

Энтропия и механизм фазовых переходов в эльпасолитах

© И.Н. Флёрв, М.В. Горев

Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук,
660036 Красноярск, Россия

E-mail: flerov@iph.krasnoyarsk.su

(Поступила в Редакцию 10 апреля 2000 г.
В окончательной редакции 29 мая 2000 г.)

Выполнен анализ фазовых переходов в рядах кристаллов с общими формулами $A_2BB'X_6$ ($X: F, Cl, Br, CN$) и $Pb_2BB'O_6$, принадлежащих к семейству эльпасолита (пр. гр. $Fm\bar{3}m$). Обсуждается характер влияния размера и формы катионов и анионов на энтропию и механизм структурных искажений.

Работа выполнена при финансовой поддержке ИНТАС (грант № 97-10177) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 00-02-16034).

Среди перовскитоподобных соединений семейство эльпасолита является одним из наиболее представительных, благодаря возможности разнообразных замещений атомов в общей химической формуле $A_2BB'X_6$. Согласно [1], до недавнего времени было известно более 350 соединений с такой структурой и, как показал кристаллохимический анализ, только среди галогенидов возможна реализация более 1500 новых эльпасолитов. Кристаллы, принадлежащие к этому семейству, в исходной фазе имеют кубическую симметрию с пространственной группой $Fm\bar{3}m-O_h^2$ ($z = 4$). В отличие от простых перовскитов ABX_3 , где все октаэдры эквивалентны, в эльпасолитах, называемых также упорядоченными перовскитами, имеются два сорта ионных групп BX_6 и $B'X_6$, которые чередуются вдоль трех осей четвертого порядка. Таким образом, эльпасолитная кубическая ячейка может рассматриваться как перовскитная с удвоенным параметром элементарной ячейки. Частным случаем эльпасолитной структуры является криолит $A_3V'X_6$, в котором атомы А и В химически эквивалентны.

Как было отмечено в [2]: "... наиболее выдающейся особенностью структуры перовскита является то, что ее топология (т.е. идеальное расположение атомов) является термодинамически чрезвычайно стабильной, в то время как действительная кристаллическая структура (т.е. реальное расположение атомов) оказывается очень нестабильным". Это утверждение справедливо, по-видимому, для всех перовскитоподобных кристаллов или по крайней мере для имеющих трехмерный каркас кристаллической решетки. Именно в результате нестабильности реальной кристаллической структуры эти кристаллы могут претерпевать структурные фазовые переходы (ФП).

Довольно часто искажения кристаллической решетки, связанные со структурными ФП, рассматриваются как обусловленные одним из двух предельных механизмов, а именно смещения или порядок–беспорядок. Наиболее адекватным определением этих механизмов можно считать следующее. "В случае смещения нестабильность, возникающая в результате дальнедействующих кооперативных взаимодействий, приводит к локальным искажениям В случае порядок–беспорядок локальные иска-

жения обусловлены локальными нестабильностями" [3]. Как правило, особенности, свойственные обоим механизмам, могут проявляться в той или иной форме в поведении различных физических свойств одного и того же кристалла. Таким образом, одним из наиболее важных является вопрос, какой из механизмов играет ведущую роль в каждом частном случае.

Прежде чем анализировать ФП в эльпасолитах (криолитах) рассмотрим некоторые результаты, полученные для сегнетоэлектриков [3] и сегнетоэластиков [4,5] со структурой перовскита $Pm\bar{3}m$. В пользу ФП типа смещения в этих группах кристаллов свидетельствовали следующие экспериментальные факты. В первой группе соединений наблюдались мягкие моды в исходной и искаженных фазах и большие величины констант Кюри. Во второй группе наряду с мягкими модами обнаружены небольшие изменения энтропии. В то же время для многих соединений обеих групп были получены экспериментальные данные, которые интерпретировались как доказательство существования локальных искажений структуры выше температуры ФП: диффузное рассеяние рентгеновских лучей, центральный пик в рассеянии света, двупреломление, избыточная теплоемкость. Эти результаты стимулировали появления различных теоретических моделей. Например, в одной из них [6] коллективное движение ионов в структуре связывается с возможным переходом ("кроссовер") от механизма смещения к механизму порядок–беспорядок при некоторой температуре выше температуры ФП T_0 . Обусловлено это критическим возрастанием корреляционной длины по мере приближения к T_0 , приводящим к появлению и росту динамических кластеров, которые представляют собой небольшие группы связанных атомов, смещенных в одну сторону от высокосимметричных положений равновесия.

Сравнения результатов уточнения структуры в рамках моделей кластеров и / или ангармонических фононов были выполнены для ряда сегнетоэластических перовскитов $SrTiO_3$, $KMnF_3$, $RbCaF_3$, $CsPbCl_3$ и $CsPbBr_3$. На основе рассмотрения прецизионных структурных данных в рамках различных моделей были сделаны следующие выводы [4,5].

1) Простая модель с многомнимым потенциалом для атомов X неудовлетворительно описывает исходную структуру: величина R -фактора (15%) слишком велика даже по сравнению с гармонической моделью ($R = 7\%$).

2) Учет ангармонизма колебаний атомов X приводит к значительному снижению величины R -фактора (4%).

3) Трудно отдать предпочтение кластерной модели или модели ангармонических фононов, если предсказываемая функция распределения кластеров не имеет ярко выраженного характера, свойственного системам типа порядок–беспорядок.

Результаты анализа данных по исследованию некоторых упомянутых выше перовскитов методами ЯМР и ЯКР [7] кажутся весьма противоречивыми. С одной стороны, автор считает, что эти данные подтверждают наличие выше T_0 "кроссовера" от поведения, соответствующего механизму типа смещения, к поведению, связанному с появлением в структуре предшествующих динамических кластеров. С другой стороны, констатируется, что наличие дефектов в кристаллах делает экспериментальный отклик системы очень сложным, так что проанализированные экспериментальные факты не могут обеспечить достаточно полного подтверждения теории "кроссоверных" явлений.

К сожалению, в [4,5,7] к анализу не привлекались данные об изменении энтропии при ФП, которая, кстати говоря, характеризуется весьма незначительной величиной для многих рассмотренных в этих работах перовскитоподобных кристаллов.

В настоящей работе обсуждаются возможные механизмы структурных ФП в эльпасолитах (криолитах) путем анализа данных о структуре, фоновых спектрах и физических свойствах. Рассматриваются несколько рядов соединений, содержащих в структуре различные атомы X (F, Cl, Br, O, CN). В качестве одного из главных аргументов используется величина изменения энтропии при ФП. Известно, что в силу фундаментальности энтропии и возможности ее экспериментального изучения, исследование вопроса о связи с конкретными явлениями разупорядочивания представляется весьма важным.

1. Галоидные эльпасолиты с атомарными ионами

В соответствии с данными кристаллохимического анализа [1] структура эльпасолита может быть реализована в галоидных соединениях с фтором, хлором и бромом.

Как правило, уточнение исходной кубической структуры галоидных кристаллов проводится в каком-либо одном, в лучшем случае двух приближениях без рассмотрения альтернативных моделей и довольно часто в предположении, что атомы галогена занимают положение $24e$ (на ребре кубической ячейки). Из табл. 1 видно, что величины теплового фактора значительно отличаются как для разных эльпасолитов, так и для одного кристалла по данным разных исследований. Но

основное внимание следует обратить на результаты рассмотрения моделей структуры с учетом анизотропии и ангармонизма колебаний атомов галогена и возможного расположения последних в других кристаллографических позициях. Учет анизотропного теплового движения привел к уменьшению величины R -фактора для кристаллов K_2NaCrF_6 и K_2NaFeF_6 [12]. А в кристалле Rb_2KFeF_6 , испытывающем ФП при $T_0 \approx 170$ К, параметр анизотропии B_{33}/B_{11} оказывается в 2–3 раза больше, чем в Br_2NaFeF_6 [10,11], в котором в соответствии с данными анализа напряженности межатомных связей [8] ФП не должен происходить вплоть до 0 К.

Подробный анализ температурной зависимости амплитуд тепловых колебаний выполнен для эльпасолита $Cs_2NaNdCl_6$ [9]. Показано, что эллипсоиды тепловых колебаний атомов Cs, Na и Nd являются сферическими и только колебания атомов хлора характеризуются значительной анизотропией и ангармонизмом. Причем оба параметра оказались в эльпасолитной структуре выражены более ярко, чем в перовскитах [8]. Эти результаты свидетельствуют о том, что только ионы галогенов являются критическими, т.е. ответственными за появление неустойчивости решетки, приводящей к ФП.

Предпринимались попытки уточнить в изотропном приближении структуру эльпасолита Rb_2KScF_6 путем рассмотрения атомов фтора в одном из трех кристаллографических положений: $24e$, $96j$, $192l$ [8]. Как видно из табл. 1, разупорядочение фторов по четырем ($96j$) или восьми ($192l$) положениям приводит к значительному уменьшению величины B_{iso} по сравнению со случаем $24e$. Поскольку величины тепловых параметров и факторов надежности очень близки для обоих вариантов разупорядочения, отдать предпочтение какому-либо из них довольно трудно. С нашей точки зрения, это позволяет предположить, что для атомов фтора характерен скорее значительный ангармонизм колебаний, чем разупорядочение по нескольким положениям.

Значительное число галоидных эльпасолитов или испытывают структурные ФП, природа которых, как правило, сегнетоэластическая, или существуют в искаженной фазе вплоть до температуры плавления. В соответствии с результатами теоретико-группового анализа [14] возможны многообразные варианты искажений структуры $Fm\bar{3}m$, обусловленные поворотами октаэдров и/или поллярными смещениями атомов.

Среди хлоридов и бромидов наиболее подробно исследованы ряды кристаллов с общей формулой $Cs_2NaM^{3+}Cl(Br)_6$, которые претерпевают один фазовый переход в тетрагональную фазу $I4/m$ [8]. В терминах модели [14] соответствующие искажения структуры могут быть представлены как обусловленные (00φ) -поворотом октаэдров вокруг одной из осей четвертого порядка кубической ячейки.

Фтористым эльпасолитам свойственно большее разнообразие сочетаний атомов A_2B , приводящее к осуществлению единичных $Fm\bar{3}m-I4/m$ (Rb_2Na , Cs_2K), последовательных $Fm\bar{3}m-I4/m-P2_1/n$ (Rb_2K) и $Fm\bar{3}m-I4/m-C2/m-P2_1/n$ (Cs_2Rb), а также триггерных $Fm\bar{3}m-P2_1/n$ (Rb_2K) ФП [8].

Таблица 1. Температурные факторы атомов галогена в различных кристаллографических позициях кубической фазы в изотропном (B_{iso}) и анизотропном (B_{11}/B_{33}) приближениях, h и anh — гармоническая и ангармоническая модели

Соединения	24e			96j	192l	T_1 , К	Литература
	$B_{\text{iso}}, \text{Å}^2$	$(B_{11}/B_{33})_h$	$(B_{11}/B_{33})_{anh}$	$B_{\text{iso}}, \text{Å}^2$	$B_{\text{iso}}, \text{Å}^2$		
$\text{Cs}_2\text{NaPrCl}_6$	2.2 ($R = 4.4\%$)					153	[8]
$\text{Cs}_2\text{NaNdCl}_6$		4.3 (2.9%)	6.5 (2.8%)			132	[9]
$\text{Rb}_2\text{NaHoF}_6$	1.2 (5.8%)					172	[8]
$\text{Rb}_2\text{NaFeF}_6$		2.6 (4%)				< 0	[10]
		1.3 (1.3%)				< 0	[11]
Rb_2KFeF_6		5.3 (4%)				170	[10]
		4.4 (1.9%)				170	[11]
K_2NaCrF_6		3.2 (2.1%)				?	[11]
	1.95 (13%)	5.6 (12.5%)				?	[12]
K_2NaFeF_6	1.84 (5.9%)	16 (4.6%)				?	[12]
Rb_2KScF_6	6.2 (6.4%)			1.8 (5.0%)	1.8 (5.5%)	252	[8]
$(\text{Nb}_4)_3\text{GaF}_6$					1.8 (12%)	250	[13]

Примечание. В круглых скобках — фактор надежности R . T_1 — температура ФП из кубической фазы.

По данным теоретико-группового анализа возможных искажений эльпасолитной структуры [14] ФП $Fm\bar{3}m-I4m$ связан с мягкой модой, принадлежащей центру зоны Бриллюэна. Действительно, при исследовании неупругого рассеяния нейтронов в кубической фазе кристаллов $\text{Cs}_2\text{NaBiCl}_6$ [15] и $\text{Cs}_2\text{NaTmBr}_6$ [16] была обнаружена мягкая мода, принадлежащая точке Г. Следует отметить некоторые характерные особенности кубической фазы упомянутых выше эльпасолитов. Во-первых, это — квазидвумерное движение октаэдров, которое объясняется тем, что поворот одного октаэдра вокруг какой-либо кубической оси ведет к искажению целого слоя октаэдров, ортогонального к этой оси. Во-вторых, за 10–20 К до T_0 обнаружено значительное демпфирование фононов, что сделало невозможным однозначное определение частоты мягкой моды в этой области температур. Температура, определенная путем экстраполяции линейной зависимости $\omega^2(T)$ к $\omega^2 = 0$, оказалась значительно ниже температуры ФП, найденной в других экспериментах. Авторы [16] интерпретировали это обстоятельство, как связанное с нарушением линейности функции $\omega^2(T)$ вблизи T_0 , обусловленным взаимодействием акустических и оптических мод, имеющих одинаковую симметрию. Однако так как упомянутые выше эльпасолиты претерпевают ФП первого рода, то в первую очередь именно вследствие этого не совпадают температуры T_c ,

где $\omega^2(T) = 0$, и температура ФП T_0 . В то же время величины $T_0 - T_c$, определенные из нейтронных [16] и калориметрических [17,18] данных, значительно отличаются и поэтому предположение о нарушении линейности функции $\omega^2(T)$ вблизи T_0 , по всей вероятности, имеет под собой основание.

Исследования фононных спектров фтористых эльпасолитов были выполнены методами комбинационного рассеяния света в тетрагональной фазе Rb_2KScF_6 , а также рассеяния нейтронов в кубической фазе Rb_2KHoF_6 [8]. Однако ни в одном кристалле мягкие моды колебаний не были обнаружены. Более того, в кубической фазе Rb_2KHoF_6 наблюдался пик диффузного рассеяния. Эти данные в совокупности с рассмотренными выше результатами структурных исследований Rb_2KScF_6 , где лучшие результаты были получены в случае разупорядочения в кубической фазе атомов фтора по 4 или 8 положениям, позволяли предположить некоторые особенности механизма ФП во фтористых кристаллах по сравнению с хлоридами и бромиды.

Рассмотрим, как можно охарактеризовать ФП в галоидных эльпасолитах в соответствии с данными калориметрических исследований. Измерения теплоемкости, выполненные на бромиды (M^{3+} : Y, Tm) [18] и хлоридах (M^{3+} : Bi, Nd, Pr, La) [17], показали, что ФП $Fm\bar{3}m-I4/m$ является превращением первого рода, близким к трикри-

Таблица 2. Термодинамические характеристики ФП в галоидных эльпасолитах с атомарными катионами [8]

$A_2B^+B^{3+}X_6$	Тип искаженной структуры	СП	T_i, K	$T^{-1}dT/dp, GPa^{-1}$	$\Delta S/R$
$Cs_2NaBiCl_6$	$I4/m$	00 φ	100	0.28	0.20
$Cs_2NaNdCl_6$	$I4/m$	00 φ	132	0.33	0.23
$Cs_2NaPrCl_6$	$I4/m$	00 φ	153	0.32	0.21
$Cs_2NaLaCl_6$	$I4/m$	00 φ	210	0.26	0.26
$Cs_2NaTmBr_6$	$I4/m$	00 φ	102	0.32	0.21
Cs_2NaYBr_6	$I4/m$	00 φ	139	0.31	0.18
Rb_2NaDyF_6	$I4/m$	00 φ	166		0.20
Cs_2KDyF_6	$I4/m$	00 φ	160		0.20
Cs_2RbDyF_6	$I4/m$	00 φ	251	0.06	0.20
	$C2/m$	0 $\varphi\varphi$	205	-0.05	}0.47
	$P2_1/n$	$\psi\varphi\varphi$	196	-0.09	
Rb_2KFeF_6	?	?	170	0.78	1.88
Rb_2KGaF_6	?	?	123	0.90	1.73
Rb_2KScF_6	$I4/m$	00 φ	252	0.07	0.20
	$P2_1/n$	$\psi\varphi\varphi$	223	0.01	0.51
Rb_2KInF_6	$I4/m$	00 φ	283	0.07	0.18
	$P2_1/n$	$\psi\varphi\varphi$	264	0.03	0.59
Rb_2KLuF_6	$I4/m$	00 φ	370	0.06	}1.05
	$P2_1/n$	$\psi\varphi\varphi$	366	0.05	
Rb_2KErF_6	$P2_1/n$	$\psi\varphi\varphi$	395	0.06	0.95
Rb_2KHoF_6	$P2_1/n$	$\psi\varphi\varphi$	400	0.05	1.13
Rb_2KTbF_6	$P2_1/n$	$\psi\varphi\varphi$	412	0.06	

Примечание. СП — система поворотов октаэдров, R — газовая постоянная.

тической точке. По мере увеличения размера иона M^{3+} от кристалла к кристаллу возрастают температура ФП и степень его близости к трикритической точке. Оказалось также, что изменение энтропии при ФП не зависит от размера ионов M^{3+} и X^- и представляет собой сравнительно небольшую величину $\Delta S = (0.18-0.26)R$ (табл. 2).

В отличие от хлоридов и бромидов во всех изученных фторидах переход $Fm\bar{3}m-I4/m$ представляет собой превращение второго рода, близкое к трикритической точке. Одной из причин различия рода ФП в этих группах эльпасолитов является разный масштаб эффектов, вызываемых связью параметра порядка и деформации, который определяется приведенной величиной сдвига температуры ФП под влиянием гидростатического давления $(dT_0/dp) \cdot T_0^{-1}$ [8]. Последняя величина в кристаллах с $X: Cl, Br$ почти в 5 раз больше, чем во фторидах (табл. 2). Следует заметить, что приведенный сдвиг температуры ФП $I4m-P2_1/n$ растет с увеличением размера иона M^{3+} и в соединении с $M^{3+} = Lu^{3+}$ достигает величины, близкой к значению, характерному для триггерного ФП $Fm\bar{3}m-P2_1/n$. В то же время соответствующее изменение энтропии ФП $Fm\bar{3}m-I4m$ во фторидах оказалось в интервале значений, собственных хлоридам и бромидам (табл. 2). Следовательно, величину энтропии $\Delta S = (0.22 \pm 0.04)R$, которую можно рассматривать, скорее, как характерную для ФП типа смещения, можно было бы считать соответствующей одной колебательной

степени свободы, связанной с поворотами октаэдрических ионных групп в структуре эльпасолита. Действительно, даже при реализации в Cs_2RbDyF_6 трех ФП, связанных с последовательными поворотами октаэдров вокруг трех осей кубической фазы (табл. 2), полное изменение энтропии равно сумме энтропий, соответствующих простым поворотам $\Sigma\Delta S_i \approx 0.67R \approx 3 \times 0.22R$ [8].

Однако "универсальность" величины изменения энтропии сохраняется для галоидных эльпасолитов не всегда. В качестве примера можно привести ряд кристаллов $Rb_2KM^{3+}F_6$ [8] (табл. 2). К сожалению, ввиду отсутствия сведений о пространственной группе искаженной фазы, трудно представить, с какими критическими ионами связано значительное изменение энтропии $\Delta S = R \ln 6 = 1.79R$ в соединениях с M^{3+} : Ga, Fe (табл. 2). Можно только констатировать, что эта величина с большой долей вероятности соответствует процессам упорядочения в структуре. В пользу этого предположения свидетельствуют данные [11], где не исключается возможность четырех положений для атомов фтора в фазе $Fm\bar{3}m$. Увеличение размера иона M^{3+} (и соответственно параметра элементарной ячейки a_0) приводит к последовательным $(000)-(00\varphi)-(\psi\varphi\varphi)$ (M^{3+} : Sc, In, Lu) и затем к триггерным $(000)-(\psi\varphi\varphi)$ (M^{3+} : Er, Ho, Tb) ФП с результирующим моноклинным искажением, обусловленным суперпозицией поворотов октаэдров. Возрастание a_0 в ряду кристаллов $Rb_2KM^{3+}F_6$ сопровождается таким изменением напряженностей связей, которое вызывает рост анизотропии (и ангармонизма) колебаний атомов фтора [8], что в свою очередь должно приводить к увеличению энтропии соответствующих ФП [19]. Действительно, величина $\Sigma\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$ растет от кристалла к кристаллу в соответствии с увеличением параметра ангармоничности колебаний атомов фтора $\langle x \rangle^2/a_0^2$, где $\langle x \rangle$ — среднее смещение критических атомов [8]. Однако даже максимальная экспериментально найденная величина $\Sigma\Delta S = 1.13R$ (Rb_2KHoF_6) оказалась все же меньше энтропии $\Sigma\Delta S = 1.39R = R \ln 4$, которая имела бы место в результате ФП, связанного с частичным упорядочением ионов фтора, имеющих 8 и 2 положений соответственно в фазах $Fm\bar{3}m$ и $P12_1/n1$ [8]. Не исключено, однако, что последний случай все же может быть реализован в эльпасолитах $Rb_2KM^{3+}F_6$ при дальнейшем увеличении размера иона M^{3+} и соответственно параметра ангармоничности, например при $M^{3+} = La^{3+}$. Таким образом, рассматриваемый ряд кристаллов является, по-видимому, примером возможного изменения механизма ФП от типа смещения к типу порядок-беспорядок в результате нарастания ангармонизма колебаний критических ионов.

2. Галоидные эльпасолиты и криолиты с молекулярными катионами

На характер колебаний критических ионов фтора и/или их положение в структуре исходной кубической фазы, а следовательно, и на механизм ФП, можно

Таблица 3. Термодинамические характеристики ФП во фтористых криолитах и эльпасолитах с аммонийными катионами [8,20–23]

Соединения	Тип искаженной структуры	T_i , К	$\Delta S/R$
$(\text{NH}_4)_2\text{KAlF}_6$?	250	
	?	186	
$(\text{NH}_4)_2\text{KFeF}_6$?	290	
$\text{Cs}_2(\text{NH}_4)\text{FeF}_6$?	190	
$(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$?	220	2.23
	?	190	0.51
$(\text{NH}_4)_3\text{CrF}_6$	Tr	270	2.33
$(\text{NH}_4)_3\text{GaF}_6$	Tr	250	2.77
$(\text{NH}_4)_3\text{VF}_6$	Tr	280	2.99
$(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$	Tr	267	2.98
$(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$	$P2_1/n1$	330	1.61
	$I12/m1$	290	0.81
	$P\bar{1}$	243	0.08

Примечание. Tr — триклинная симметрия, R — газовая постоянная.

воздействовать и другим путем. Структура эльпасолита (криолита) сохраняется, если происходит замещение сферических атомарных катионов калия или/и рубидия в кристаллах $\text{Rb}_2\text{KM}^{3+}\text{F}_6$ на тетраэдрические ионы аммония [8]. Некоторые из замещенных соединений испытывают ФП: $(\text{NH}_4)_3\text{M}^{3+}\text{F}_6$ (M^{3+} : Al, Ga, Cr, V, Fe, Sc, In), $(\text{NH}_4)_2\text{KM}^{3+}\text{F}_6$ (M^{3+} : Al, Fe), $\text{Cs}_2(\text{NH}_4)\text{FeF}_6$, [20–22] (табл. 3). К сожалению, сведений об аммонийных эльпасолитах недостаточно для подробного анализа. Что касается криолитов $(\text{NH}_4)_3\text{M}^{3+}\text{F}_6$, то, как и во фтористых эльпасолитах с атомарными катионами, увеличение размера иона M^{3+} (параметра a_0) приводит к росту температуры устойчивости исходной кубической фазы. Но есть и существенные отличия в свойствах этих соединений. Во-первых, для аммонийных криолитов характерны триклинная симметрия низкотемпературной фазы и отсутствие промежуточной тетрагональной фазы $I4/m$ при последовательных ФП [23]. Во-вторых, результирующее изменение энтропии, связанное с переходом между кубической и триклинной фазами, варьируется в небольших пределах от кристалла к кристаллу $\Sigma\Delta S = (2.33–2.99)R$ и не зависит от последовательности ФП (табл. 3). Большая величина энтропии явно свидетельствует о неких процессах структурного упорядочения в аммонийных криолитах, реализующихся в результате либо последовательных (M^{3+} : Al, Sc, In), либо единичных (M^{3+} : Cr, Ga, V, Fe) ФП. Рассмотренная в [21] модель возможного упорядочения ионов при ФП $Fm\bar{3}m-P\bar{1}$ была успешно применена и для случая последовательных ФП [22]. Ориентационное разупорядочение октаэдров $(M^{3+}\text{F}_6)^{3-}$ в кубической фазе связано с распределением атомов фтора по 8 положениям в позиции $192l$ [13] (см. данные для $(\text{NH}_4)_3\text{GaF}_6$ в табл. 1). В триклинной низкотемпературной фазе октаэдры (атомы фтора) полностью упорядочены

и занимают одно положение. Иными словами, вклад в изменение энтропии в результате упорядочения октаэдров составляет $R \ln 8 = 2.08R$. Из двух аммонийных ионов, расположенных в различных кристаллографических позициях $8c$ и $4b$, только последний в соответствии с симметрией занимаемого им места разупорядочен в кубической фазе, имея две ориентации. Следовательно, изменение энтропии, соответствующее упорядочению ионов аммония, составляет $R \ln 2 = 0.69R$. Таким образом, процессы упорядочения в аммонийных криолитах не могут сопровождаться изменением энтропии больше чем $\Sigma\Delta S = R(\ln 8 + \ln 2) = 2.77R$. Эта величина удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными (табл. 3). В кристаллах, испытывающих последовательные ФП, процессы упорядочения происходят в два этапа [22]. ФП из кубической фазы связан с частичным упорядочением октаэдров ($\Delta S = R \ln 4$), приводящим к вынужденному упорядочению аммонийных тетраэдров ($\Delta S = R \ln 2$). Окончательное упорядочение октаэдров происходит при переходе между двумя моноклинными модификациями ($\Delta S_2 \approx R \ln 2$). Третий ФП ($\Delta S_3 = 0.08R$) не имеет отношения к процессам порядок–беспорядок. Рассмотренная модель согласуется с данными исследований ЯМР [24]. В криолитах с последовательными ФП при температуре T_1 испытывают аномальное поведение времени спин-решеточной релаксации и протонов (T_{1H}), и фторов (T_{1F}). При T_2 значительные изменения обнаружены только для T_{1F} .

Структура аммонийных криолитов оказалась существенно зависимой от внешнего давления [22]. Исследования фазовой диаграммы давление–температура криолита с $M^{3+} = \text{Sc}$, претерпевающего три ФП, показали, что обе промежуточные моноклинные фазы выклиниваются с уменьшением объема элементарной ячейки под давлением. При $p \geq 1.2$ ГПа осуществляется прямой ФП $Fm\bar{3}m-P\bar{1}$, как в соединениях с меньшим размером иона M^{3+} : Cr, Ga, V, Fe при атмосферном давлении. И именно поэтому полное изменение энтропии, связанное с последовательными переходами в $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$ соответствует энтропии ФП в $(\text{NH}_4)_3\text{GaF}_6$. В свою очередь при сравнительно небольшом давлении $p \geq 0.045$ ГПа криолит $(\text{NH}_4)_3\text{GaF}_6$ испытывает два ФП, как и $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$, имеющий среди аммонийных криолитов наименьший объем элементарной ячейки $Fm\bar{3}m$. А при $p \geq 0.25$ ГПа в галлиевом соединении реализуются три ФП. Иными словами, не исключено, что под давлением может быть обнаружен третий ФП в алюминиевом криолите.

Для более полного выяснения роли отдельных ионных групп в ФП в рамках рассмотренной модели желательно выполнить следующие исследования.

А) Уточнить положения атомов и их температурные факторы в кубической и искаженных фазах не только криолитов, но и эльпасолитов с аммонийными ионами, так как в последних возможно размещение сферических и тетраэдрических катионов в разных кристаллографических позициях. При этом необходимо рассматривать несколько альтернативных моделей структуры.

Б) Калориметрическими методами получить надежную информацию об энтропии ФП в аммонийных эльпасолитах.

В) Изучить влияние давления на ФП в $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ и аммонийных эльпасолитах с целью построения обобщенной фазовой p – T -диаграммы.

3. Эльпасолиты с молекулярным анионом

Рассмотрим, что происходит со структурой эльпасолита в кристаллах с атомарными катионами при замещении сферического иона галогена на молекулярный ион $(\text{CN})^-$. Пространственная группа $Fm\bar{3}m$ сохраняется в соединениях $\text{Cs}_2\text{LiM}^{3+}(\text{CN})_6$, структура которых была исследована в [25]. В этих работах рассматривалась модель, в которой атомы Cs, Li и M занимают частные положения с координатами $1/4, 1/4, 1/4$; $1/2, 1/2, 1/2$ и $0, 0, 0$ соответственно, а атомы C и N расположены на ребре ячейки ($24e$). Для молекулярного аниона $(\text{CN})^-$ характерна ярко выраженная анизотропия колебаний. Амплитуды колебаний атомов C и N вдоль оси z (ребро ячейки) практически равны. Однако в направлении, перпендикулярном ребру ячейки, смещения значительно больше, особенно для атома азота. Движение атома Cs также характеризуется аномально большой величиной среднеквадратичной амплитуды колебаний. Для всех исследованных соединений $\text{Cs}_2\text{LiM}^{3+}(\text{CN})_6$ межатомные расстояния Cs–N оказались значительно больше суммы их ионных радиусов. С другой стороны, длина связи Li–N сравнима с этой величиной. Именно этими причинами авторы [25] объясняют слабое взаимодействие $\text{Cs}^+ - \text{CN}^-$ и значительные тепловые движения атомов цезия и атомов азота.

Большой объем межоктаэдрической полости, занимаемой атомами цезия, играет решающую роль в нестабильности кубической фазы: с ростом параметра ячейки кубическая решетка становится все более нестабильной по отношению к смещениям атомов Cs и поворотам октаэдров $\text{M}^{3+}(\text{CN})_6^{3-}$. В связи с этим интересно отметить корреляцию между монотонным возрастанием амплитуд колебаний атомов Cs, N, C и увеличением размера ячейки. Поскольку длины связей остаются неизменными в пределах ошибки их определения во всех соединениях $\text{Cs}_2\text{LiM}^{3+}(\text{CN})_6$, то изменения параметра ячейки a_0 и размера межоктаэдрической полости для атома Cs определяются изменением длины связи $\text{M}^{3+} - \text{C}$. В табл. 4 приведены некоторые характеристики ФП в эльпасолитах $\text{Cs}_2\text{LiM}^{3+}(\text{CN})_6$. Видно, что температура потери устойчивости кубической фазы растет с увеличением параметра ячейки a_0 . Исключение составляет только эльпасолит с $\text{M}^{3+} = \text{Ir}$. По данным [25], ФП в тетрагональную фазу $P4/nmc$ является превращением первого рода и связан с конденсацией мягкой моды X_2^+ , принадлежащей граничной точке зоны Бриллюэна. Возникающие при этом искажения структуры могут

Таблица 4. Характеристики последовательных ФП в эльпасолитах $\text{Cs}_2\text{LiM}^{3+}(\text{CN})_6$ [25]

M^{3+}	$a_0, \text{Å}$	T_1, K	Пространственная группа	T_2, K	Пространственная группа
Co	10.495	183	$P4/nmc$	168	$P2_1/n$
Fe	10.571	221		170	
Mn	10.677	273			
Cr	10.780	348	$P4/nmc$	310	$P2_1/n$
Ir	10.720	418	$P4/nmc$	335	$P2_1/n$

рассматриваться как обусловленные антиферродисторсионными поворотами октаэдров $\text{M}^{3+}(\text{CN})_6$. Заметим, что это другой тип тетрагонального искажения решетки эльпасолита по сравнению с галоидными кристаллами (см. раздел 1). Следующий ФП (в моноклинную фазу $P2_1/n$) является превращением второго рода, связанным с конденсацией моды X_5^+ , соответствующей поворотам октаэдров и смещению атомов Cs. Необходимо заметить, что при исследовании структуры моноклинной фазы и спектров комбинационного рассеяния света не обнаружено заметного искажения октаэдрах в кристаллах $\text{Cs}_2\text{LiCr}(\text{CN})_6$ [25] и $\text{Cs}_2\text{KFe}(\text{CN})_6$ [26].

Таким образом, с одной стороны, при замещении атомарного катиона на молекулярный в структуре эльпасолита реализуется последовательность фаз, подобная наблюдавшейся во фтористых эльпасолитах: кубическая–тетрагональная–моноклинная. С другой стороны, ФП между кубической и тетрагональной фазами в цианидах связан с мягкой модой, принадлежащей граничной точке зоны Бриллюэна.

К сожалению, отсутствие в литературе сведений об энтропии ФП в кристаллах $\text{Cs}_2\text{LiM}^{3+}(\text{CN})_6$ не позволяет проследить влияние на этот параметр значительной анизотропии колебаний атомов азота и цезия.

4. Кислородные эльпасолиты (упорядоченные перовскиты)

Многие оксиды $\text{A}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_6$ кристаллизуются в перовскитоподобной структуре и могут претерпевать ФП различной природы. Соотношение ионных радиусов катионов B' и B'' , а также их зарядов на характер упорядочения и соответственно на структурные характеристики и физические свойства. Частично или полностью разупорядоченные соединения обнаруживают диффузные ФП и релаксорные явления. Упорядоченные соединения (эльпасолиты) претерпевают "резкие" (неразмытые) превращения, последовательность которых существенно зависит от сорта катионов. К последним соединениям относятся некоторые из свинецсодержащих эльпасолитов, например: Pb_2MgWO_6 (PMW), Pb_2CoWO_6 (PCW), $\text{Pb}_2\text{MgTeO}_6$ (PMT).

Прецизионные исследования структуры кубической фазы $Fm\bar{3}m$ этих соединений выполнены в [27–29].

Композиционный беспорядок в расположении катионов V' и V'' не обнаружен ни в одном из эльпасолитов. В то же время оказалось, что наименьшие температурные факторы (или среднеквадратичные смещения u^2) и факторы надежности R соответствуют модели структуры, в которой атомы кислорода, находясь в положении $24e$, совершают ярко выраженные анизотропные колебания в плоскости, перпендикулярной направлению связи $V'-O-V''$, а атомы свинца — разупорядочены по 6, 12 или 4 локальным положениям в соответствии с возможными смещениями вдоль направлений $[100]$, $[110]$ и $[111]$. По мнению авторов [27,28], наиболее предпочтительной является модель, в которой атомы Pb занимают 12 эквивалентных положений. В табл. 5 представлены параметры u^2 и R для изотропной модели и модели разупорядочения. Таким образом, в отличие от галоидных эльпасолитов — криолитов в структуре оксидных соединений существуют два сорта критических ионов, с которыми потенциально связана реализация ФП типа смещения (повороты кислородных октаэдров) и ФП порядок–беспорядок (упорядочение атомов свинца).

Эльпасолиты PMW, PCW и PMT претерпевают различные последовательности ФП (табл. 6). В двух последних соединениях были обнаружены несоразмерные фазы

Таблица 5. Среднеквадратичные смещения \bar{u}^2 атомов кислорода и свинца для изотропной модели ($O-24e$; $Pb-8c$) и модели разупорядочения

Соединения	$\bar{u}^2, \text{Å}^2$				T_1, K	Литература
	O	Pb	O	Pb		
	24e	8c	Смещен	Модель [110]		
PMW	0.018	0.036	0.005	0.011	313	[27]
	(5.6%)		(4.5%)			
PCW	0.034	0.045	0.005	0.005	303	[28]
	(5.9%)		(5.3%)			
PMT	0.016	0.020			190	[29]
	4.5%					

Примечание. T_1 — температура потери устойчивости кубической фазы. В круглых скобках указан фактор надежности R .

Таблица 6. Характеристики ФП в окисных эльпасолитах

Соединения	Тип искаженной структуры	T_i, K	$\Delta S/R$	Литература
PMW	$Pm\bar{c}n$	313	1.7	[27,30]
PCW	Im	303	1.15	[28,30]
PMT	$Pm\bar{c}n$	256	0.18	[29]
	$P2_1cn$			
	$R\bar{3}m$			
	$(\delta\delta\delta)$	188		
	$R\bar{3}$	142		
	$(\delta\delta\delta)$			

Примечание. Im — несоразмерная моноклинная фаза, R — газовая постоянная.

равной симметрии. В PMT несоразмерная структура сохраняется по крайней мере до 6 К. Существование промежуточной фазы в PMW однозначно не установлено. Структура низкотемпературных фаз была уточнена только для PMW и PMT [27,29]. Было показано, что в орторомбической фазе PMW атомы свинца смещены в направлении $[010]_p$ псевдокубической ячейки, а октаэдры слегка повернуты и искажены. В ромбоэдрической фазе PMT наблюдались модулированные смещения атомов и кислорода, и свинца. Причем атомы свинца остаются разупорядоченными. Пространственная группа орторомбической фазы PCW была определена неоднозначно [28]: $Pm\bar{c}n$ или $P2_1cn$.

При анализе низкочастотной области спектров комбинационного рассеяния света в низкотемпературных фазах PMW [31] и PMT [32] обнаружены мягкие моды. Предполагается, что ФП в PMW связан с двумя модами X_{10} и Σ_3 , конденсирующимися соответственно на границе и внутри зоны Бриллюэна. В PMT мягкая мода конденсируется в несоразмерной точке зоны.

Исследования неупругого рассеяния нейтронов в кубической фазе PCW также привели к обнаружению мягкой моды колебаний, принадлежащей к точке X зоны Бриллюэна и соответствующей поворотам кислородных октаэдров [33]. Конденсация этой моды ведет к понижению симметрии кристалла до тетрагональной [14]. Однако симметрия низкотемпературной фазы PCW более низкая и объясняется это кажущееся противоречие, возможно, тем, что ФП в этом соединении, как и в других окисных эльпасолитах, связаны с двумя механизмами и двумя параметрами порядка. Первичным является, по-видимому, параметр, соответствующий смещениям атомов кислорода (поворотам октаэдров), которые приводят к искажению межоктаэдрической полости и к понижению ее симметрии, что и обуславливает появление вторичного параметра порядка, связанного с упорядочением атомов свинца.

Таким образом, в окисных эльпасолитах структурные искажения при ФП могут быть связаны как одновременно с процессами упорядочения и смещения различных ионов (PMW, PCW), так и только с процессами смещения (PMT).

Как согласуются с такими моделями структурных искажений данные калориметрических исследований?

Несмотря на многолетнее разностороннее изучение оксидных упорядоченных перовскитов только недавно появились сведения о теплоемкости PMW и PCW, исследованной методом адиабатического калориметра [30], что позволило надежно определить величины изменений энтропии при ФП (табл. 6). Для разделения вкладов в энтропию от процессов смещения и упорядочения были бы полезны сведения об избыточной энтропии PMT, в котором в результате ФП происходит только смещение атомов кислорода. К сожалению, в настоящее время подробные данные о теплоемкости PMT отсутствуют. Заметим, что авторы намерены выполнить такие исследования в ближайшее время. Однако известно (см.

раздел 1), что по крайней мере в галоидных эльпасолитах ФП типа смещения, связанные с небольшими поворотами октаэдров, как правило, характеризуются относительно малым изменением энтропии $\Delta S/R \approx 0.2$. Если предположить, что в окисных соединениях эта величина не будет сильно отличаться, то основной вклад в энтропию структурных превращений в PMW и PCW связан со вторичным параметром ФП, т.е. с процессами упорядочения атомов свинца. С другой стороны, величины экспериментально определенных энтропий для этих эльпасолитов лежат в интервале значений $R \ln 4 - R \ln 6$. В рамках рассмотренной выше модели это означает, что в орторомбической фазе атомы свинца не полностью упорядочены, так как в противном случае величина изменения энтропии составляла бы $R \ln 12$. Это предположение согласуется со структурными данными: атомы свинца, имеющие 12 локальных разупорядоченных положений в кубической фазе, в орторомбической фазе смещены в направлении $[010]_p$ псевдокубической ячейки [27]. Это означает, что в частично упорядоченной низкотемпературной фазе атомы свинца имеют две или четыре разупорядоченные позиции, что приводит к изменению энтропии $R \ln 12/2 = R \ln 6$ и $R \ln 12/4 = R \ln 3$ соответственно.

Таким образом, основные результаты выполненного анализа ФП в кристаллах со структурой эльпасолита (криолита) свидетельствуют о следующем.

1) Во многих из рассмотренных случаев структурные и калориметрические данные согласуются между собой при рассмотрении их с позиций модельных представлений о ФП.

2) На механизм структурных превращений существенное влияние оказывают размеры и форма катионов и анионов, изменение которых может приводить к значительным изменениям степени ангармонизма колебаний атомарных ионов и/или к появлению ориентационного упорядочения несферических (молекулярных) ионов, что в свою очередь сказывается на величине и поведении избыточной энтропии.

3) В галоидных кристаллах энтропия оказывается постоянной величиной для ФП между кубической и тетрагональной фазами.

4) В окисных соединениях реализуется, как правило, ФП, связанные одновременно с двумя параметрами перехода, которые возникают в результате процессов смещения одного и упорядочения другого сорта атомов в структуре. Для разделения вкладов в энтропию от различных механизмов превращений полезными представляются калориметрические исследования кристаллов, ФП в которых связаны лишь со смещением атомов кислорода (например, Pb_2MgTeO_6).

Список литературы

- [1] Б.В. Безносиков, К.С. Александров. Препринт № 753. Ф. ИФ СО РАН, Красноярск (1994).
 [2] E. Salje. *Phyl. Trans. R. Soc. London.* **A328**, 409 (1989).

- [3] N. Sicron, B. Ravel, Y. Yacoby, E.A. Stern, F. Dogan, J.J. Rehr. *Phys. Rev.* **B50**, 18, 13 168 (1994).
 [4] J. Hutton, R.J. Nemes. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **14**, 12, 1713 (1981).
 [5] J. Hutton, R.J. Nemes, G.M. Meyer, V.R. Eiriksson. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **12**, 24, 5393 (1979).
 [6] А. Брус, Р. Каули. Структурные фазовые переходы. Мир, М. (1984). 405 с.
 [7] R.L. Armstrong. *Progress in NMR Spectroscopy* **21**, 151 (1989).
 [8] I.N. Flerov, M.V. Gorev, K.S. Aleksandrov, A. Tressaud, J. Grannec, M. Couzi. *Mater. Science & Engin.* **R24**, 3, 81 (1998).
 [9] I.P. Makarova, S.V. Misjul, L.A. Muradyan, A.F. Bovina, V.I. Simonov, K.S. Aleksandrov. *Phys. Stat. Sol.* **B121**, 2, 481 (1984).
 [10] R. Haegele, W. Verscharen, D. Babel. *Z. Naturforsch* **B30**, 3, 462 (1975).
 [11] W. Massa, D. Babel, M. Eppe, W. Rüdorff. *Rev. Chim. Minér.* **23**, 4-5, 508 (1986).
 [12] K. Knox, D.W. Mitchell. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **21**, 1/2, 253 (1961).
 [13] S. Schwarzmam. *Z. Kristallographie* **120**, 286 (1964).
 [14] К.С. Александров, С.В. Мисюль. *Кристаллография* **26**, 8, 612 (1981).
 [15] F. Prokert, K.S. Aleksandrov. *Phys. Stat. Sol.* **B124**, 2, 503 (1984).
 [16] W. Bührer, H.U. Güdel. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **20**, 25, 3809 (1987).
 [17] И.Н. Флёрв, М.В. Горев, А.Е. Усачев. *ФТТ* **36**, 1, 57 (1994).
 [18] I.N. Flerov, W. Bührer, M.V. Gorev, H.U. Güdel, A.E. Usachev. *J. Phys.: Condens. Matter* **2**, 46, 9019 (1990).
 [19] В.Г. Вакс. Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков. Наука, М. (1973). 327 с.
 [20] W. Massa. *Z. Anorg. Allgem. Chemie* **427**, 235 (1976).
 [21] A. Tressaud, S. Khairoun, L. Rabardel, T. Kobayashi, T. Matsuo, H. Suga. *Phys. Stat. Sol.* **A96**, 1, 407 (1986).
 [22] M.V. Gorev, I.N. Flerov, A. Tressaud. *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, 39, 7493 (1999).
 [23] М.В. Горев, И.Н. Флёрв, С.В. Мельникова, С.В. Мисюль, А.Ф. Бовина, М.Л. Афанасьев, А. Трессо, Ж.П. Шаминад. *Изв. РАН. Сер. физ.* **64**, 6, 1104 (2000).
 [24] A. Sasaki, Y. Furukawa, D. Nakamuda. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **93**, 1142 (1989).
 [25] B.I. Swanson, B.C. Lucas. *Inorganic Chem.* **17**, 10, 2717 (1978).
 [26] F. Herren, A. Ludi, P. Fischer. *Acta Cryst.* **B35**, 3129 (1979).
 [27] G. Baldinozzi, Ph. Sciau, M. Pinot, D. Grebille. *Acta Cryst.* **B51**, 668 (1995).
 [28] G. Baldinozzi, Ph. Sciau, J. Lapasset. *Phys. Stat. Sol.* **A133**, 1, 17 (1992).
 [29] G. Baldinozzi, D. Grebille, Ph. Sciau, J.-M. Kiat, J. Moret, J.-B. Berar. *J. Phys.: Condens. Matter* **10**, 6461 (1998).
 [30] I.N. Flerov, M.V. Gorev, Ph. Sciau. *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, 5, 559 (2000).
 [31] G. Baldinozzi, Ph. Sciau, A. Bulou. *J. Phys.: Condens. Matter* **7**, 8109 (1995).
 [32] G. Baldinozzi, Ph. Sciau, A. Bulou. *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 10 531 (1997).
 [33] W. Bührer, W. Brixel, H. Schmid. *Phonons 85. World Scientific, Singapore* (1985). P. 325.