

УДК 536.424.1

© 1992

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ

 $Fm\bar{3}m \rightarrow 14/m \rightarrow P2_1/n$  В ЭЛЬПАСОЛИТАХ  $Rb_2KInF_6$  и  $Rb_2KLuF_6$ 

И. Н. Флёрв, М. В. Горев, С. В. Мельникова, С. В. Мисюль,  
В. Н. Воронов, К. С. Александров, А. Трессо, Ж. Граннек, Ж.-П. Шаминад,  
Л. Рабардель, Х. Гэнгар

Изучены двойникование, двупреломление, теплоемкость и структурные характеристики эльпасолитов  $Rb_2KInF_6$  и  $Rb_2KLuF_6$ . Обнаружены последовательные фазовые переходы  $Fm\bar{3}m \rightarrow 14/m \rightarrow P2_1/n$ . Исследовано влияние гидростатического давления и объема элементарной ячейки на стабильность кристаллических фаз.

В кристаллах тройных фтористых соединений со структурой эльпасолита  $A_2V^+V^{3+}F_6$  размеры ионов  $A^+$ ,  $V^+$ ,  $V^{3+}$  существенно влияют на температуры и последовательность структурных фазовых переходов (ФП), связанных с поворотами октаэдрических групп  $V^+F_6$  и  $V^{3+}F_6$ .

Наиболее подробно исследован в последнее время ряд кристаллов  $Rb_2KB^{3+}F_6$  [<sup>1-5</sup>]. Было найдено, что в соединениях с большим ионом  $V^{3+}$  (Y, Ho, Dy, Tb;  $r_{V^{3+}} = 0.900-0.923$  Å) происходит ФП первого рода из кубической фазы  $Fm\bar{3}m$  в моноклинную фазу  $P2_1/n$  ( $P112_1/n$  или  $P12_1/n1$ ) [<sup>1-3</sup>]. Здесь и далее величины ионных радиусов приведены согласно [<sup>6</sup>]. В кристалле  $Rb_2KScF_6$ , характеризующемся значительно меньшим размером иона  $V^{3+}$  ( $r_{Sc^{3+}} = 0.745$  Å), наблюдается последовательность ФП  $Fm\bar{3}m \rightarrow 14/m \rightarrow P2_1/n$ . При этом суммарное изменение энтропии удовлетворительно согласуется с изменением энтропии при единичном превращении в кристаллах с большими ионами  $V^{3+}$  [<sup>4, 5</sup>].

С целью выяснения границ существования промежуточной тетрагональной фазы и особенностей расщепления ФП  $Fm\bar{3}m \rightarrow P2_1/n$  на два превращения при уменьшении ионного радиуса  $r_{V^{3+}}$  в настоящей работе проведены оптические, структурные и термодинамические исследования соединений  $Rb_2KInF_6$  ( $r_{In^{3+}} = 0.800$  Å) и  $Rb_2KLuF_6$  ( $r_{Lu^{3+}} = 0.861$  Å).

## 1. Экспериментальные методы и результаты исследований

Синтез соединений и рост кристаллов. Синтез лютециевого соединения проводился путем сплавления соответствующих количеств безводных фторидов RbF, KF и  $LuF_3$  в графитовых тиглях в атмосфере аргона.

Индиевое соединение было синтезировано двумя путями. Первый метод аналогичен вышеописанному, только в отличие от коммерческого  $LuF_3$  трифторид индия был приготовлен из  $In_2O_3$  в потоке  $F_2$  при 600 °С. Второй способ заключался в сплавлении взятых в стехиометрическом соотношении RbF, KF и  $Rb_2InF_4$ .

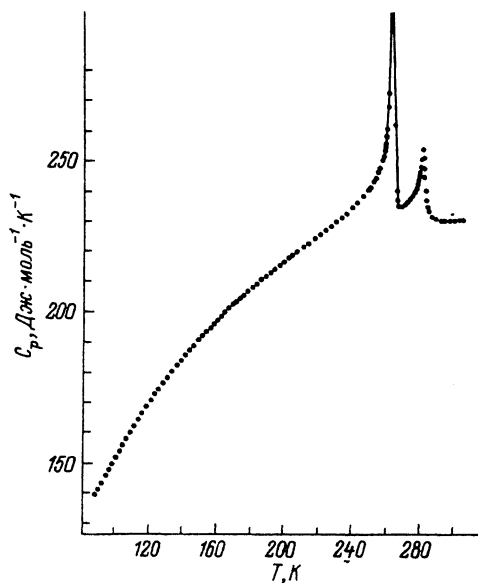
Прозрачные бесцветные монокристаллы  $Rb_2KInF_6$  и  $Rb_2KLuF_6$  диаметром 9—10 и длиной 10—15 мм были выращены методом Бриджмена в вакуумированных и запаянных платиновых ампулах.

Поляризационно-оптические исследования. В эльпосолитах, как правило, происходят ФП сегнетоэластической природы, и исследования кристаллов с помощью поляризационного микроскопа позволяют зарегистрировать структурные превращения по появлению и изменению двойниковой структуры и определить характер оптической анизотропии искаженных фаз.

Выбранные для исследований кристаллы при комнатной температуре находятся в разных фазах:  $\text{Rb}_2\text{KInF}_6$  — в кубической,  $\text{Rb}_2\text{KLuF}_6$  — в искаженной и становится оптически изотропным выше  $\sim 360$  К. При охлаждении из исходной кубической фазы  $G_0$  оба кристалла претерпевают последовательность из двух ФП  $G_0 \rightarrow G_1 \rightarrow G_2$ . Оптическая анизотропия и двойниковая структура появляются соответственно при  $T_1 = 283$  К (In-соединение) и  $T_1 = 360$  К (Lu). В пластинках срезов (001) границы двойников расположены вдоль направлений  $[011]_0$  кубической фазы, а погасание происходит по направлению  $[100]_0$ . Такой характер двойникового свидетельствует о возникновении в In- и Lu-соединениях при вышеуказанных температурах тетрагонального искажения кристаллической решетки.

Дальнейшее понижение температуры приводит ко второму ФП при  $T_2 = 264$  К (In) и  $T_2 = 357$  К (Lu), в результате которого картина двойникового усложняется. Границы двойников в фазе  $G_2$  расположены вдоль направлений  $[100]_0$  и  $[110]_0$ . Необходимо отметить, что в исследованных в настоящей работе кристаллах точное определение направлений погасания было невозможно, поскольку размеры двойников в них очень малы ( $\sim 10^{-4}$  см) по сравнению с наблюдавшимися ранее в родственном скандиевом кристалле ( $\sim 10^{-2}$  см) [4]. Картина двойникового в низкотемпературной фазе свидетельствует о моноклинной (триклинной) симметрии.

Калориметрические измерения. Теплоемкость  $\text{Rb}_2\text{KInF}_6$  измерена на адиабатическом калориметре в интервале 90—310 К в режимах дискретных и непрерывных нагревов по методике, описанной в [7, 8] в образце массой 4.336 г. Температурный шаг измерений составлял 2—3 К вдали от переходов и уменьшался вблизи ФП до 0.2—0.5 К. Разброс экспериментальных точек не превышал  $\pm 0.3\%$ . Результаты измерений представлены на рис. 1. Две аномалии теплоемкости, связанные с последовательными структурными превращениями, имеют максимумы при  $T_1 = 282.8 \pm 0.1$  К и  $T_2 = 264.18 \pm 0.15$  К.



ФП из кубической фазы в тетрагональную можно характеризовать как переход второго рода, а превращение из тетрагональной фазы в моноклинную — первого рода. Измерения вблизи  $T_2$  в режиме непрерывного нагрева и охлаждения со скоростью  $\sim 8 \cdot 10^{-5}$  К/с позволили определить величины гистерезиса температуры ФП  $\delta T_2 = 0.92$  К и скачка энтальпии  $\delta H_2 = 435 \pm \pm 10$  Дж/моль, которые оказались сопоставимы с аналогичными данными для  $\text{Rb}_2\text{KScF}_6$  [4] (табл. 1).

Выделение аномального  $\Delta C_p$  вклада в полную теплоемкость выполнено путем графической экстраполяции теплоемкости кубической фазы в низкотемпе-

Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости  $\text{Rb}_2\text{KInF}_6$ .

Таблица 1

Термодинамические характеристики фазовых переходов в эльпасолитах  $\text{Rb}_2\text{KB}^{3+}\text{F}_6$ 

Характеристики	$\text{Rb}_2\text{KScF}_6$ [4]	$\text{Rb}_2\text{KInF}_6$	$\text{Rb}_2\text{KLuF}_6$
$Fm\bar{3}m \rightarrow I4/m$			
$T_1$ , К	$252.4 \pm 0.1$	$282.8 \pm 1$	$360.2 \pm 0.5$
$\Delta S_1/R$	$0.20 \pm 0.03$	$0.18 \pm 0.03$	
$A_{T1}$ , $10^{25}$ Дж · К <sup>-1</sup> · м <sup>-7</sup>	$2.7 \pm 0.4$	$2.2 \pm 0.2$	
$B_1$ , $10^{47}$ Дж · м <sup>-7</sup>	$2.1 \pm 0.4$	$2.8 \pm 0.6$	
$C_1$ , $10^{68}$ Дж · м <sup>-9</sup>	$19 \pm 3$	$11 \pm 3$	
$N$	0.04	0.06	
$dT_1/dp$ , К · ГПа <sup>-1</sup>	$16.6 \pm 2.2$	$19 \pm 3$	$22 \pm 3$
$\zeta_1 = T_1^{-1} \cdot dT_1/dp$ , ГПа <sup>-1</sup>	0.066	0.067	0.061
$I4/m \rightarrow P2_1/n$			
$T_2$ , К	$222.8 \pm 0.1$	$264.2 \pm 0.1$	$356.5 \pm 0.5$
$\delta T_2$ , К	0.69	0.92	
$\Delta S_2/R$	$0.51 \pm 0.04$	$0.59 \pm 0.05$	0.52
$\delta S_2/R$	$0.16 \pm 0.03$	$0.20 \pm 0.05$	
$dT_2/dp$ , К · ГПа <sup>-1</sup>	$3.2 \pm 1.2$	$9 \pm 2$	$18 \pm 2$
$\zeta_2 = T_2^{-1} \cdot dT_2/dp$ , ГПа <sup>-1</sup>	0.014	0.034	0.050

ратурную область. Изменения энтропии, связанные с ФП составили  $\Delta S_1 = 1.53 \pm \pm 0.25$  Дж/(моль · К) и  $\Delta S_2 = 4.93 \pm 0.42$  Дж/(моль · К). Выше  $T_1$  избыточная теплоемкость монотонно убывает в области  $\sim 15$  К.

$\text{Rb}_2\text{KLuF}_6$  массой 186 мг исследовался на дифференциальном сканирующем микрокалориметре ДСМ-2. Чувствительность микрокалориметра позволила зарегистрировать лишь переход первого рода между тетрагональной и моноклинной фазами при  $T_2 = 356.5$  К и оценить изменения энтальпии и энтропии, связанные с этим переходом:  $\Delta H_2 = 1500 \pm 300$  Дж/моль,  $\Delta S_2 = \Delta H_2/T_2 = 4.3 \pm \pm 1.0$  Дж/(моль · К).

Влияние гидростатического давления. Влияние гидростатического давления на температуры  $T_1$  и  $T_2$  в In- и Lu-соединениях исследовалось методом ДТА в диапазоне 0—0.6 ГПа в камере высокого давления типа цилиндр—поршень. В качестве среды, передающей давление, использовалось трансформаторное масло. Использование высокочувствительной дифференциальной термодипары германий—медь позволило надежно фиксировать аномалии, связанные как с переходом первого рода при  $T_2$ , так и с переходом второго рода при  $T_1$ . Температуры ФП определялись медь—константановой термодипарой с точностью  $\pm 0.5$  К. Давление измерялось манганиновым манометром сопротивления и погрешность измерений составляла  $\pm 10$  МПа.

Результаты измерений представлены на рис. 2. Фазовые диаграммы индиевого и лютециевого эльпасолитов подобны и напоминают диаграмму  $p$ — $T$  ранее исследованного скандиевого кристалла [4]. Температуры обоих ФП растут с увеличением давления нелинейно, причем  $dT_1/dp > dT_2/dp$ , т. е. температурная область стабильности тетрагональной фазы расширяется с ростом давления. Величины начальных наклонов  $dT_i/dp|_{p=0}$  представлены в табл. 1.

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

Особенности эксперимента и выбора пространственных групп искаженных фаз подробно изложены в [4], посвященной изучению родственного  $\text{Rb}_2\text{KScF}_6$ .

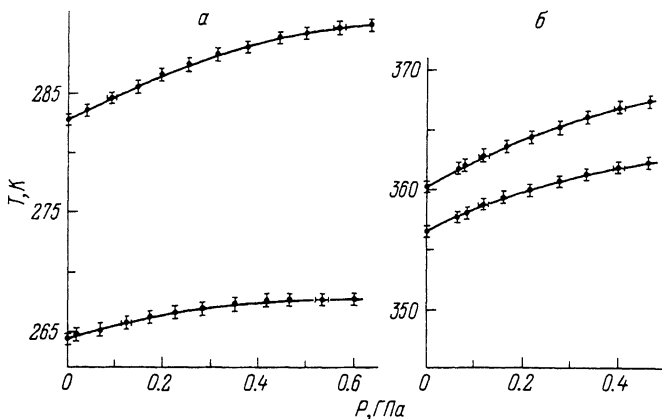


Рис. 2. Фазовые  $p$ - $T$ -диаграммы эльпасолитов  $\text{Rb}_2\text{KInF}_6$  (а) и  $\text{Rb}_2\text{KLuF}_6$  (б).

Исходные фазы  $G_0$  в обоих кристаллах имеют кубические гранецентрированные ячейки с параметрами, приведенными в табл. 2.

Хотя рефлексы на дебаеграммах фаз  $G_1$  в  $\text{Rb}_2\text{KInF}_6$  и  $\text{Rb}_2\text{KLuF}_6$  были явно уширены по сравнению с такими же рефлексами в фазах  $G_0$ , однако точного ответа о симметрии фаз  $G_1$  по ним получить невозможно. Расщепление на дублеты рефлексов типа  $(h00)$  и  $(hh0)$  с большими углами Брэгга—Вульфа, полученных от монокристалльных пластинок, и отсутствие расщепления рефлексов типа  $(hhh)$  указывало на тетрагональный характер искажений исходных ячеек фаз  $G_0$  исследуемых кристаллов. Сверхструктурные рефлексы в фазах  $G_1$  не обнаружены, т. е. ФП  $G_0 \rightarrow G_1$  в  $\text{Rb}_2\text{KInF}_6$  и  $\text{Rb}_2\text{KLuF}_6$  происходят без кратного изменения объема примитивной ячейки. По тем же самым причинам, что и для кристалла  $\text{Rb}_2\text{KScF}_6$  [4], мы остановились на тетрагональной пространственной группе  $C_{4h}^5 - I4/m$  с выбором векторов основных трансляций решетки Браве, представленной в табл. 2.

Ниже температур  $T_2 = 356$  К для  $\text{Rb}_2\text{KLuF}_6$  и  $T_2 = 264$  К для  $\text{Rb}_2\text{KInF}_6$  возникает система сверхструктурных отражений типа  $(hk0)$  и  $(hkl)$ , для которых суммы  $(h+k)$ ,  $(h+l)$  и  $(k+l)$  являются нечетными числами. Рефлексы

Таблица 2

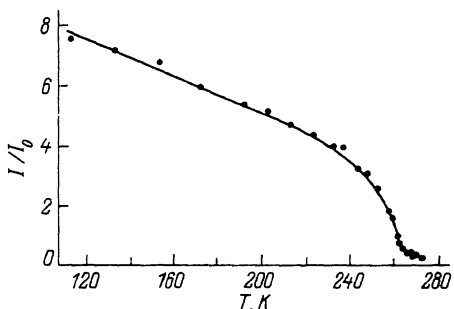
Основные структурные характеристики трех фаз  $\text{Rb}_2\text{KLuF}_6$  (Lu) и  $\text{Rb}_2\text{KInF}_6$  (In)

Характеристики	$G_2$	$G_1$	$G_0$
Пространственная группа	$C_{4h}^5 - P12_1/n1$	$C_{4h}^5 - I114/m$	$O_h^5 - Fm3m$
Z	2	2	4
$T_3$ , К	293 (Lu), 243 (In)	358 (Lu), 270 (In)	473 (Lu), 293 (In)
Параметры ячеек			
$a_i$ , Å	$1/2 (b_0 + c_0)$ 6.494 (Lu), 6.408 (In)	$1/2 (a_0 + b_0)$ 6.503 (Lu), 6.424 (In)	$a_0$ 9.237 (Lu), 9.102 (In)
$b_i$ , Å	$1/2 (-b_0 + c_0)$ 6.516 (Lu), 6.423 (In)	$1/2 (a_0 - b_0)$ 6.503 (Lu), 6.424 (In)	$b_0$ 9.237 (Lu), 9.102 (In)
$c_i$ , Å	$a_0$ 9.212 (Lu), 9.082 (In)	$c_0$ 9.208 (Lu), 9.106 (In)	$c_0$ 9.237 (Lu), 9.102 (In)
$\beta$ , град	89.97 (Lu), 89.96 (In)	90 (Lu), 90 (In)	90 (Lu), 90 (In)

Примечание.  $T_3$  — температура, при которой определены параметры ячейки. Для фазы  $G_2$  приведены параметры в предположении пространственной группы  $P12_1/n1$ .

Рис. 3. Интегральная интенсивность ( $I$ ) сверхструктурного рефлекса (140), запрещенного в фазах  $G_0$  и  $G_1$ , для кристалла  $Rb_2KInF_6$ .

Индекс рефлекса отвечает параметрам ячейки исходной фазы  $G_0$ .



типа ( $h00$ ) и ( $hh0$ ) характеризуются только четными значениями  $h$ . На рис. 3 представлена температурная зависимость интегральной интенсивности одного из сверхструктурных рефлексов в  $Rb_2KInF_6$ , который запрещен в кубической и тетрагональной фазах. Эта зависимость наглядно свидетельствует об изменении трансляционной симметрии при ФП  $G_1 \rightarrow G_2$ .

Картина расщеплений рефлексов на дебаеграммах, а также расщепления специально выбранных рефлексов при отражении рентгеновских лучей от монокристаллических пластинок в фазах  $G_2$  кристаллов  $Rb_2KInF_6$  и  $Rb_2KLuF_6$ , как и в кристалле  $Rb_2KScF_6$  [4], вследствие сложного двойникования не позволили однозначно выбрать пространственную группу моноклинных фаз  $G_2$ . По причинам, уже описанным в [4], авторы остановились на двух возможных пространственных группах  $G_2$  в исследуемых кристаллах:  $P112_1/n$  и  $P12_1/n1$ . В первом случае ось  $Z_1$  совпадает с направлением  $[001]_0$ , во втором — с  $[110]_0$  исходной фазы  $G_0$ . Сведения о величине и ориентации векторов основных трансляций решетки Бравэ в фазах  $G_2$  кристаллов  $Rb_2KInF_6$  и  $Rb_2KLuF_6$  для случая  $P12_1/n1$  представлены в табл. 2.

Температурные зависимости параметров кристаллической ячейки в различных фазах измерялись только для кристалла  $Rb_2KInF_6$ . Для этого использовались рефлексы, имеющие большие углы Брэгга—Вульфа: в  $G_0$  —  $(10, 0, 0)_0$ , в  $G_1$  — обе компоненты расщепившегося рефлекса  $(10, 0, 0)_0$ , в  $G_2$  — четыре расщепленные компоненты рефлекса  $(880)_0$ . Соответствующие зависимости параметров ячейки фазы  $G_2$  кристалла  $Rb_2KInF_6$  приведены только до температуры 228 К (рис. 4), когда еще удается однозначно установить число расщепленных компонент дифракционных рефлексов, и их положение.

## 2. Обсуждение

В ряду кристаллов  $Rb_2KB^{3+}F_6$  увеличение радиуса иона  $B^{3+}$  приводит к росту температур последовательных ФП  $Fm\bar{3}m \rightarrow I4/m \rightarrow P2_1/n$  и сужению температурной области устойчивости тетрагональной фазы  $\Delta T = T_1 - T_2$ . Зависимость температур ФП от величины  $r_{B^{3+}}$  для ряда кристаллов, включая соединения с редкоземельными ионами, представлена на рис. 5, а. Величина  $\Delta T$  практически линейно уменьшается в зависимости от  $r_{B^{3+}}$  (рис. 5, б). Экстраполяция зависимости  $\Delta T (r_{B^{3+}})$  к  $\Delta T = 0$  позволяет определить, что тетрагональная фаза не должна наблюдаться для кристаллов, в которых  $r_{B^{3+}} \geq 0.88 \text{ \AA}$ .

Приложение гидростатического давления к кристаллам с  $B^{3+} = Sc, In, Lu$  приводит к расширению температурной области существования тетрагональной фазы  $I4/m$  ( $dT_1/dp > dT_2/dp$ ). Исходя из совокупности полученных данных можно предположить, что в области отрицательных давлений для каждого из этих соединений возможно существование гипотетической тройной точки, в которой сходятся линии ФП  $Fm\bar{3}m \rightarrow I4/m$ ,  $I4/m \rightarrow P2_1/n$  и  $Fm\bar{3}m \rightarrow P2_1/n$ . Координаты тройных точек ( $p^*$ ,  $T^*$ ) можно получить линейной экстраполяцией линий ФП  $T_1(p)$  и  $T_2(p)$  с начальными наклонами. По мере увеличения размера иона  $B^{3+}$  тройная точка сдвигается в сторону положительных давлений. При  $r_{B^{3+}} \approx 0.88 \text{ \AA}$

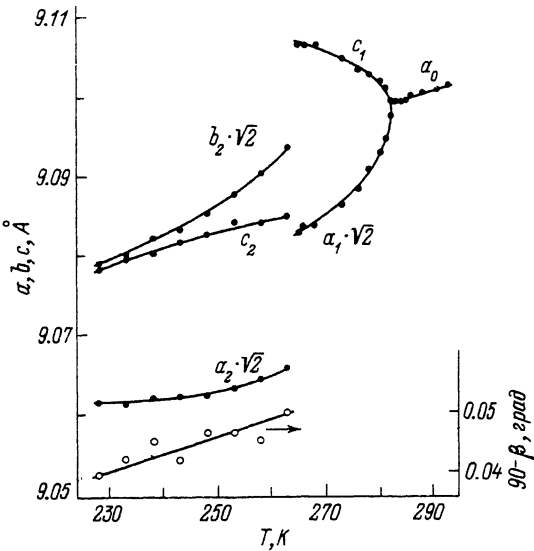


Рис. 4. Температурные зависимости параметров кристаллической ячейки.  $\text{Pb}_2\text{KlnF}_6$ .

Векторы основных трансляций в фазах  $G_1$  выбраны согласно табл. 2, поэтому величины некоторых параметров ячейки умножены на  $\sqrt{2}$ . Для фазы  $G_2$  параметры приведены в предположении пространственной группы  $P12_1/n1$ .

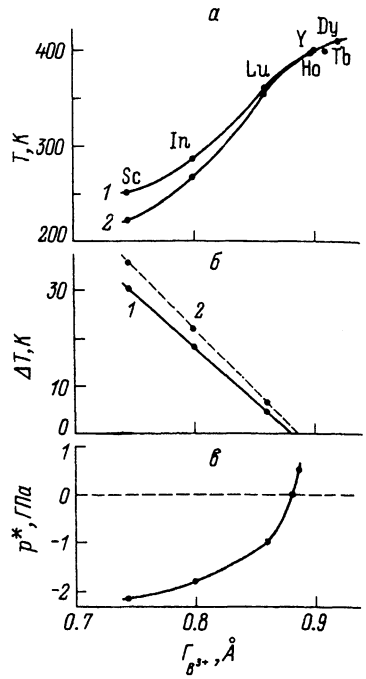


Рис. 5. Влияние размеров иона  $\text{B}^{3+}$  в кристаллах  $\text{Rb}_2\text{KB}^{3+}\text{F}_6$  на температуры  $T_1$  (1) и  $T_2$  (а); интервал стабильности фазы  $I4/m$  при  $p = 0.5$  ГПа (2) (б); давление в тройной точке  $p^*$  (в).

тройная точка находится при  $p \approx 0$  ГПа, а при  $r_{\text{B}^{3+}} > 0.88$  Å она может экспериментально наблюдаться при  $p > 0$  (рис. 5, в). Еще одну точку на графике  $p^*(r_{\text{B}^{3+}})$  можно получить из зависимости  $\Delta T(r_{\text{B}^{3+}})$  при  $p = 0.5$  ГПа (рис. 5, б).

Если продолжить эти рассуждения, то естественно полагать, что кристаллы с  $r_{\text{B}^{3+}} > 0.88$  Å, которые испытывают триггерные переходы  $G_0 \rightarrow G_2$  при нормальном давлении, могут иметь тройную точку при  $p > 0$ , и выше этого критического давления ФП расщепляется на два последовательных ФП. Экстраполяция зависимости  $p^*(r_{\text{B}^{3+}})$  позволяет оценить величины давления, при которых могут существовать тройные точки в кристаллах с большими ионами  $\text{B}^{3+} = \text{Y}, \text{Ho}, \text{Dy}, \text{Tb}$ . Для всех перечисленных соединений, в которых известны ФП  $Fm3m \rightarrow P2_1/n$ ,  $p^* > 1$  ГПа.

Уменьшение ионного радиуса  $r_{\text{B}^{3+}}$  влечет за собой уменьшение величины объема элементарной ячейки  $V_0$  кристаллов  $\text{Rb}_2\text{KB}^{3+}\text{F}_6$ , которое может быть получено также путем приложения гидростатического давления. Сравнивая вышеизложенные результаты по влиянию величины  $r_{\text{B}^{3+}}$  на ФП с результатами исследования фазовых диаграмм  $\text{Rb}_2\text{KB}^{3+}\text{F}_6$ , можно видеть, что, с одной стороны, в обоих случаях с уменьшением  $V_0$  расширяется область стабильности фазы  $I4/m$  ( $dT_1/dp > dT_2/dp$ ). С другой стороны, при увеличении давления температуры  $T_1$  и  $T_2$  растут, а при уменьшении  $r_{\text{B}^{3+}}$  ( $V_0$ ) — убывают. С нашей точки зрения, последнее обстоятельство требует специального исследования вопроса о характере влияния давления и  $r_{\text{B}^{3+}}$  на взаимодействие различных ионов в структуре эльпасолита.

В исследованных в настоящей работе кристаллах энергетические затраты, связанные с перестройкой кристаллической решетки от кубической симметрии

до тетрагональной, как и в  $\text{Rb}_2\text{KScF}_6$  [4], характерны для семейства эльпасолита. Суммарное изменение энтропии для последовательности из двух ФП равно  $\Delta S$  в кристаллах с большими ионами  $\text{V}^{3+}$ , претерпевающих прямой ФП из кубической в моноклинную фазу [3]. Этот факт является свидетельством того, что структурные искажения при триггерном ФП соответствуют, по-видимому, суперпозиции поворотов октаэдров, наблюдающихся при последовательности превращений  $Fm\bar{3}m \rightarrow I4/m \rightarrow P2_1/n$ .

В [4] выполнено описание физических свойств  $\text{Rb}_2\text{KScF}_6$  в тетрагональной фазе в рамках феноменологической теории ФП и определены коэффициенты термодинамического потенциала. Набор экспериментальных результатов позволяет проделать подобную процедуру для индиевого кристалла и выяснить степень влияния на термодинамические параметры размера иона  $\text{V}^{3+}$ . Как уже отмечалось, ФП  $Fm\bar{3}m \rightarrow I4/m$  связан с поворотами октаэдров  $\text{KF}_6$  и  $\text{InF}_6$ , а термодинамический потенциал для этого типа переходов записан в [9]. После исключения компонент тензора деформаций этот потенциал принимает вид

$$\Phi = \Phi_0 + A_1\eta^2 + \tilde{B}_1\eta^4 + C_1\eta^6 + \dots, \quad (1)$$

где единственным температурно-зависимым коэффициентом предполагается  $A_1 = A_{r1}(T - T_{c1})$ ,  $A_{r1} = \text{const} > 0$ .  $T_{c1} = T_1$ , так как ФП  $Fm\bar{3}m \rightarrow I4/m$  является переходом второго рода. Потенциал (1) позволяет получить выражения для описания температурных зависимостей энтропии  $\Delta S_1$ , избыточной теплоемкости  $\Delta C_p$  и параметра порядка  $\eta$  [10]:

$$\Delta S_1 = A_{r1}\eta^2, \quad (2)$$

$$\left(\frac{\Delta C_p}{T}\right)^{-2} = \frac{4\tilde{B}_1^2}{A_{r1}^4} + \frac{12C_1}{A_{r1}^3}(T_1 - T), \quad (3)$$

$$\frac{T_1 - T}{\eta^2} = 2\frac{\tilde{B}_1}{A_{r1}} + 3\frac{C_1}{A_{r1}}\eta^2. \quad (4)$$

Ведущим параметром ФП  $\eta$  является совокупность смещений атомов галогена, связанных с поворотами октаэдров  $\text{V}^{3+}\text{F}_6$ , и он может быть определен из данных по измерениям параметров элементарной ячейки  $a_1$  и  $c_1$  в тетрагональной фазе:

$$\eta^2 = 2(1 - a_1/c_1)d_1d_2, \quad (5)$$

где  $d_1$  и  $d_2$  — расстояния  $\text{In}-\text{F}$  и  $\text{K}-\text{F}$ , определяемые из координат атомов в кубической фазе. При этом предполагается, что возможные искажения октаэдров в этом соединении в тетрагональной фазе, как и в других фтористых эльпасолитах, невелики [2].

На рис. 6 показаны экспериментальные результаты наряду с расчетными кривыми, полученными в соответствии с уравнениями (2), (3) и (4). Согласие с термодинамической теорией наблюдается в довольно широких температурных диапазонах вплоть до температуры  $T_1$ . При анализе теплоемкости не обнаружено отклонений зависимости  $\Delta C_p(T)$  от (3) вблизи  $T_1$ , связанных с флуктуациями параметра порядка или размытием, обусловленным дефектами образца.

Из зависимостей (2), (3) и (4) определены основные коэффициенты  $A_{r1}$ ,  $B_1$  и  $C_1$  приведенного термодинамического потенциала (1), а также степень близости ФП к трикритической точке  $N = +\sqrt{\tilde{B}_1^2/3A_{r1}C_1T_1}$ . Их величины представлены в табл. 1 и сравнимы с полученными ранее для  $\text{Rb}_2\text{KScF}_6$  [4].

Величины  $dT_1/dp$  или приведенные их значения  $\zeta_i = T_1^{-1}dT_1/dp$  характеризуют взаимодействие параметра порядка с упругой подсистемой. Для хлористых и

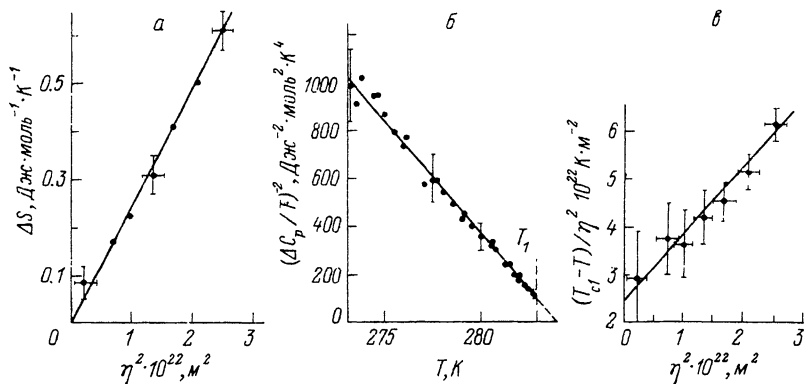


Рис. 6. Зависимости  $\Delta S$  ( $\eta^2$ ) (а),  $(\Delta C_p/T)^{-2}$  ( $T$ ) (б) и  $(T_1 - T)/\eta^2$  ( $\eta^2$ ) (в) для кристалла  $\text{Rb}_2\text{KInF}_6$  вблизи ФП  $Fm\bar{3}m \rightarrow I4/m$ .

бромистых эльпасолитов, испытывающих ФП  $Fm\bar{3}m \rightarrow I4/m$  первого рода, величина  $\zeta_1$  колеблется в небольших пределах и составляет  $(0.31 \pm 0.03) \text{ ГПа}^{-1}$  [11–13]. Во фтористых эльпасолитах  $\text{Cs}_2\text{RbDyF}_6$  [13] и  $\text{Rb}_2\text{KB}^{3+}\text{F}_6$ , включая исследованные в настоящей работе кристаллы, величина  $\zeta_1$  значительно меньше и равна  $(0.06 \pm 0.01) \text{ ГПа}^{-1}$  (табл. 1).

Следует отметить, что для ФП  $I4/m \rightarrow P2_1/n$  в ряду  $\text{Rb}_2\text{KB}^{3+}\text{F}_6$  с ростом  $T_2$  (с увеличением  $r_{\text{B}^{3+}}$ ) значительно меняется величина  $\zeta_2$  (табл. 1).

Представляют интерес дальнейшие исследования кристаллов с большим ионным радиусом  $\text{B}^{3+}$  для определения деталей влияния гидростатического давления, в частности для проверки возможности существования тройных точек на фазовых диаграммах.

#### Список литературы

- [1] Tressaud A., Khairoun S., Chaminade J. P., Couzi M. // Phys. Stat. Sol. (a). 1986. V. 98. N 1. P. 417–422.
- [2] Couzi M., Khairoun S., Tressaud A. // Phys. Stat. Sol. (a). 1986. V. 98. N 1. P. 423–432.
- [3] Воронов В. Н., Горев М. В., Мельникова С. В., Мисюль С. В., Флеров И. Н. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 10. С. 2945–2947.
- [4] Флёргов 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.
- [5] Flerov I. N., Tressaud A., Aleksandrov K. S., Couzi M., Gorev M. V., Grannec J., Melnikova S. V., Shaminade J. P., Misyul S. V., Voronov V. N. // Ferroelectrics. 1991. V. 124. N 1–4. P. 309–314.
- [6] Shannon R. D. // Acta Crystalogr. 1976. V. 32A. N 4. P. 751–756.
- [7] Флеров И. Н., Искорнев И. М. // Метрология. 1979. № 1. С. 21–25.
- [8] Горев М. В., Гекк П. И., Гоняев В. С., Искорнев И. М., Кот Л. А., Флеров И. Н., Черепанов В. А. // Измерительная техника. 1988. № 8. С. 33–34.
- [9] Александров К. С., Мисюль С. В. // Кристаллография. 1981. Т. 26. № 8. С. 1074–1082.
- [10] Gorev M. V., Misyul S. V., Bovina A. F., Iskornev I. M., Kokov I. T., Flerov I. N. // J. Phys. C: Sol. Stat. Phys. 1986. V. 19. N 14. P. 2441–2447.
- [11] Горев М. В. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 2. С. 566–568.
- [12] Flerov I. N., Bührer W., Gorev M. V., Gudel H. U., Usachev A. E. // J. Phys.: Condens Matter. 1990. V. 2. N 46. P. 9019–9023.
- [13] Горев М. В., Флеров И. Н. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 8. С. 2614–2618.