

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В КРИСТАЛЛАХ ФТОРИСТЫХ КРИОЛИТОВ $Rb_3V^{3+}F_6$ ( $V^{3+}$ : Ga, Dy)

© И.Н.Флёров, М.В.Горев, В.Н.Воронов, А.Ф.Бовина

Институт физики им. Л.В.Киренского  
Сибирского отделения Российской академии наук,  
660036 Красноярск, Россия  
(Поступила в Редакцию 8 февраля 1996 г.)

Выполнены термодинамические, оптические и рентгеновские исследования фазовых переходов в кристаллах  $Rb_3DyF_6$  и  $Rb_3GaF_6$ . Результаты обсуждаются в рамках концепции напряженностей связей.

Кристаллы семейства криолита с общей формулой  $A_3^+V^{3+}X_6^-$  принадлежат к обширной группе перовскитоподобных кристаллов с трехмерным каркасом связанных вершинами октаэдрических ионных групп. Исходная высокотемпературная фаза этих соединений характеризуется кубической симметрией  $Fm\bar{3}m$  ( $z = 4$ ), и их можно рассматривать как частный случай структуры эльпасолита  $A_2^+V^{3+}X_6$  при  $A^+ \equiv V^+$ . В последних кристаллах наиболее вероятные и часто встречающиеся искажения решетки связаны со взаимными разворотами октаэдров на небольшие углы  $[1,2]$ . В этом случае фазовые переходы (ФП) индуцируются двумя ротационными решеточными модами колебаний  $\Gamma_4^+$  и/или  $X_2^+$   $[2-4]$ . Недавние систематические исследования влияния на ФП замещения атомов в различных кристаллографических позициях структуры фтористых эльпасолитов показали возможность реализации в них единичных, последовательных и триггерных превращений  $[2,5-8]$ . В кристаллической решетке криолита ионы одного и того же сорта  $A^+$  занимают положения как в центре одного из октаэдров ( $4b$ ), так и в межоктаэдрических полиэдрах ( $8c$ ). Переход от эльпасолитной структуры к криолитной сопровождается, как правило, резким повышением температуры потери устойчивости кубической фазы, что существенно затрудняет экспериментальные исследования. Именно поэтому кристаллы семейства криолита изучены менее детально, и сведения о ФП в них носят эпизодический и нередко противоречивый характер. Кроме того, структурные искажения, определенные экспериментально, не укладываются чаще всего в схему возможных искажений, связанных с малыми поворотами октаэдров  $[2,9]$ . Термодинамические свойства криолитов были надежно исследованы лишь для кристаллов с молекулярным катионом  $NH_4$   $[10-12]$ . Большие величины

энтропии ( $\Delta S \approx R \ln 16$ ) при ФП в этих соединениях объяснены изменением ориентационного упорядочения ионов  $V^{3+}F_6$  и  $NH_4$ , занимающего октаэдрические позиции.

Целью настоящей работы является изучение структурных параметров, двойникования, теплоемкости, энтропии и влияния гидростатического давления на ФП в криолитах с атомарными катионами, что позволит получить информацию об энергетических характеристиках и возможных механизмах структурных превращений. В качестве объектов исследования выбраны кристаллы  $Rb_3GaF_6$  и  $Rb_3DyF_6$ , в значительной мере отличающиеся размерами октаэдров  $V^{3+}F_6$ . ФП в этих криолитах были обнаружены при изучении фазовых диаграмм  $GaF_3-RbF$  [13] и  $DyF_3-RbF$  [14]. Согласно этим данным, диспрозиевый кристалл испытывает одно превращение  $Fm\bar{3}m(z=4) \rightarrow I4_1/amd(z=16)$  в районе 440 К. В галлиевом соединении реализуется последовательность из трех ФП  $Fm\bar{3}m(G_0) \rightarrow G_1 \rightarrow G_2 \rightarrow G_3$  соответственно при  $T_1 = 658$  К,  $T_2 = 380$  К и  $T_3 = 365$  К. Авторы [13] отметили лишь значительное отличие спектров Дебая-Шеррера в фазах  $G_0$ ,  $G_1$  и  $G_3$ , не сообщив о симметрии и умолчав о фазе  $G_2$ , возможно, в виду узости температурного интервала ее существования. Выбранные кристаллы представляют также интерес с позиций рассмотрения результатов выполненного ранее изучения эльпасолитов  $Rb_2KB^{3+}F_6$ , в частности  $Rb_2KGaF_6$  и  $Rb_2KDyF_6$ , испытывающих единичные ФП, отличающиеся существенно как симметриями искаженных фаз, так и термодинамическими параметрами [2,5,15-17].

## 1. Экспериментальные методы

Соединения  $Rb_3DyF_6$  и  $Rb_3GaF_6$  были синтезированы из расплава  $RbF$  и соответственно  $DyF_3$  и  $GaF_3$ , взятых в стехиометрическом соотношении. Плавление исходных веществ осуществлялось в атмосфере аргона с добавлением 10% HF. Все оборудование, имеющее в ходе ростового эксперимента контакт со фторидами, было изготовлено только из платины и/или графита. Синтезированные вещества были очищены путем многократной расплавной перекристаллизации.

Исходная шихта диспрозиевого соединения загружалась в платиновую лодочку, помещенную в платиновую пробирку, и прокаливалась в вакууме при температуре  $473 \pm 50$  К. Затем осуществлялся нагрев до температуры, превышающей температуру плавления на 50-100 К, при которой расплав выдерживался 4-5 ч. При последующем охлаждении со скоростью 5-10 К/ч получен бесцветный кристалл длиной около 30 мм, сегментообразной формы в сечении (в соответствии с формой лодочки), шириной 10 и высотой 5 мм. Кристалл не удавалось сохранить монолитным. Растрескивание его на небольшие блоки связано, скорее всего, с наличием в  $Rb_3DyF_6$  высокотемпературного структурного превращения [14].

Эксперименты по выращиванию  $Rb_3GaF_6$  по той же методике, что и диспрозиевого криолита, окончились неудачей. Из-за чрезвычайно высокого давления паров над расплавом галлиевых соединений вещество полностью испарялось. Не удалось добиться положительных результатов и при использовании других методик роста с открытыми или частично закрытыми платиновым и графитовым тиглями. Кристалл,

содержащий относительно большую часть прозрачного объема, был получен лишь при выращивании методом Бриджмена в вакуумированной и запаянной платиновой ампуле.

Идентификация выращенных соединений, а также фиксирование структурных искажений при ФП и определение параметров кристаллических ячеек выполнены порошковым методом по дебаеграммам. Эксперименты проводились на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2 с высокотемпературной приставкой УВТ-2000.

Поскольку природа ФП в перовскитоподобных галоидных кристаллах, как правило, сегнетоэластическая, в первую очередь на выращенных кристаллах проводились исследования с помощью поляризационного микроскопа, позволяющие регистрировать температуры структурных превращений по появлению/исчезновению или изменению оптической анизотропии.

Сведения о теплоемкости, энтропии, скрытой теплоте и гистерезисе ФП были получены с помощью дифференциального сканирующего микрокалориметра ДСМ-2М и адиабатического вакуумного калориметра. Подробности последней методики применительно к измерениям теплоемкости при температурах выше комнатной описаны в [8].

Влияние гидростатического давления на ФП изучалось методом ДТА. Чувствительный элемент — термопара германий–медь — монтировалась в камере высокого давления типа цилиндр–поршень. Подробнее методика измерений описана в [18].

## 2. Результаты исследований

1)  $\text{Rb}_3\text{DyF}_6$ . Из-за появления многочисленных трещин в кристалле при охлаждении после кристаллизации не удалось выбрать достаточно большой объем для изготовления ориентированных образцов, поэтому поляризационно-оптические исследования были выполнены на неориентированной пластинке. При комнатной температуре кристалл оказался оптически анизотропным. При нагревании двойниковая структура не меняется до температуры 380 К, выше которой кристалл становится изотропным. В процессе охлаждения ФП происходит в районе 365 К, и при этом наблюдается фазовый фронт.

При исследовании порошковых образцов массой 0.15–0.20 г с помощью калориметра ДСМ-2М в области температур 320–550 К обнаружены две аномалии теплоемкости (рис. 1, а). Одна из них имеет место при 380 К и совпадает с температурой исчезновения оптической анизотропии. Другая аномалия, «размытая» в интервале температур 380–430 К, наблюдалась лишь при первичном нагревании образца. При этом было обнаружено также уменьшение массы образца. Известно, что соединение  $\text{Rb}_3\text{DyF}_6$  в виде порошка обладает относительно высокой гигроскопичностью [14]. В предположении, что вторая аномалия теплоемкости связана с освобождением образца от паров поглощенной влаги, была рассчитана энтальпия испарения массы воды, соответствующей потерям массы образца. Наблюдается хорошее согласие этой величины с энтальпией, связанной с высокотемпературным пиком теплоемкости. Были также выполнены измерения изменения массы образца  $\text{Rb}_3\text{DyF}_6$  в зависимости от времени пребывания на воздухе. Основное увеличение массы (около 18%) происходит в течение 25 ч. За

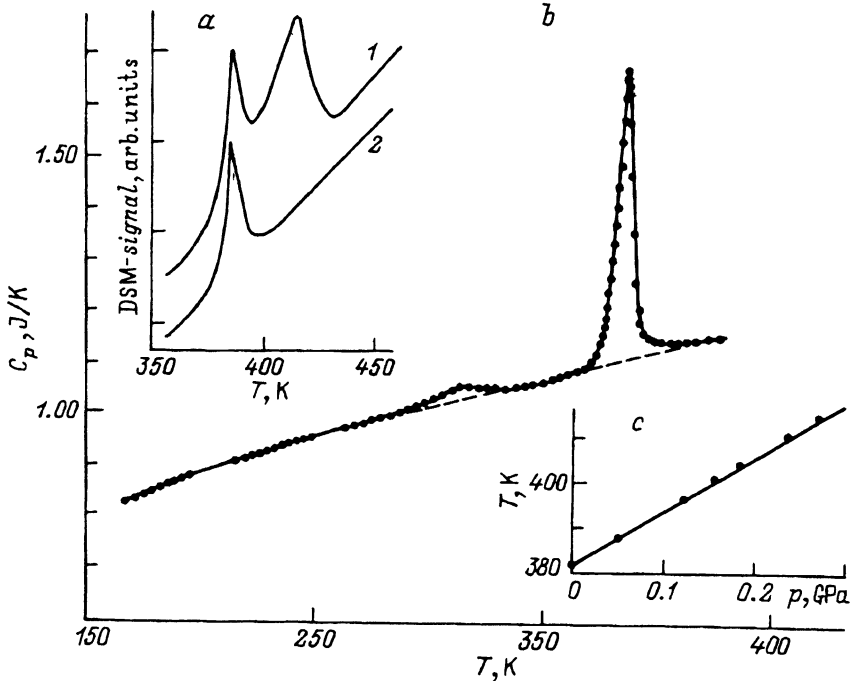


Рис. 1. Результаты теплофизических исследований соединения  $\text{Rb}_3\text{DyF}_6$ . а — ДСК-кривые: 1 — при первом нагреве, 2 — при повторном нагреве; б — температурная зависимость теплоемкости (линия — решеточный вклад); в — фазовая  $p$ - $T$ -диаграмма.

следующие 100 h масса образца увеличилась лишь на 2%. В результате нагрева образца до 500 K масса его уменьшилась до исходной. Причем в результате этого опыта величина энthalпии, связанной со структурным ФП, практически не изменилась, только соответствующая аномалия теплоемкости стала более «размытой». Приготовление порошковых образцов из монокристаллов в сухой атмосфере позволяет избежать их заметной гидратации.

Величина энтропии структурного превращения, определенная в серии опытов на образцах, приготовленных разными способами, составляет  $\Delta S_1 = 5.74 \pm 0.85 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

Измерения теплоемкости в адиабатическом калориметре проводились на кристаллическом образце массой 1.518 g в интервале температур 165–425 K в режимах непрерывных и дискретных нагревов. Поскольку нас интересовали аномальные тепловые эффекты, на рис. 1, б представлена температурная зависимость теплоемкости системы образец+фурнитура. Обнаружены два пика теплоемкости при температурах  $T_1 = 384.3 \pm 0.7 \text{ K}$  и  $T_2 = 315 \pm 2 \text{ K}$ , отличающиеся в значительной степени формой и величиной. Аномалия при  $T_1$  связана со структурным превращением, о котором сообщалось в [14] и которое было зарегистрировано в поляризационно-оптических наблюдениях. ФП далек от трикритической точки, поскольку аномальная теплоемкость наблюдается лишь в узком интервале ( $< 30 \text{ K}$ ) низкотемпературной фазы. Об этом свидетельствуют большой гистерезис температуры ФП  $\delta T_1 = 11.8 \text{ K}$  и величина скачка энтропии  $\delta S_1$ , составляющая  $\geq 90\%$  от

полного ее изменения  $\Delta S_1 = 5.37 \pm 0.50 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ . Последнее обстоятельство является причиной удовлетворительного согласия величин  $\Delta S_1$ , определенных в адиабатическом и сканирующем калориметрах.

Низкотемпературная аномалия теплоемкости невелика ( $< 2.5\%$  от теплоемкости исследуемой системы) и представляет собой почти симметричный пик, сглаженный в интервале температур 285–340 К (рис. 1, *b*). Соответствующее изменение энтропии кристалла составляет  $\Delta S_2 = 0.83 \pm 0.11 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

Результаты изучения влияния гидростатического давления на  $\Phi\Pi$  при  $T_1$  представлены на рис. 1, *c*. Зависимость  $T_1(p)$  является линейной в интервале исследованных давлений (0.3 ГПа) с коэффициентом  $dT_1/dp = 119 \pm 10 \text{ K} \cdot \text{GPa}^{-1}$ . Что касается аномалии теплоемкости при  $T_2$ , то из-за небольшого соответствующего теплового эффекта она не могла быть зарегистрирована методом ДТА даже с чувствительной термопарой германий–медь.

В соответствии с данными оптических и калориметрических измерений рентгеновские исследования на порошках, полученных от монокристаллов, были выполнены при следующих температурах: комнатная, 345 и 475 К — в предположении, что обе аномалии теплоемкости связаны со структурными превращениями  $Fm\bar{3}m(F_0) \rightarrow G_1 \rightarrow G_2$ . В высокотемпературной кубической фазе уточненное значение параметра элементарной ячейки составляет  $a_0 = 9.436 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ . Рентгенограммы, соответствующие двум другим температурам, практически не отличаются. На основе результатов [14], где симметрия при комнатной температуре была определена как тетрагональная  $I4_1/amd$  с учетверенным объемом элементарной ячейки ( $z = 16$ ) по отношению к исходной ( $z = 4$ ), рентгенограммы в фазах  $G_1$  и  $G_2$  были индцированы в той же симметрии. Параметры ячейки Бравэ составляют для  $T = 345 \text{ К}$   $a_t = 13.297 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ ,  $c_t = 18.552 \cdot 10^{-10} \text{ м}$  и для  $T = 293 \text{ К}$   $a_t = 13.295 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ ,  $c_t = 18.454 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ . В последнем случае параметры удовлетворительно совпадают с определенными в [14].

2) **Rb<sub>3</sub>GaF<sub>6</sub>**. Поляризационно-оптические наблюдения проведены на неориентированной пластинке по той же причине, что и для диспрозиевого криолита. Четкая двойниковая структура при комнатной температуре отсутствует, хотя погасание наблюдается. При нагревании в кристалле происходит интенсивное изменение интерференционной окраски в районе 378 К, обусловленное изменением двупреломления, что свидетельствует об изменении симметрии. Дальнейшее нагревание приводит к исчезновению оптической анизотропии в районе 660 К.

Измерения на калориметре ДСМ-2М выполнены в интервале температур 170–700 К. В соответствии с последовательностью  $\Phi\Pi G_0 \rightarrow G_1 \rightarrow G_2 \rightarrow G_3$ , установленной в [13], обнаружены три аномалии теплоемкости при следующих температурах:  $T_1 = 659 \pm 2 \text{ К}$ ,  $T_2 = 374.5 \pm 2.0 \text{ К}$ ,  $T_3 = 345 \pm 2 \text{ К}$  (рис. 2, *a*). При охлаждении  $\Phi\Pi G_0 \rightarrow G_1$  и  $G_1 \rightarrow G_2$  наблюдались с соответствующими гистерезисами  $\delta T_1 = 13 \text{ К}$  и  $\delta T_2 = 12 \text{ К}$ . Что касается аномалии при  $T_3$ , то в режиме снижения температуры она не была зафиксирована, а при повторных нагревах ее величина зависела от температуры, до которой был предварительно охлажден образец (кривые 1–5 на рис. 2, *a*). На рис. 2, *b*

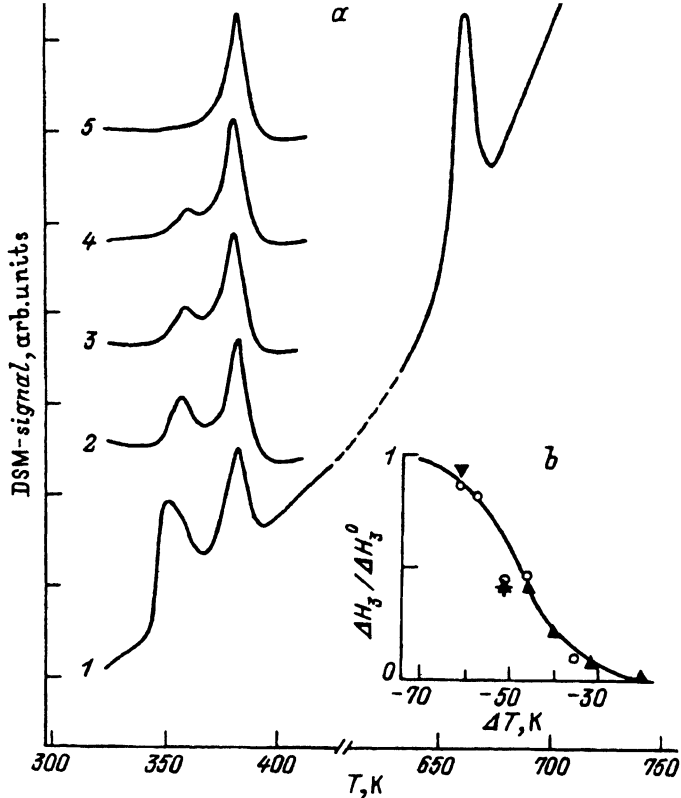


Рис. 2. а) ДСМ-кривые соединения  $\text{Rb}_3\text{GaF}_6$  после выдержки образца в течение 40 min при температурах  $T_3 = 172$  (1), 52 (2), 47 (3), 42 (4) и 32 K (5). б) Зависимость энтальпии ФП  $G_3-G_2$  от «глубины» охлаждения  $\Delta T = T - T_3$  и времени выдержки: обозначения экспериментальных точек соответствуют разным временам в пределах от 2 до 120 min.

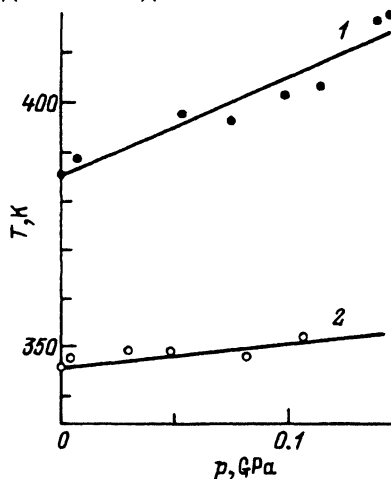


Рис. 3. Фазовая  $p$ - $T$ -диаграмма соединения  $\text{Rb}_3\text{GaF}_6$  в области переходов  $G_3-G_2-G_1$ . 1 —  $T_2(p)$ , 2 —  $T_3(p)$ .

показана зависимость относительной величины энthalпии  $\Delta H_3/\Delta H_3^0$  от «глубины» охлаждения кристалла  $\Delta T = T - T_3$ . Здесь  $\Delta H_3^0$  — максимальная энthalпия ФП  $G_2 \rightarrow G_3$ , соответствующая энthalпии образца, испытавшего цикл нагрев + последующее охлаждение до  $T \simeq 170$  К ( $\Delta T \geq 170$  К). Примечательным является факт отсутствия строгой зависимости  $\Delta H_3$  от времени выдержки образца (по крайней мере, в пределах 2 h) при разных  $\Delta T$  (рис. 2, b).

Ввиду очень высокой температуры  $T_1$  для использованных в настоящей работе методик ни калориметрические измерения, ни ДТА-измерения под давлением для ФП  $G_0 \rightarrow G_1$  не были выполнены. Поэтому величины изменения энтропии, связанные с ФП в галлиевом криолите, определены только на основании исследования порошковых образцов и составляют  $\Delta S_1 = 3.16 \pm 0.45 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $\Delta S_2 = 2.02 \pm 0.30 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $\Delta S_3 = 3.82 \pm 0.57 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

Влияние гидростатического давления на ФП  $G_1 \rightarrow G_2 \rightarrow G_3$  было изучено до 0.15 GPa. Из-за особенности превращения при  $T_3$  перед каждым циклом измерений образец первоначально был охлажден до 170 К. Результаты измерений представлены на рис. 3. Зависимости  $T_2(p)$  и  $T_3(p)$  являются линейными с коэффициентами  $dT_2/dp = 149 \pm 30 \text{ K} \cdot \text{GPa}^{-1}$  и  $dT_3/dp = 35 \pm 17 \text{ K} \cdot \text{GPa}^{-1}$ . Значит, под давлением интервал стабильности фазы  $G_2$  расширяется.

Как уже отмечалось выше, авторы [13], выполнившие рентгеновские и ДТА-исследования галлиевого криолита, ограничились сообщением о параметре кубической фазы и межплоскостных расстояниях только в фазах  $G_1$  и  $G_3$ . В настоящей работе порошковые рентгенограммы были получены во всех фазах при температурах 293, 360, 423 и 695 К. Главной особенностью всех искаженных фаз является сохранение рефлексов, присущих кубической решетке, с мало меняющейся интенсивностью. Параметр кубической ячейки, определенный для исследованного в настоящей работе кристалла ( $a_0 = 9.035 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ ), мало отличается от данных [13] ( $a_0 = 9.02 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ ). В фазе  $G_1$  наблюдалось расщепление рефлексов, соответствующих мотиву кубической решетки, и появление сверхструктурных рефлексов. Индексирование рентгенограммы этой фазы в тетрагональной симметрии (по аналогии с  $\text{Rb}_3\text{DyF}_6$ ) дает следующие параметры  $a_t = 12.705 \cdot 10^{-10} \text{ m}$  и  $c_t = 17.754 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ . Анализ погасаний свидетельствует о том, что тетрагональная ячейка в галлиевом кристалле может быть только примитивной (в отличие от диспрозиового криолита, где она объемно-центрированная [13]). В фазах  $G_2$  и  $G_3$  появляется дополнительное расщепление рефлексов фазы  $G_1$ .

### 3. Анализ и обсуждение результатов

Суммируя данные настоящих исследований  $\text{Rb}_3\text{GaF}_6$  и  $\text{Rb}_3\text{DyF}_6$  различными методами, можно сделать следующие выводы. Галлиевый криолит претерпевает три структурных превращения (см. таблицу), одно из которых, а именно  $G_2 \rightarrow G_3$ , хотя и является обратимым, характеризуется необычными условиями воспроизведения. Если для реконструктивных ФП характерна зависимость энthalпии от времени пребывания в низкотемпературной фазе, то в  $\text{Rb}_3\text{GaF}_6$   $\Delta H_3$  существенно зависит от условий охлаждения в фазе  $G_3$ .

Термодинамические характеристики ФП в эльпасолитах  $Rb_2KB^{3+}F_6$   
( $B^{3+}$ : Ga, Fe, Er, Dy, Ho) и криолитах  $Rb_3B^{3+}F_6$  ( $B^{3+}$ : Ga, Dy)

Кристалл	ФП	$T_i$ , К	$\delta T_i$ , К	$\Delta S_i/R$	$\delta S_i/R$	$C_i$ , $ГПа^{-1}$	$(\delta V/V)$ , %
$Rb_2KDy(Ho, Er)F_6$ [8,17,20]	$G_0-G_1$	370-400	1.3	0.95-1.10	0.45	0.06	0.06
$Rb_3DyF_6$	$G_0-G_1$	384	11.8	0.65	0.60	0.30	0.50
	$G_1-G_2$	315	0	0.10	0		
$Rb_3GaF_6$	$G_0-G_1$	659	13	0.38	0.38		
	$G_1-G_2$	375	12	0.25	0.25	0.40	0.28
	$G_2-G_3$	345		0.46	0.46	0.10	0.12
$Rb_2KGa(Fe)F_6$ [5]	$G_0-G_1$	120-170	4.6	1.88	1.30	0.65	1.36

П р и м е ч а н и е. Для эльпасолитов  $T_i$  и  $\Delta S_i$  даны в интервалах возможных значений для разных кристаллов.

Хотя данные калориметрических измерений относительно низко-температурной аномалии теплоемкости не подтверждены результатами оптических и рентгеновских исследований, вполне вероятно, что в рубидиевом криолите реализуются две ФП (см. таблицу). Поскольку величина соответствующей энтропии мала ( $\Delta S_2 \approx 0.1R$ ), можно предполагать, что ФП сопровождается незначительным структурным искажением (как это часто случается в перовскитоподобных кристаллах), которое очень сложно зафиксировать на порошковых рентгенограммах [19]. Чтобы окончательно решить этот вопрос, необходимо выполнить, например, рентгеновские исследования на монокристаллической пластинке определенной ориентации, что позволит проследить за температурной зависимостью параметров элементарной ячейки.

Как уже неоднократно отмечалось [5,8,17], среди галоидных перовскитоподобных кристаллов именно фториды отличаются разбросом температур одних и тех же ФП в широком интервале температур для образцов разных кристаллизаций. Поэтому тот факт, что в исследованных в настоящей работе кристаллах не все температуры ФП удовлетворительно согласуются с данными [13,14], не является удивительным. В большей степени это проявилось в рубидиевом криолите:  $T_1$  оказалась примерно на 60 К ниже установленной в [14]. В  $Rb_3GaF_6$  величины  $T_1$  и  $T_2$  отличаются для разных кристаллов в пределах 1-4 К, и лишь  $T_3$  в нашем образце примерно на 20 К ниже, чем в [13]. Правда, ФП  $G_2 \rightarrow G_3$ , как отмечалось выше, не может быть отнесен к обычным структурным превращениям. По данным рентгеновских исследований, спектр кубической фазы  $Rb_3GaF_6$  является свободным от посторонних рефлексов в отличие от  $Rb_3DyF_6$ , где, по-видимому, присутствует примесь, которая и могла повлиять на значительное понижение  $T_1$  по сравнению с [14]. Кстати говоря, в родственных эльпасолитах ряда  $Rb_2KB^{3+}F_6$  именно диспрозиевый кристалл характеризовался наиболее нестабильными значениями температуры и энтропии ФП, а также коэффициента  $dT_0/dp$  [17,20].

Полученные для  $Rb_3DyF_6$  сведения о величинах  $\delta S_1$  и  $dT_1/dp$  позволяют рассчитать, используя соотношение Клапейрова-Клаузиуса



$dV/dp = (\delta V/V)/\delta S$ , скачок объема при ФП  $Fm\bar{3}m \rightarrow I4_1/amd$ . Он достаточно большой (см. таблицу) и сравним со скачком объема в альпасолитах  $Rb_2KGa(Fe)F_6$ , также испытывающих переход в тетрагональную фазу и разрушающихся при этом, и на порядок больше, чем в альпасолитах  $Rb_2KDy(Er, Ho)F_6$  при ФП  $Fm\bar{3}m \rightarrow P12_1/n1$ , в результате которого последние кристаллы остаются монолитными. Значит, высказанные выше соображения о причине разрушения криолитов при охлаждении после кристаллизации являются справедливыми.

Хотя для галлиевого криолита не проведены измерения теплоемкости в адиабатическом калориметре, большие величины  $\delta T_i$  позволяют считать, что ФП в этом кристалле далеки от трикритической точки. Поэтому в таблице приравнены величины  $\Delta S_i$  и  $\delta S_i$ . Скачок объема в  $Rb_3GaF_6$  мог быть рассчитан только для ФП  $G_1 \rightarrow G_2 \rightarrow G_3$  (см. таблицу).

Особенности механизмов ФП в кристаллах с родственными структурами обязательно проявляются в энергетических характеристиках. Рассмотрим, какие последствия вызывает замещение атомов в позиции  $8c$  структуры альпасолита атомами тех же химических элементов, что и атомы, занимающие позицию  $4b$ , в результате чего реализуется криолитный тип структуры (см. таблицу). При замене в альпасолите  $Rb_2KGaF_6$   $K^+$  на  $Rb^+$  наблюдается значительный рост температуры потери устойчивости кубической фазы и ее гистерезиса, полное изменение энтропии  $\sum \Delta S_i$  становится существенно меньше. В диспрозиевом криолите для почти неизменной по сравнению с альпасолитом температуры  $T_1$  характерны уменьшение  $\Delta S_1$  и возрастание на порядок величин  $\delta T_1$  и приведенного сдвига  $T_1$  под гидростатическим давлением  $\zeta = T^{-1} dT/dp$ . Таким образом, независимо от замещений ФП из кубической фазы остается превращением первого рода в сравниваемых кристаллах  $Rb_2K(Rb)B^{3+}F_6$ . Широкий спектр величин термодинамических параметров ФП  $G_0 \rightarrow G_1$  может трактоваться как следствие по крайней мере разных искажений структуры в фазе  $G_1$ .

Здесь уместно возвратиться к вопросу о симметрии фазы  $G_1$  в кристалле  $Rb_3DyF_6$ . Из симметричного анализа решеточных колебаний и возможных искаженных фаз в структуре альпасолита (криолита) [21] следует, что если ФП связан с одним колебательным представлением, то максимальное отношение объемов примитивных ячеек исходной и искаженной фаз не может быть больше  $n = 4$ . Выбранная в [13] пространственная группа  $I4_1/amd$  соответствует увеличению объема в восемь раз. Такой вариант возможен, по-видимому, если ФП связан одновременно с двумя неприводимыми представлениями и реализуется как триггерный. В пользу последнего обстоятельства в случае  $Rb_3DyF_6$  свидетельствует ярко выраженный характер превращения первого рода (значительный гистерезис  $\delta T_1$  и условие  $\delta S_1 \approx \Delta S_1$ ).

Для описания ФП типа смещения в перовскитоподобных кристаллах была предложена концепция напряженностей связи [22], позволяющая учесть роль различных (критических и некритических) атомов в механизме структурных искажений. Согласно этой концепции, температура ФП, связанного только с поворотами октаэдрических ионных групп, определяется соотношением ионных радиусов  $R$  атомов, составляющих кристаллическую решетку, и параметрами элементарной ячейки  $a_0$ . Увеличение напряженности связи  $\mu_B = [1 - a_0/2(R_B + 2R_X + R_{B3+})]$

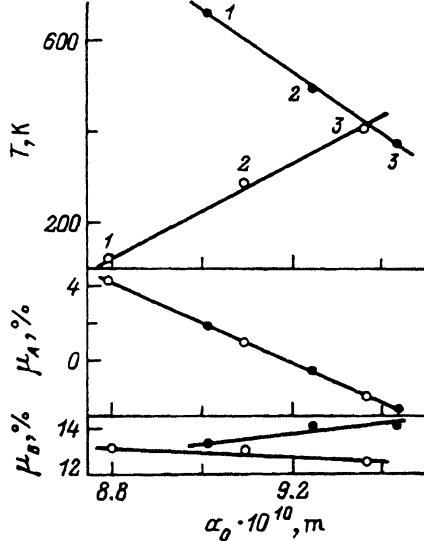


Рис. 4. Зависимости температуры ФП  $Fm3m-G_1$  и напряженностей связей  $\mu_A$  и  $\mu_B$  от параметра  $a_0$  для криолитов  $Rb_3V^{3+}F_6$  (темные кружки) и эльпасолитов  $Rb_2KB^{3+}F_6$  (светлые кружки).

$V^{3+}$ : 1 — Ga, 2 — In, 3 — Dy. Данные для индиевых соединений заимствованы из [25,26].

между атомами  $V^+ - X^- - V^{3+} - X^- - V^+$  (для криолитов и эльпасолитов), расположенными на ребре ячейки, приводит к увеличению анизотропии колебаний атомов  $X^-$  и вытеснению их из положения на ребре, способствуя поворотам октаэдров и, таким образом, возрастанию температуры ФП. От соотношения размеров ионов  $A^+$  и  $X^-$ , определяющего напряженность связи  $\mu_A = [1 - a_0/2\sqrt{2}(R_A + R_X)]$ , устойчивость исходной фазы зависит следующим образом: повороту октаэдров (росту  $T_0$ ) способствует уменьшение  $\mu_A$ . Справедливость этой гипотезы не была подвергнута сомнению практически ни в одном из случаев, когда искажения решетки могут быть представлены главным образом в виде поворотов на малые углы октаэдрических ионных групп (или смещений атомов X) [23,24]. Таким образом, соотношения между  $T_0$  и  $\mu_A$ ,  $\mu_B$  связаны в какой-то степени с механизмом ФП. В этой связи представляет интерес сравнение термодинамических параметров рядов эльпасолита  $Rb_2KB^{3+}F_6$  и криолита  $Rb_2RbV^{3+}F_6$  с одним набором атомов  $V^{3+}$  (Ga, In, Dy) (рис. 4). Как видно, в ряду эльпасолитов, где в каждом из трех кристаллов реализуются разного типа ФП, но определяющими искажениями являются, по-видимому, повороты октаэдров, зависимость температуры стабильности кубической фазы от размера элементарной ячейки описывается в рамках концепции напряженностей связей. Что касается криолитов, то здесь наблюдается полное противоречие концепции:  $T_1$  растет при одновременном уменьшении  $\mu_B$  и увеличении  $\mu_A$ . При этом изменение размера октаэдра  $V^+F_6$  не изменило характера поведения  $\mu_A(a_0)$  (рис. 4). С нашей точки зрения, совокупность этих фактов свидетельствует о том, что в криолитах  $Rb_2RbV^{3+}F_6$  параметр порядка ФП из кубической фазы, скорее всего, не определяется малыми смещениями атомов фтора. Следует также обратить внимание на поведение под давлением температур ФП в криолитах. Как и для многих перовскитоподобных кристаллов [23], в них выполняется условие  $dT_i/dp > 0$ . В то же время наблюдающаяся линейность функций  $T_i(p)$  также не свойственна фтористым эльпасолитам, в которых искажения

описываются главным образом поворотами октаэдров [23]. С другой стороны, результаты калориметрических измерений свидетельствуют о сравнительно небольших величинах энтропий  $\Phi\Pi$  (0.1–0.7) $R$  в криолитах  $Rb_3DuF_6$  и  $Rb_3GaF_6$ . Особенно это ощутимо при сравнении с криолитами с аммонийным катионом, где аномально большие энтропии  $\Delta S_1 \simeq 2,8R$  объясняются в основном появлением полного упорядочения октаэдрических ионных групп в низкотемпературной фазе [10–12]. Таким образом, можно предполагать, что замещение катиона на атомарный также приводит к изменению механизма  $\Phi\Pi$ .

Авторы признательны С.В. Мельниковой за поляризационно-оптические измерения, К.С. Александрову и С.В. Мисюлю за обсуждение результатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Красноярского краевого фонда науки (проект 4F 0047).

### Список литературы

- [1] Флеров И.Н., Горев М.В., Усачев А.Е. *ФТТ* **36**, 1, 106 (1994).
- [2] Couzi M., Khairoun S., Tressaud A. *Phys. Stat. Sol. (a)* **98**, 1, 423 (1986).
- [3] Bühner W., Güdel H.U. *J. Phys. C: Sol. Stat. Phys.* **20**, 25, 3809 (1987).
- [4] Александров К.С., Мисюль С.В. *Кристаллография* **26**, 8, 1074 (1981).
- [5] Горев М.В., Флеров И.Н., Воронов В.Н., Трессо А., Граннек Ж., Шаминад Ж.-П. *ФТТ* **36**, 4, 1121 (1994).
- [6] Горев М.В., Флеров И.Н. *ФТТ* **34**, 8, 2614 (1992).
- [7] Флеров И.Н., Горев М.В., Мельников С.В., Мисюль С.В., Воронов В.Н., Александров К.С. *ФТТ* **34**, 7, 2185 (1992).
- [8] Flerov I.N., Gorev M.V., Voronov V.N., Tressaud A., Grannek J., Guengard H. *Ferroelectrics* **168**, 1–2, 55 (1995).
- [9] Александров К.С., Мисюль С.В. *Препринт ИФ СО АН СССР № 654Ф. Красноярск (1980). 39 с.*
- [10] Moriya K., Matsuo T., Suga H., Seki S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **50**, 8, 1920 (1977).
- [11] Moriya K., Matsuo T., Suga H., Seki S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **52**, 11, 3152 (1979).
- [12] Kobayashi K., Matsuo T., Suga H., Khairoun S., Tressaud A. *Solid State Commun.* **53**, 8, 719 (1985).
- [13] Chassaing J. *Rev. de Chim. Mineral.* **5**, 1115 (1968).
- [14] Kozak A., Almai M., Samouel M. *Rev. de Chim. Mineral.* **16**, 441 (1979).
- [15] Dance J.M., Grannek J., Tressaud A., Moreno M., Rodriguez F., Marco de Lucas M. *Phys. Stat. Sol. (b)* **173**, 2, 579 (1992).
- [16] Горев М.В., Бовина А.Ф., Бондаренко Г.В., Флеров И.Н., Трессо А., Граннек Ж. *ФТТ* **37**, 3, 819 (1995).
- [17] Горев М.В., Флеров И.Н., Воронов В.Н., Мисюль С.В. *ФТТ* **35**, 4, 1022 (1993).
- [18] Флеров И.Н., Горев М.В. *ФТТ* **34**, 8, 2555 (1992).
- [19] Aleksandrov K.S., Melnikova S.V., Misyul S.V. *Phys. Stat. Sol. (a)* **104**, 545 (1987).
- [20] Воронов В.Н., Горев М.В., Мельникова С.В., Мисюль С.В., Флеров И.Н. *ФТТ* **33**, 10, 2945 (1991).
- [21] Мисюль С.В. *Кристаллография* **29**, 5, 941 (1984).
- [22] Александров К.С., Анистратов А.Т., Безносиков Б.В., Федосеева Н.Ф. *Фазовые переходы в кристаллах галоидных соединений АВХ<sub>3</sub>. Новосибирск (1981). 264 с.*
- [23] Флеров И.Н., Горев М.В., Александров К.С. *ФТТ* **35**, 6, 1657 (1993).
- [24] Flerov I.N., Gorev M.V., Aleksandrov K.S. *Ferroelectrics* **169**, 1–4, 199 (1995).
- [25] Grannek J., Champagnaud-Mesjard J.C. *Rev. Chim. Miner.* **9**, 569 (1972).
- [26] Флеров И.Н., Горев М.В., Мельникова С.В., Мисюль С.В., Воронов В.Н., Александров К.С., Трессо А., Граннек Ж., Шаминад Ж.-П., Рабардель Л., Гэнгар Х. *ФТТ* **34**, 11, 3493 (1992).