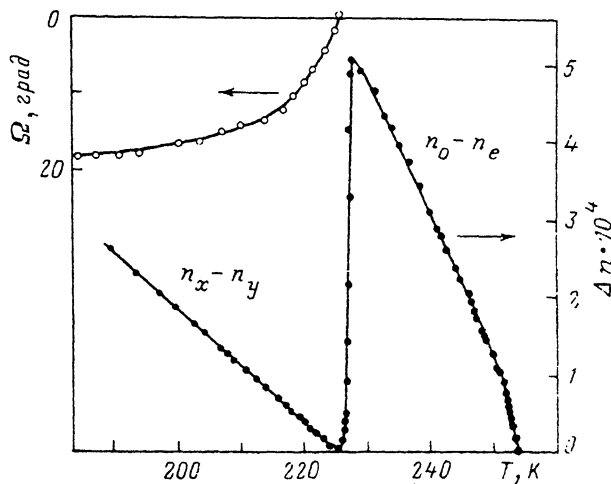


Рис. 2. Температурные зависимости дупреломления  $\Delta n$  и угла поворота индикатрисы  $\Omega$   $\text{Rb}_2\text{KScF}_6$ .

влиянием гидростатического давления. Теплоемкость образца массой 4.811 г измерена на адиабатическом калориметре в интервале 90—310 К в режимах дискретных и непрерывных нагревов по методике, описанной в [13, 14]. Температурный шаг варьировался от 1—3 К вдали от ФП до 0.15—0.20 К вблизи  $T_1$  и  $T_2$ . Разброс экспериментальных точек не превышал  $\pm 0.3\%$ . Результаты измерений представлены на рис. 3, а. Две аномалии теплоемкости, связанные с последовательными структурными превращениями  $G_0 \rightarrow G_1$  и  $G_1 \rightarrow G_2$ , наблюдавшимися в оптических исследованиях, имеют максимумы при  $T_1 = 252.4 \pm 0.1$  и  $T_2 = 222.8 \pm 0.1$  К. ФП из кубической в тетрагональную фазу является превращением второго, а  $G_1 \rightarrow G_2$  первого рода. В последнем случае при измерениях в режиме непрерывного нагрева и охлаждения со скоростью  $dT/dt \approx \pm 5 \cdot 10^{-3}$  К/мин определены величины гистерезиса температуры ФП  $\delta T_2 = 0.69$  К и скачка энтропии  $\delta H_2 = 330 \pm 40$  Дж/моль.

Выделение аномального вклада  $\Delta C_p$  в полную теплоемкость выполнено путем графической экстраполяции теплоемкости кубической фазы в низкотемпературную область. Избыточная теплоемкость существует в интервале  $T_1 - T_2$ , не уменьшаясь до нуля, а также в широкой области температур в фазе  $G_2$ . В кубической фазе  $\Delta C_p$  отлична от нуля в области  $T_1 + 15$  К. Изменения энтропии, связанные с ФП, определялись интегрированием площадей под кривыми  $(\Delta C_p/T)$  ( $T$ ) и составили  $\Delta S_1 = 1.65 \pm 0.25$  и  $\Delta S_2 = 4.23 \pm 0.32$  Дж · моль $^{-1}$  · К $^{-1}$ .

Необходимо обратить внимание на вид аномалии теплоемкости при  $T_2$  (рис. 3, в). Вместо ожидаемого выше  $T_2$  резкого спада наблюдается плавное уменьшение  $C_p$  в область  $T_2 + 3.7$  К и только затем снижение до нормального значения в районе  $226.4 \pm 0.2$  К. Природа такого поведения не вполне ясна, но предположение о наличии двух ФП в указанной области температур представляется маловероятным, так как ни в оптических, ни в рентгеновских экспериментах не было обнаружено никаких особенностей в интервале между  $T_1$  и  $T_2$ .

Влияние гидростатического давления на температуры  $T_1$  и  $T_2$  в скандиевом эльпасолите исследовалось в диапазоне 0—0.6 ГПа в камере высокого давления типа цилиндр—поршень, соединенной с мультипликатором. В качестве среды, передающей давление, использовалось трансформаторное масло. Температуры ФП регистрировались по аномалиям теплоемкости методом ДТА с термопарой медь—германий. Результаты измерений в режимах подъема и снижения давления удовлетворительно согласуются между собой. Температуры  $T_1$  и  $T_2$  в  $\text{Rb}_2\text{KScF}_6$

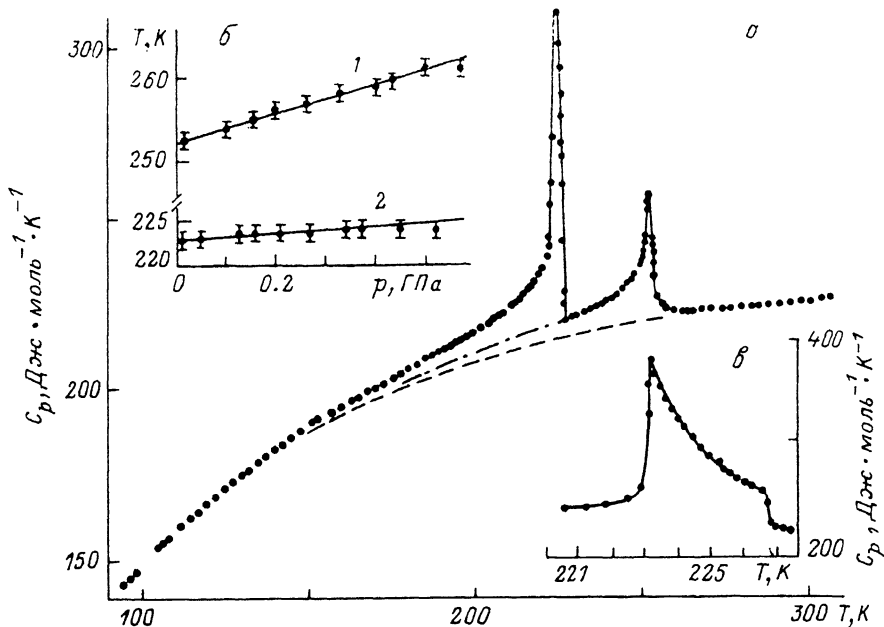


Рис. 3.  $\text{Rb}_2\text{KScF}_6$ . Температурная зависимость теплоемкости  $C_p$  (а), сдвиг температур ФП  $T_1$  и  $T_2$  (2) под гидростатическим давлением (б), аномалия теплоемкости  $C_p$  в окрестности  $T_2$  (в).

растут с увеличением давления со скоростями  $dT_1/dp = 16.6 \pm 2.2$  и  $dT_2/dp = 3.2 \pm 1.2 \text{ К} \cdot \text{ГПа}^{-1}$  (рис. 3, б).

Рентгеновские исследования выполнены на дифрактометре ДРОН-2.0 ( $\text{Cu K}_\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор). В качестве образцов использовались монокристаллические пластинки с плоскостями, перпендикулярными направлениям  $[100]_0$  и  $[110]_0$ , а также порошки, полученные из монокристалла  $\text{Rb}_2\text{KScF}_6$ .

При комнатной температуре фаза  $G_0$  кристалла имеет кубическую гранцентрированную ячейку с параметрами, приведенными в таблице. Профили рефлексов на дебаграмме в фазе  $G_1$  свидетельствуют о малом тетрагональном искажении исходной ячейки. В экспериментах с монокристаллическими пластинками сверхструктурные рефлексы в этой фазе не обнаружены, т. е. ФП происходит без кратного изменения объема элементарной ячейки. Наблюдаемые погасания рефлексов удовлетворяют двум тетрагональным пространственным группам  $I4/mmm$  и  $I4/m$ .

Из теоретико-группового анализа, выполненного в [4], следует, что для реализации первой из приведенных групп необходимо, чтобы ФП индуцировался параметром порядка (ПП)  $\eta$ , преобразующимся по неприводимому представлению (НП) 11-5 пространственной группы  $G_0 - Fm3m$ . Номер НП пространственной группы здесь и далее задается с помощью разделенных дефисом двух чисел, первое из которых указывает номер волнового вектора  $k$ , а второе — порядковый номер малого НП [15], т. е. представления группы волнового вектора. ФП, индуцированный таким ПП, должен быть переходом первого рода, так как в термодинамическом потенциале присутствуют инварианты типа  $\sim \eta^3$ . В описанных выше экспериментах по измерению двупреломления и теплоемкости превращение из кубической фазы в тетрагональную является ФП второго рода. Это обстоятельство свидетельствует в пользу группы  $I4/m$  для фазы  $G_1$  с выбором осей ячейки Бравэ, представленным в таблице. В этом случае ПП преобразуется по представлению 10-9 [4].

	$G_2$	$G_1$	$G_0$
Пространственная группа	$C_{2h}^2 - P12_1/n1$ [ $C_{2h}^2 - P112_1/n1$ ]	$C_{2h}^2 - I114/m$	$O_h^5 - Fm3m$
$Z$	2	2	4
$T_3, K$	150	230	293
Параметры ячейки			
$a_j, \text{Å}$	$1/2(b_0 + c_0)$ 6.347	$1/2(a_0 + b_0)$ 6.358	$a_0$ 9.018
$b_j, \text{Å}$	$[1/2(a_0 + b_0)]$ 6.347 $1/2(-b_0 + c_0)$ 6.348	$1/2(a_0 - b_0)$ 6.358	$b_0$ 9.018
$c_j, \text{Å}$	$[c_0]$ 8.994 $a_0$ 8.994	$c_0$ 9.019	$c_0$ 9.018
$\beta, \text{град}$	$[1/2(-a_0 + b_0)]$ 6.348 89.91	90	90
$V, \text{Å}^3$	[89.86] 362.406 [362.406]	364.645	733.432

Примечание.  $T_3$  — температура, при которой определены параметры ячейки. Для фазы  $G_2$  указаны две пространственные группы, параметры в квадратных скобках относятся к пространственной группе  $P'112_1/n$ .

Ниже температуры  $T_2$  возникает система сверхструктурных отражений типа  $(hk0)$  и  $(hkl)$ , для которых суммы  $(h+k)$ ,  $(h+l)$  и  $(k+l)$  являются нечетными числами. Рефлексы типа  $(h00)$  и  $(hh0)$  характеризуются только четными значениями  $h$ . На рис. 4 представлена температурная зависимость одного из сверхструктурных рефлексов, наглядно свидетельствующая об изменении трансляционной симметрии при ФП  $G_1 \rightarrow G_2$ . Расщепление рефлексов на дебаеграмме, а также рефлексов, полученных при отражении рентгеновских лучей от монокристаллических пластинок, не позволяет однозначно выбрать характер искажений ячейки в фазе  $G_2$ . Используя картины двойникования, мы остановились на моноклинном характере искажения ячейки в этой фазе. Тогда в соответствии с наблюдаемыми погасаниями структурных и сверхструктурных рефлексов можно

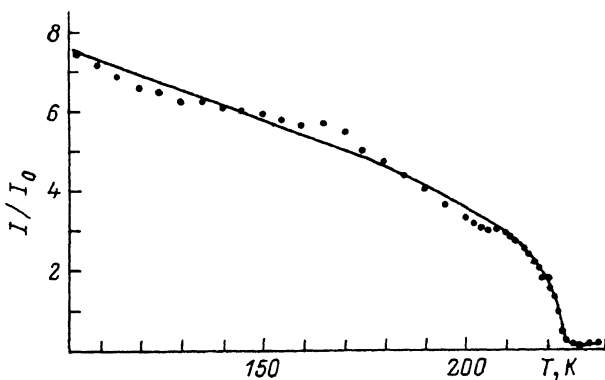


Рис. 4. Температурная зависимость интегральной интенсивности сверхструктурного рефлекса (1, 4, 0).

Индекс рефлекса выбран согласно параметрам ячейки исходной фазы  $G_0$ .

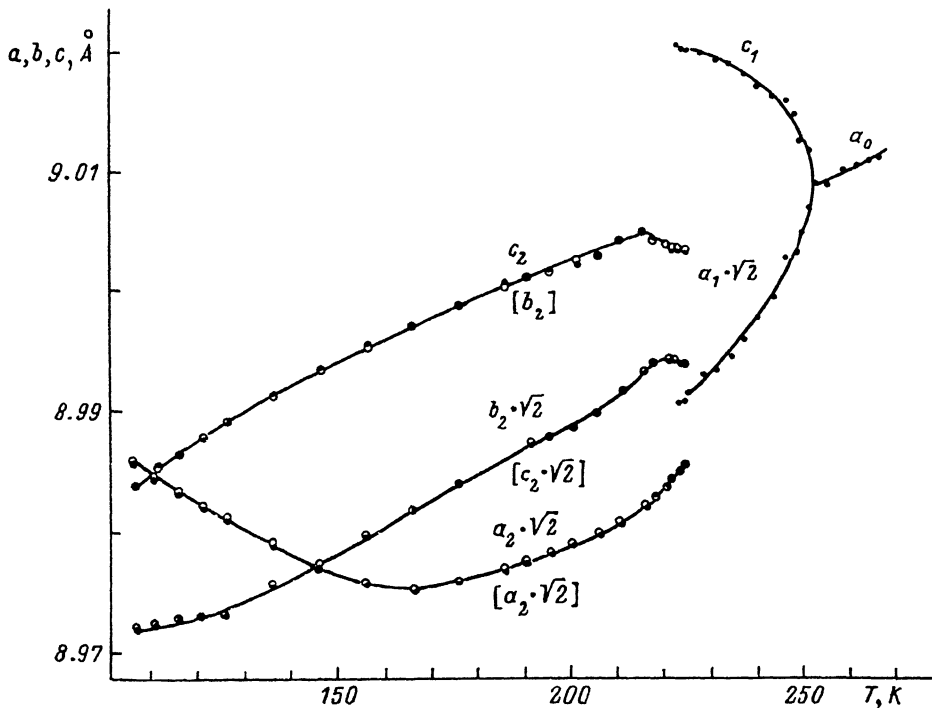


Рис. 5. Температурное поведение параметров кристаллической ячейки.

Оси в фазах  $G_1$  выбраны согласно таблице, поэтому величины некоторых параметров ячейки умножены на  $\sqrt{2}$ . Для фазы  $G_2$  в квадратных скобках указаны обозначения параметров ячейки симметрии  $P112_1/n$ . Темные точки —  $P112_1/n$ , светлые —  $P12_1/n$ .

выбрать две пространственные группы с центром инверсии  $P112_1/n$  и  $P12_1/n$ . В первом случае ось  $2_1$  совпадает с направлением  $[001]_0$ , во втором — с  $[110]_0$  исходной ячейки фазы  $G_0$  [4]. Дебаеграмма фазы  $G_2$  проиндуцирована в предположении о таких пространственных группах и определены размеры ячейки Бравэ. Сведения о размерах и ориентации осей ячейки Бравэ фазы  $G_2$  для двух рассматриваемых случаев  $P112_1/n$  и  $P12_1/n$  собраны в таблице. Температурные зависимости параметров кристаллической ячейки в различных фазах определялись по положению рефлексов, имеющих большие углы Брэгга—Вульфа: в  $G_0$  — (10, 0, 0), в  $G_1$  — две расщепленные компоненты (10, 0, 0), в  $G_2$  — расщепленные компоненты рефлексов (660), (666) и (10, 0, 0) (рис. 1).

Расчеты показали, что, несмотря на различную ориентацию осей ячеек Бравэ в пространственных группах  $P112_1/n$  и  $P12_1/n$  (см. таблицу), их линейные размеры практически совпадают (рис. 5). В то же время следует отметить необычное поведение угла моноклинности  $\beta$  (рис. 6). Наибольшую величину  $\beta$  имеет вблизи  $T_2$  и уменьшается, достигая нуля при 122 К. На дебаеграмме это соответствует уменьшению ширины рефлексов.

## 2. Обсуждение

Рассматривая результаты проведенных экспериментов в сравнении с данными, полученными для кристаллов  $Rb_2KB^{3+}F_6$ , где  $B^{3+}$ : Ho, Dy, Tb [16, 17], можно сделать следующие выводы, касающиеся влияния размера иона  $B^{3+}$  на ФП в ряду этих соединений. Во-первых, уменьшение ионного радиуса  $R_{B^{3+}}$  привело к расщеплению триггерного ФП на последова-

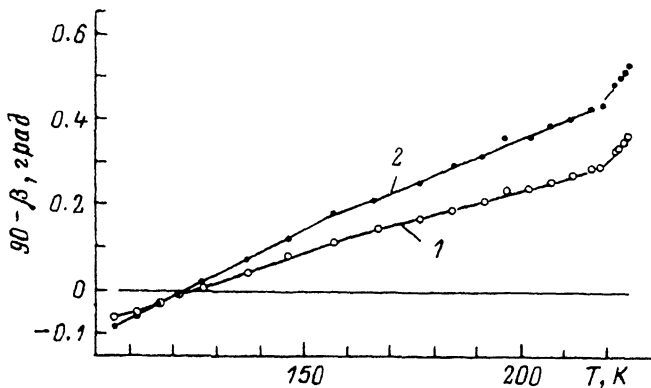
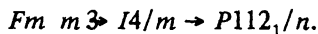
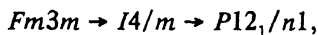


Рис. 6. Температурные зависимости отклонения угла моноклинности от  $90^\circ$  в фазе  $G_2$  для симметрии ячейки  $P12_1/n1$  (1) и  $P112_1/n$  (2).

тельность превращений  $G_0 \rightarrow G_1 \rightarrow G_2$  и расширению интервала стабильности кубической фазы. Во-вторых, энергетические затраты, связанные с перестройкой кристаллической структуры от кубической симметрии до моноклинной прямым путем ( $B^{3+}$ : Ho, Dy, Tb) или через промежуточную тетрагональную фазу, оказываются практически одинаковыми. Действительно, сумма полных изменений энтропии при ФП  $G_0 \rightarrow G_1 \rightarrow G_2$  в  $Rb_2KScF_6$  соответствует изменению энтропии  $\Delta S_0$  в кристаллах с редкоземельным ионом:  $\Delta S_1 + \Delta S_2 \approx \Delta S_0 \approx 0.7R$ . Причем величина  $\Delta S_1$ , как и для всех ранее исследованных эльпасолитов, имеет характерное значение  $\sim 0.2R$  [16].

В-третьих, приложение гидростатического давления повышает температуру ФП из кубической фазы и расширяет область стабильности тетрагональной фазы ( $dT_1/dp > dT_2/dp > 0$ ). Предварительные результаты исследования  $Rb_2KInF_6$  ( $R_{In^{3+}} = 0.800 \text{ \AA}$ ) и  $Rb_2KLuF_6$  ( $R_{Lu^{3+}} = 0.861 \text{ \AA}$ ) показали, что с уменьшением ионного радиуса  $R_{B^{3+}}$  в ряду Lu-, In-, Sc-соединений, т. е. с уменьшением объема элементарной ячейки, также наблюдается расширение интервала существования тетрагонального искажения. Совокупность этих обстоятельств позволяет предположить, что в соединениях с большим ионом  $B^{3+}$ : Ho, Dy, Tb под давлением может существовать тройная точка на диаграммах  $p-T$ , в которой сходятся линии ФП между следующими фазами: кубической и моноклинной (при малых давлениях), кубической и тетрагональной, а также тетрагональной и моноклинной (при высоких давлениях). Вполне можно допустить, что при измерении величины  $dT_0/dp$  кристалла  $Rb_2KDyF_6$  тройная точка не наблюдалась из-за малого предельного давления, достигнутого в экспериментах [1].

Согласно данным рентгенодифракционного анализа в  $Rb_2KScF_6$ , реализуется одна из двух последовательностей ФП



Используя результаты теоретико-группового анализа ФП в эльпасолитах [4], с каждой последовательностью нетрудно связать НП группы  $Fm\bar{3}m$ , которые индуцируют переходы, а также смещения ионов, сопутствующие им

$$Fm3m \frac{11-9}{(\varphi 00)} I4/m \frac{11-9 + 10-3}{(\varphi\varphi\psi)} P12_1/n1,$$

$$Fm3m \frac{(11-9)}{(00\varphi)} I4/m \frac{11-9 + 10-9}{(\psi_1\psi_2\varphi)} P112_1/n.$$

Здесь  $\varphi$  и  $\psi$  обозначают повороты октаэдрических групп  $KF_6$  и  $ScF_6$  вокруг координатных осей. Терминология для поворотов приводится в соответствии с [4]. В обозначениях таблиц [15] перечисленные НП будут записываться в виде 11-9 —  $G_4^+$ , 10-3 —  $X_2^+$  и 10-9 —  $X_5^+$ . Точка  $\Gamma$  — центр зоны Бриллюэна, точка  $X$  — граница этой зоны. Отметим, что смещения иона Rb в обоих случаях должны происходить при переходе  $G_1 \rightarrow G_2$ , но в отличие от поворотов октаэдров в случае  $I4/m \rightarrow P12_1/n1$  они являются вторичными (некритическими) параметрами и возникают благодаря линейной связи в термодинамическом потенциале между ПП  $\eta$  (повороты типа  $\varphi$ , НП 11-9),  $\xi$  (повороты типа  $\psi$ , НП 10-3) и  $\chi$  (смещения ионов Rb, НП 10-9). В случае перехода  $I4/m \rightarrow P112_1/n$  смещения ионов Rb критические и преобразуются по представлению 10-9, индуцирующему ФП.

Сделать надежный вывод о симметрии фазы  $G_2$  помогает анализ оптических данных. Посмотрим, каким же образом должна выглядеть картина двойникования в рассматриваемых двух случаях моноклинного искажения? Если проследить за расположением оси второго порядка в различных компонентах двойников, то нетрудно увидеть различия между этими вариантами. В срезе  $(001)_0$  в случае группы  $P112_1/n$  с осью второго порядка вдоль  $[001]_0$  возможны два типа двойников, различающихся положениями погасания. Когда ось  $2_1$  лежит в плоскости исследуемой пластинки  $(001)_0$ , положения погасания в таком двойнике совпадают с  $[100]_0$  и не меняются с  $\Delta T = T_2 - T$ . Если же ось  $2_1$  ортогональна к плоскости пластинки, то в двойниках положения погасания вблизи  $T_2$  почти совпадают с  $[110]_0$  и поворачиваются с изменением температуры как  $\Omega(\Delta T)$ .

Если же реализуется  $G_2 = P12_1/n1$  с осью  $2_1$  вдоль одного из направлений типа  $[110]_0$ , то подобный анализ показывает, что изменяться с  $\Delta T$  должны положения погасания в компонентах с начальными положениями вблизи  $[100]_0$ , а в других компонентах двойниковой картины сохраняются погасания вдоль  $[110]_0$ . Таким образом, поляризационно-оптические исследования двойникования свидетельствуют в пользу  $G_2 = P112_1/n$ . Особенностью двойникования изучаемого кристалла является то обстоятельство, что в  $G_1$  ось четвертого порядка (оптическая ось), как правило, лежит в плоскости образца  $(001)_0$ , а в  $G_2$  ось  $2_1$  преимущественно лежит в плоскости пластинки.

Следует отметить, что известен ряд других экспериментов, характеризующих моноклинной симметрией низкотемпературных фаз:  $SrYRuO_6$  [18],  $Cs_2KFe(CN)_6$  [19],  $Cs_2LiCr(CN)_6$  [20]. Структуры всех перечисленных кристаллов получены в предположении пространственной группы  $P12_1/n1$  со значениями  $R$ -фактора, не позволяющими сомневаться в правильности выбранной группы. Подобная пространственная группа предполагалась и в кристаллах  $Cs_2RbDyF_6$  [21],  $Rb_2KHoF_6$  и  $Rb_2KTbF_6$  [17].

Совокупность экспериментальных данных, полученных в настоящей работе, позволяет описать свойства  $Rb_2KScF_6$  в рамках термодинамической теории Л. Д. Ландау. ФП  $Fm3m \rightarrow I4/m$  связан с поворотами октаэдров  $KF_6$  и  $ScF_6$ , и термодинамический потенциал для этого случая записан в [4]. Следствиями анализа этого потенциала являются следующие выражения, удобные для описания температурных зависимостей энтропии  $\Delta S_1$ , избыточной теплоемкости  $\Delta C_p$  и параметра порядка  $\eta$  [22]:

$$\Delta S_1 = - A_{T1} \eta^2, \quad (1)$$



$$\frac{T_{c1} - T}{\eta^2} = 2 \frac{\tilde{B}_1}{A_{T1}} + 3 \frac{C_1}{A_{T1}} \eta^2, \quad (2)$$

$$\left(\frac{\Delta C_p}{T}\right)^{-2} = \frac{4\tilde{B}_1^2}{A_{T1}^4} + \frac{12C_1}{A_{T1}^3} (T_{c1} - T), \quad (3)$$

где  $A = A_{T1} (T - T_{c1})$ ,  $\tilde{B}_1$  и  $C_1$  — коэффициенты приведенного термодинамического потенциала [22];  $T_{c1} = T_1$ , так как ФП  $Fm\bar{3}m \rightarrow I4/m$  второго рода.

Параметром ФП  $\eta$  является совокупность смещений атомов галогена, связанных с поворотами октаэдров. Из данных по измерению параметров элементарной ячейки  $a_1$  и  $c_1$  в тетрагональной фазе  $G_1$  можно определить  $\eta$  с помощью выражения

$$\eta^2 = 2(1 - a_1/c_1) d_1 d_2,$$

где  $d_1$  и  $d_2$  — расстояния Sc—F и K—F, определяемые из координат атомов в кубической фазе. Ошибка, возникающая при этом, связана с возможным искажением в фазе  $G_1$  самих октаэдров, которое в родственных фтористых эльпасолитах невелико [12].

На рис. 7 и 8, а, б показаны экспериментальные результаты в соответствии с уравнениями (1)–(3). Удовлетворительное согласие с термодинамической теорией наблюдается в довольно широких температурных диапазонах и вплоть до температуры ФП. Кстати, последнее обстоятельство свидетельствует об отсутствии размытия аномалии теплоемкости, обусловленного дефектами. Т. е. причины наблюдавшегося необычного поведения теплоемкости выше  $T_2$  (см. предыдущий раздел) не связаны с дефектностью образца. Не обнаружено при анализе теплоемкости и отклонений зависимости  $C_p(T)$  от (3), связанных с флуктуациями параметра перехода. Подавление критических флуктуаций в окрестности ФП может происходить, в частности, из-за сильной связи параметра перехода и деформации. В этом случае, как правило, степень подавления флуктуаций характеризуется величиной сдвига температуры превращения под давлением или приведенной ее величиной  $\zeta = T_0^1 \cdot dT_0/dp$  [23]. Действительно, из уравнений Клапейрона—Клаузиуса и Эренфеста, имеющих одинаковый вид при выражении их через коэффициенты термодинамического потенциала  $dT_0/dp = 3\alpha_1/[A_{T1}(C_{11} + 2C_{12})]$ , где  $C_{11}$  и  $C_{12}$  — модули упругой жесткости, следует, что сдвиг температуры ФП под давлением тем больше, чем больше «стрикционный» коэффициент  $\alpha_1$  при члене типа  $\eta^2 x$ , где  $x$  — деформация [4]. При изучении хлористых и бромистых эльпасолитов, испытывающих ФП первого рода, близкие к трикритической точке, было найдено, что величина  $\zeta$  составляет

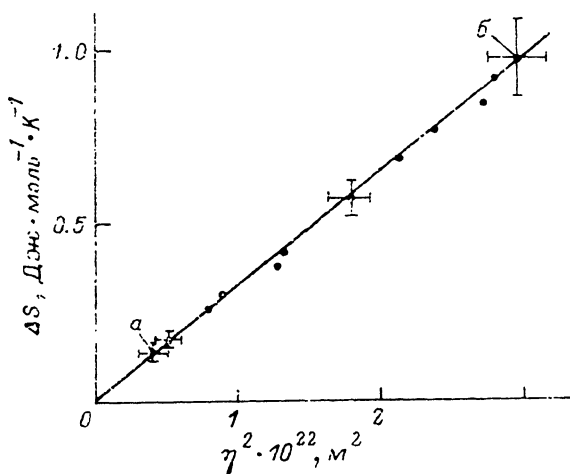


Рис. 7. Соотношение между энтропиями  $\Delta S$  и параметром порядка ФП  $\eta$  в соответствии с (1).  $T_{c1} - T = 0.9$  К (а),  $T_{c1} - T = 24$  К (б).

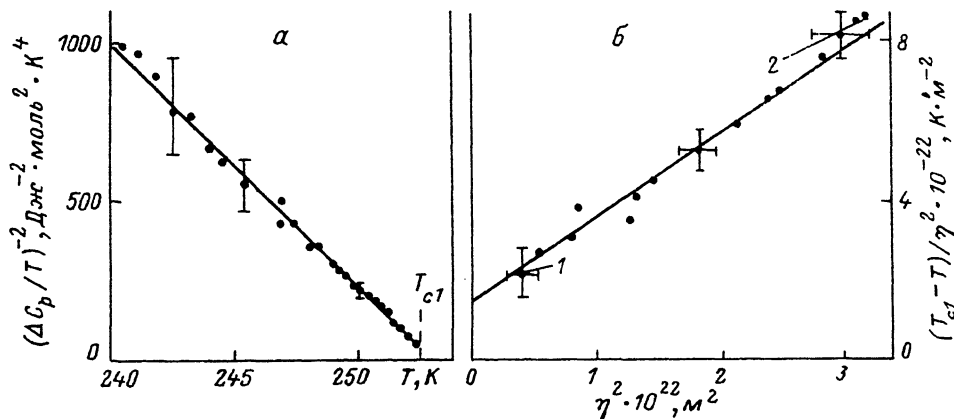


Рис. 8. Температурные зависимости экспериментально измеренных величин избыточной теплоемкости  $\Delta C_p$  и параметра порядка  $\eta$  в соответствии с (2) и (3).

$$a - (\Delta C_p/T)^2(T); \quad b - (T_{c1} - T)/\eta^2(\eta^2). \quad 1 - (T_{c1} - T) = 0.9, \quad 2 - T_{c1} - T = 27.4 \text{ К.}$$

для всех исследованных кристаллов  $\sim 0.3 \text{ ГПа}^{-1}$  [24]. Изученный в настоящей работе эльпасолит  $\text{Rb}_2\text{KScF}_6$  характеризуется значительно меньшей величиной  $\xi = 0.67 \cdot 10^{-1} \text{ ГПа}^{-1}$  при ФП  $Fm\bar{3}m \rightarrow I4/m$ . В то же время, как отмечалось выше, поведение физических свойств этого кристалла, как и  $\text{Cs}_2\text{RbDyF}_6$  [3], удается описать в рамках теории Л. Д. Ландау вплоть до температуры ФП. На наш взгляд, эти обстоятельства свидетельствуют о том, что небольшое значение  $\xi$  не может служить единственным критерием невозможности описания физических свойств кристаллов в рамках термодинамической теории.

Из данных, рис. 7, 8 в соответствии с (1)–(3) можно определить основные коэффициенты приведенного термодинамического потенциала [4]

$$A_{T1} = (2.7 \pm 0.4) \cdot 10^{25} \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{м}^{-5},$$

$$\tilde{B}_1 = (2.1 \pm 0.4) \cdot 10^{47} \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-7},$$

$$C_1 = (19 \pm 3) \cdot 10^{68} \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-9}$$

и степень близости ФП к трикритической точке  $N = 0.04$ .

Сравнивая эти результаты с данными для других галоидных эльпасолитов [24], можно сделать следующие выводы, касающиеся ФП  $Fm\bar{3}m \rightarrow I4/m$ . Во-первых, во фторидах в отличие от хлоридов и бромидов это превращение второго рода и ближе к трикритической точке. Во-вторых, для всех изученных галоидных эльпасолитов значения коэффициента  $A_T$  колеблются в сравнительно нешироких пределах  $(1.4 - 4.3) \cdot 10^{25} \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{м}^{-5}$ , что свидетельствует об относительном постоянстве обобщенной восприимчивости в семействе кристаллов.

#### Список литературы

- [1] Beznosikov B. V., Flerov I. N., Gorev M. V., Melnikova S. V., Misyul S. V., Voronov V. N. // *Ferroelectrics Letters*. 1983. V. 1. N 2. P. 35–41.
- [2] Горев М. В., Флёрв И. Н., Искорнев И. М., Воронов В. Н. // *ФТТ*. 1984. Т. 26. № 5. С. 1285–1289.
- [3] Горев М. В., Искорнев И. М., Кот Л. А., Мисюль С. В., Флёрв И. Н. // *ФТТ*. 1985. Т. 27. № 6. С. 1723–1729.
- [4] Александров К. С., Мисюль С. В. // *Кристаллография*. 1981. Т. 26. № 8. С. 1074–1082.
- [5] Bührer W., Güdel H. U. // *J. Phys. C: Solid State Phys.* 1987. V. 20. N 25. P. 3809–3821.

- [6] Knudsen G. P. // *Solid State Commun.* 1984. V. 49. N 11. P. 1045—1047.
- [7] Prokert F., Aleksandrov K. S. // *Phys. Status Solidi.* 1984. V. 124B. N 2. P. 503—513.
- [8] Veenendaal E. J., Brom H. B. // *Physica.* 1982. V. 113B. N 1. P. 118—120.
- [9] Ihringer J., Wu G., Hoppe R., Hewatt A. P. // *Z. Kristallogr.* 1983. V. 162. N 1. P. 117—119.
- [10] Ihringer J., Wu G., Hoppe R. // *Z. Kristallogr.* 1982. V. 159. N 1. P. 62—65.
- [11] Tressaud A., Khairoun S., Chaminade J. P., Couzi M. // *Phys. Stat. Sol.* 1986. V. 98A. N 1. P. 417—422.
- [12] Couzi M., Khairoun S., Tressaud A. // *Phys. Stat. Sol.* 1986. V. 98A. N 1. P. 423—432.
- [13] Флёрв И. Н., Искорнев И. М. // *Метрология.* 1979. № 1. С. 21—25.
- [14] Горев М. В., Гекк П. И., Гоняев В. С., Искорнев И. М., Кот Л. А., Флёрв И. Н., Черепанов В. А. // *Измерительная техника.* 1988. № 8. С. 33—34.
- [15] Ковалев О. В. *Неприводимые представления пространственных групп.* Киев, 1961. 153 с.
- [16] Александров К. С., Воронов В. Н., Горев М. В., Мельникова С. В., Мисюль С. В., Прокерт Ф., Флёрв И. Н. // *Препринт Ин-та физики СО АН СССР.* № 345-346Ф. Красноярск, 1985.
- [17] Воронов В. Н., Горев М. В., Мельникова С. В., Мисюль С. В., Флёрв И. Н. // *ФТТ.* 1991. Т. 33. № 10. С. 2945—2947.
- [18] Battle P. D., Macklin W. J. // *J. Solid State chemistry.* 1984. V. 52. N 1. P. 138—145.
- [19] Herren F., Lüdi A. // *Acta Cryst.* 1979. V. B35. N 10. P. 3129—3130.
- [20] Ryan R. R., Swanson B. I. // *Physical Review.* 1976. V. B13. N 12. P. 5320—5329.
- [21] Aleksandrov K. S., Melnikova S. V., Misyul S. V. // *Phys. Stat. Sol.* 1987. V. 104A. N 2. P. 545—548.
- [22] Gorev M. V., Misyul S. V., Bovina A. F., Iskornev I. M., Kokov I. T., Flerov I. N. // *J. Phys. C: Solid State Phys.* 1986. V. 19. N 14. P. 2441—2447.
- [23] Брус А., Каули Р. *Структурные фазовые переходы: Пер. с англ. М., 1984.* 407 с.
- [24] Flerov I. N., Gorev M. V., Aleksandrov K. S. // *Ferroelectrics.* 1990. V. 6. N 1. P. 207—212.

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

Поступило в Редакцию  
24 февраля 1992 г.