

## ЭНТРОПИЯ СЕГНЕТОЭЛАСТИКОВ $\text{Rb}_2\text{KB}^{3+}\text{F}_6$ ( $\text{B}^{3+}$ : Sc, In, Lu, Er, Ho) И ТРОЙНАЯ ТОЧКА НА ДИАГРАММЕ $T(R_{\text{B}^{3+}})$

© И.Н.Флеров, М.В.Горев, В.Н.Воронов

Институт физики им. Л.В.Киренского  
 Сибирского отделения Российской академии наук,  
 660036 Красноярск, Россия  
 (Поступила в Редакцию 7 июля 1995 г.)

Измерена температурная зависимость теплоемкости альпасолита  $\text{Rb}_2\text{KLuF}_6$  в окрестности сегнетоэластических фазовых переходов  $Fm\bar{3}m \rightarrow I4/m \rightarrow P12_1/n1$ . Определены термодинамические характеристики и параметры термодинамического потенциала. Обсуждается фазовая диаграмма  $T(R_{\text{B}^{3+}})$  кристаллов ряда  $\text{Rb}_2\text{KB}^{3+}\text{F}_6$ .

При изучении ряда альпасолитов  $\text{Rb}_2\text{KB}^{3+}\text{F}_6$ , испытывающих последовательные сегнетоэластические фазовые переходы ( $\Phi\Pi$ )  $Fm\bar{3}m \rightarrow I4/m \rightarrow P12_1/n1$  ( $\text{B}^{3+}$ : Lu, In, Sc), обнаружено, что уменьшение объема элементарной ячейки, вызванное как уменьшением размера иона  $\text{B}^{3+}$ , так и увеличением и гидростатического давления, приводит к расширению области тетрагонального искажения  $[^{1-3}]$ . В соединениях с большим трехвалентным ионом  $\text{B}^{3+} = \text{Y, Er, Ho, Dy, Tb}$  тетрагональная фаза отсутствует и осуществляется  $\Phi\Pi$  непосредственно между кубической ( $Fm\bar{3}m$ ) и моноклинной ( $P12_1/n1$ ) фазами, являющийся триггерным  $[^{1,4-9}]$ . Таким образом, можно было предположить, что на фазовой диаграмме  $T(R_{\text{B}^{3+}})$  или  $T(a_0)$  должна существовать тройная точка, в которой сходятся границы, разделяющие фазы  $Fm\bar{3}m$ ,  $I4/m$  и  $P12_1/n1$ . Оценки, основанные на анализе фазовых диаграмм  $T(p)$  и  $T(R_{\text{B}^{3+}})$  кристаллов, претерпевающих последовательные превращения, показали, что тройная точка на диаграмме  $T(p)$  может существовать в соединениях с  $R_{\text{B}^{3+}} \geq 0.88 \text{ \AA}$   $[^3]$ . Выполненные в  $[^9]$  исследования термодинамических свойств  $\text{Rb}_2\text{KErF}_6$  ( $R_{\text{Er}^{3+}} = 0.890 \text{ \AA}$ ) и  $\text{Rb}_2\text{KHoF}_6$  ( $R_{\text{Ho}^{3+}} = 0.901 \text{ \AA}$ ), характеризующихся близкими к «критическому» размерами трехвалентных ионов, показали отсутствие расщепления линии  $\Phi\Pi$   $Fm\bar{3}m \rightarrow P12_1/n1$  под давлением до 0.6 ГПа. В то же время изменения энтропии  $\Delta S_0$ , связанные с моноклинным искажением кубической ячейки (0.95R и 1.13R соответственно в эрбиевом и гольмиевом альпасолитах), оказалось значительно больше, чем суммарные изменения энтропии  $\Sigma \Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 \approx 0.75R$  в кристаллах с двухэтапным нарастанием искажения  $[^{1-3}]$ . Согласно модели  $[^{10}]$ , связывающей

искажения структуры при ФП в эльпасолитах с малыми поворотами октаэдрических ионных групп  $V^+F_6$  и  $V^{3+}F_6$ , не должно быть различия энергетических характеристик кристаллов, испытывающих одно и то же результирующее структурное искажение путем одного или последовательных превращений. Характерная величина изменения энтропии, приходящаяся на одну степень свободы октаэдра, — поворот вокруг одной из осей четвертого порядка исходной кубической ячейки — составляет  $\Delta S^1 = (0.22 \pm 0.04)R$  [11–15]. И для искажения, которое может рассматриваться как суперпозиция поворотов октаэдров вокруг трех осей четвертого порядка, должно выполняться следующее соотношение:  $\Sigma \Delta S \approx 3\Delta S^1$ . Это соотношение оказалось справедливым для моноклинного искажения ( $P12_1/n1$ ) при двух ( $Rb_2RScF_6$  и  $Rb_2KInF_6$  [1,2]) и трех ( $Cs_2RbDyF_6$  [13]) последовательных переходах, а также для перехода  $Fm\bar{3}m \rightarrow R\bar{3}$  в родственном  $CoZrF_6$  [15]. Утверждение о равенстве избыточных энтропий  $\Delta S_0 = \Sigma \Delta S_1$  кристаллов, испытывающих единичные и последовательные ФП, справедливо для непосредственных окрестностей тройной точки. Поэтому одной из причин упомянутого выше несоответствия энтропий в соединениях с  $V^{3+} = Er, Ho$ , с одной стороны, и с  $V^{3+} = Sc, In$  — с другой, по-видимому, может являться удаленность в последних кристаллах температур ФП от тройной точки.

С целью выяснения характера изменения  $\Sigma \Delta S$  с ростом размера иона  $V^{3+}$  и выполнимости соотношения  $\Delta S_0 = \Delta S_1 + \Delta S_2$  для кристаллов  $Rb_2KV^{3+}F_6$  в окрестности тройной точки в настоящей работе выполнены измерения теплоемкости эльпасолита  $Rb_2KLuF_6$ , содержащего ион  $Lu^{3+}$  с размером ( $0.861 \text{ \AA}$ ), близким к «критическому», и имеющего узкую область тетрагональной фазы ( $\Delta T_T \approx 3\text{--}4 \text{ K}$ ) [3] по сравнению со скандиевым ( $\Delta T_T \approx 30 \text{ K}$ ) и индиевым ( $\Delta T_T \approx 18.5 \text{ K}$ ) кристаллами [2,3]. Ранее на этом кристалле нами были выполнены оптические, рентгеновские и ДТА под гидростатическим давлением исследования [3].

## 1. Экспериментальные методы и результаты исследований

Соединение  $Rb_2KLuF_6$  было синтезировано в графитовых тиглях в атмосфере аргона из взятых в стехиометрическом соотношении безводных фторидов  $RbF$ ,  $KF$  и  $LuF_3$ . Бесцветные прозрачные монокристаллы диаметром 9 мм и длиной 15–20 мм были выращены методом Бриджмена в вакуумированных и запаянных платиновых ампулах.

Отбор образцов из разных кристаллизаций проводился с помощью поляризационного микроскопа. Поскольку  $Rb_2KLuF_6$  испытывает сегнетоэластические ФП второго ( $Fm\bar{3}m \rightarrow I4/m$  при  $T_1$ ) и первого ( $I4/m \rightarrow P12_1/n1$  при  $T_2$ ) рода [3], то выбранная методика позволяла проследить за оптической однородностью образцов, температурами превращений и состоянием фазового фронта при ФП между тетрагональной и моноклинной фазами и таким образом охарактеризовать качество кристалла. Из пяти кристаллизаций для калориметрических измерений были выбраны два кристалла, отличающиеся температурами  $T_1$  и  $T_2$  и состоянием доменной структуры. Массы образцов составляли для Lu-1  $m_1 = 5.344 \text{ g}$  и для Lu-2  $m_2 = 4.37 \text{ g}$ .

Теплоемкость обоих кристаллов была измерена на адиабатическом вакуумном калориметре в два этапа. Во-первых, в интервале температур 170–300 К с использованием «ванны» с жидким азотом и, во-вторых, от 300 до 430 К в термостате со льдом. В режиме дискретных нагревов температурный шаг измерений составлял 1.5–2.8 К вдали от ФП и вблизи  $T_i$  уменьшался до  $\approx 0.5$  К. Непосредственные окрестности  $T_1$  и  $T_2$  исследованы также методом квазистатических термограмм со скоростями нагрева и охлаждения  $|dT/dt| \approx 5 \cdot 10^{-4} \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ . В качестве датчика температуры образца служил платиновый термометр сопротивления ИС-568А, использованный ранее при измерении теплоемкости  $\text{Rb}_2\text{KFeF}_6$  и  $\text{Rb}_2\text{KHoF}_6$  [9].

Исследованные образцы характеризовались разными величинами температур ФП и поведением теплоемкости. В одном из них (Lu-2) ФП первого рода  $I4/m \rightarrow P12_1/n1$  отличался значительным размытием скрытой теплоты, что совпадало с отсутствием фазового фронта при наблюдении под поляризационным микроскопом. Поэтому, хотя сравнение суммарных термодинамических характеристик дает для обоих исследованных образцов удовлетворительное согласие, в дальнейшем мы будем говорить лишь о лучшем из них, а именно о Lu-2.

На рис. 1, *a, b* представлены результаты измерений теплоемкости системы образец + фурнитура в широкой области температур и в окрестностях структурных превращений. Аномалии теплоемкости, связанные с последовательными ФП, имеют максимумы при температурах  $T_1 = 370.00 \text{ K}$  и  $T_2 = 366.35 \text{ K}$ . Эти температуры значительно отлича-

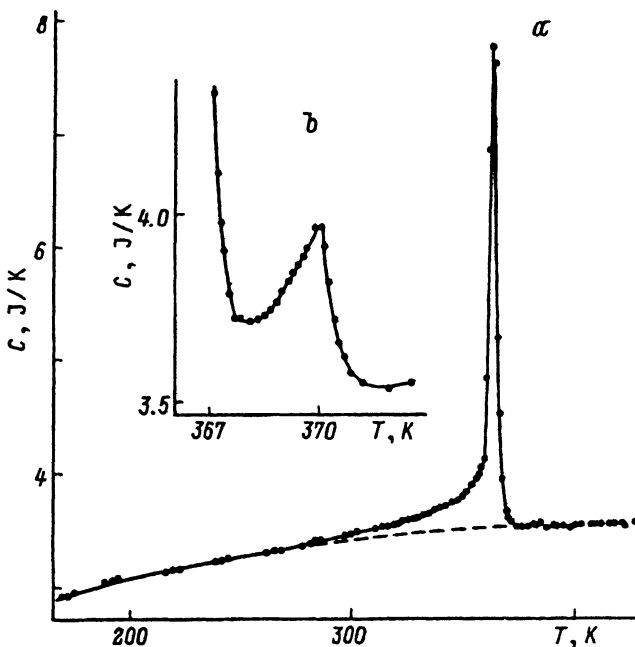


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости системы кристалл  $\text{Rb}_2\text{KLuF}_6$  + фурнитура в широкой области температур (а) и вблизи фазовых переходов  $Fm3m \rightarrow I4/m \rightarrow P12_1/n1$  (b).

Штриховая линия соответствует регулярной части теплоемкости.

ются из сообщавшихся ранее для образца, исследованного под гидростатическим давлением [3]. Необходимо отметить, что большие расхождения температур ФП от кристалла к кристаллу свойственны фторидам с перовскитоподобной структурой [16]. Измерения в режиме непрерывных нагрева и охлаждения позволили определить для превращения  $I4/m \rightarrow P12_1/n1$  величины гистерезиса  $\delta T_2 = 1.38$  К и скачка энthalпии  $\delta H_2 = 960 \pm 150$  J · mol<sup>-1</sup>, а также показали, что ФП  $Fm3m \rightarrow I4/m$  остается непрерывным и вблизи тройной точки на диаграмме  $T(a_0)$ . Регулярный и аномальный вклады в теплоемкость системы образец + фурнитора были разделены путем графической экстраполяции теплоемкости кубической фазы в область низких температур. Избыточная теплоемкость существует в очень широком интервале искаженных фаз  $T_1 - 115$  К и в то же время в кубической фазе  $T_1 + 12$  К. Ввиду узости температурного интервала существования тетрагональной фазы ( $T_1 - T_2 = 3.65$  К) разделить энергетические вклады в каждое из структурных превращений не представляется возможным. Поэтому путем интегрирования функции  $\Delta C(T)$  была определена только суммарная величина изменения энthalпии  $\Sigma \Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 3200 \pm 250$  J · mol<sup>-1</sup>. Сравнение настоящих данных, полученных в адиабатическом калориметре, с результатами исследования  $Rb_2KLuF_6$  методом дифференциального сканирующего микрокалориметра  $\Sigma \Delta H \approx 1500 \pm 300$  J · mol<sup>-1</sup> [3] свидетельствует о том, что последний метод позволяет определить лишь часть энthalпии, которая в большей степени соответствует скрытой теплоте  $\delta H_2$ , что уже отмечалось при изучении эльпасолита  $Rb_2KFeF_6$  [17]. Температурная зависимость избыточной энтропии представлена на рис. 2, а ее величина, соответствующая насыщению, составляет  $\Sigma \Delta S = 8.73 \pm 0.65$  J · (mol · K)<sup>-1</sup>.



Рис. 2. Температурная зависимость избыточной энтропии  $Rb_2KLuF_6$ .

Одним из основных экспериментальных результатов настоящей работы является определение в эльпасолите  $Rb_2KLuF_6$  величины полного изменения энтропии, связанного с последовательностью структурных превращений. Это позволило однозначно установить, что в ряду кристаллов  $Rb_2KB^{3+}F_6$  увеличение размера иона  $B^{3+}$  сопровождается не только ростом температур ФП, но и постепенным увеличением  $\Sigma\Delta S$ , свидетельствующим в пользу существования тройной точки на фазо-

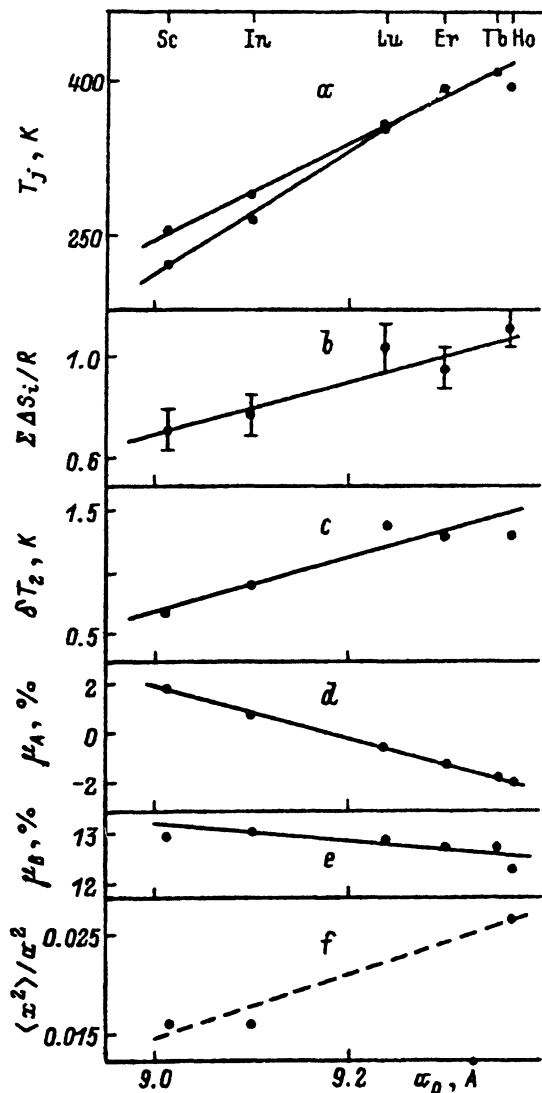


Рис. 3. Влияние параметра кубической ячейки  $a_0$  эльпасолитов  $Rb_2KB^{3+}F_6$  на температуры ФП (а), полную избыточную энтропию (б), гистерезис температуры ФП в моноклинную фазу  $\delta T$  (с), напряженности связей  $\mu_A$  (д) и  $\mu_B$  (е), параметр ангармоничности колебаний атомов фтора (ф).

вой диаграмме  $T(a_0)$  (рис. 3, *a*, *b*). Действительно,  $\Sigma\Delta S$  в  $\text{Rb}_2\text{KLuF}_6$  достигает значения, свойственного  $\text{Rb}_2\text{KErF}_6$  и  $\text{Rb}_2\text{KHoF}_6$  [9], испытывающим ФП непосредственно между кубической и моноклинной фазами; таким образом, выполняется соответствие энтропий  $\Delta S_1 + \Delta S_2 = \Delta S_0$  по обе стороны тройной точки.

Согласно теоретико-групповому анализу всех возможных ФП из группы  $Fm\bar{3}m$  [5,10], структурные превращения, сопровождающиеся лишь поворотами октаэдрических ионных групп, могут быть связаны с двумя неприводимыми представлениями  $\Gamma_4^+$  и  $X_2^+$ . В терминах модели [10] искажения решетки эльпасолитов  $\text{Rb}_2\text{KB}^{3+}\text{F}_6$  могут быть представлены следующим образом:

$$Fm\bar{3}m \rightarrow I4/m \rightarrow P12_1/n1$$

$$(000) \Gamma_4^+ (00\phi) \Gamma_4^+ + X_2^+ (\phi\phi\psi),$$

где  $\phi$  и  $\psi$  — повороты октаэдров  $\text{KF}_6$  и  $\text{B}^{3+}\text{F}_6$  вокруг осей четвертого порядка соответственно в фазе и противofазе в соседних слоях октаэдров. ФП  $Fm\bar{3}m \rightarrow P12_1/n1$  является триггерным, так как в этом случае реализация моноклинного искажения связана с двумя типами поворотов октаэдров, т. е. ФП может быть результатом конденсации моды  $\Gamma_4^+$  с зацеплением моды  $X_2^+$  (или наоборот) [5].

Термодинамический потенциал, описывающий в общем виде возможные ФП в эльпасолитах, записан в [10]. Применительно к рассматриваемым превращениям в кристаллах  $\text{Rb}_2\text{KB}^{3+}\text{F}_6$  потенциал может рассматриваться в упрощенном виде [18]

$$\Delta\Phi = A_T(T - T_{c1})\eta^2 + B\eta^4 + C\eta^6 + A'\zeta^2 + B'\zeta^4 + D\eta^2\zeta^2. \quad (1)$$

Здесь  $\eta(\Gamma_4^+)$  и  $\zeta(X_2^+)$  — параметры ФП, соответствующие смещениям атомов фтора, обусловленным поворотами октаэдров. Поскольку при реализации моноклинного искажения существует  $\phi$ -поворот вокруг двух осей, т. е.  $\eta$  является двухкомпонентным параметром, то  $\eta^2 = (\eta_1^2 + \eta_2^2)$ . Согласно [18],  $D\eta^2\zeta^2$  в (1) является перекрестным членом с низжайшими степенями  $\eta$  и  $\zeta$ , что служит условием осуществления триггерного ФП. Необходимым условием появления отличного от нуля параметра  $\zeta$  при  $A' > 0$  и  $B' > 0$  является  $D < 0$  [18]. Поскольку экспериментальным путем показано, что во всех исследованных фтористых эльпасолитах ФП  $Fm\bar{3}m \rightarrow I4/m$  является непрерывным, то для этого случая  $T_{01} = T_{c1}$ ,  $B > 0$  и выражение для свободной энергии (1) в силу  $\eta_1 \neq 0$ ,  $\eta_2 = 0$ ,  $\zeta = 0$  упрощается до вида, позволяющего проанализировать поведение физических свойств, в частности теплоемкости, в тетрагональной фазе и определить таким образом соотношение между коэффициентами (1) и степень близости  $N$  ФП в  $\text{Rb}_2\text{KLuF}_6$  к трикритической точке, как это было ранее сделано для скандиевого и индиевого эльпасолитов на основании следующих выражений [2,3]:

$$(\Delta C_p/T)^{-2} = 4B^2/A_T^4 + 12C/A_T^3(T_{01} - T), \quad (2)$$

$$N = \left[ (T^* - T_{01})/T_{01} \right]^{0.5}. \quad (3)$$

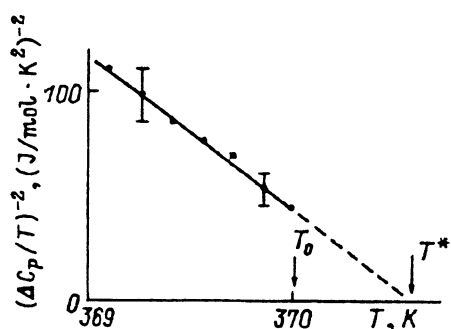


Рис. 4. Зависимость величины  $(\Delta C_p/T)^{-2}$  от температуры в тетрагональной фазе  $\text{Rb}_2\text{KLuF}_6$ .

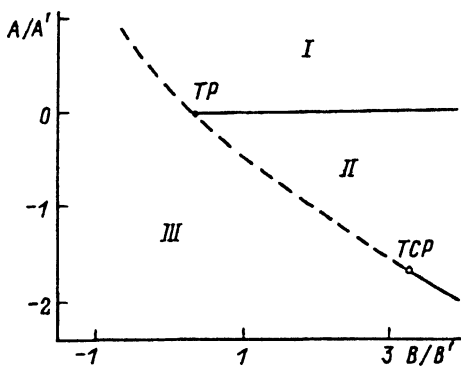


Рис. 5. Фазовая диаграмма в плоскости  $A-B$ , построенная на основе решения (1) при  $b = 1$  и  $D/B' < 0$  [18].

Применительно к эльпасолитам  $\text{Rb}_2\text{KB}^{3+}\text{F}_6$ : I —  $Fm\bar{3}m$ , II —  $I4/m$ , III —  $P12_1/n1$ . Штриховые и сплошные линии соответствуют ФП первого и второго рода. TP — тройная точка, TSP — трикритическая точка.

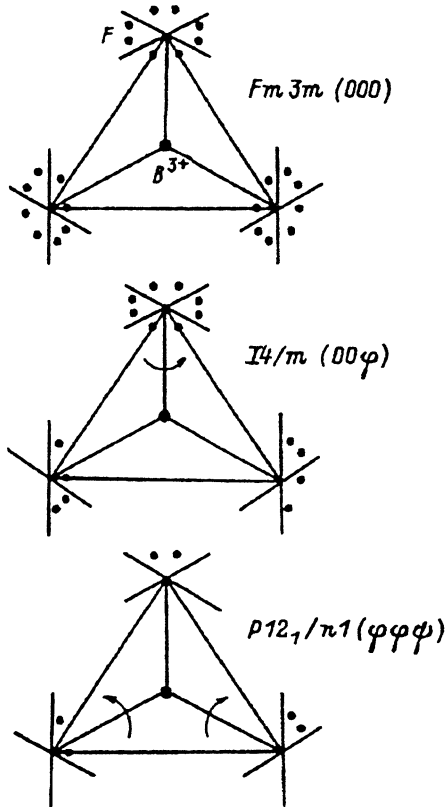


Рис. 6. Возможные позиции атомов фтора (192l) в кубической и искаженных фазах эльпасолитов.

Стрелками показаны повороты октаэдров, соответствующие искажениям структуры.

Здесь  $T^*$  — температура обращения в нуль функции  $(\Delta C_p/T)^{-2}(T)$ . Из рис. 4 видно, что в соответствии с (2) зависимость обратного квадрата избыточной теплоемкости от температуры является линейной вблизи  $T_1$  для  $\text{Rb}_2\text{KLuF}_6$ . В таблице приведены термодинамические характеристики ФП  $Fm\bar{3}m \rightarrow I4/m$  для фтористых эльпасолитов, испытывающих последовательные превращения. Величина  $N$  достаточно мала, например, по сравнению с  $\text{Cs}_2\text{RbDyF}_6$  ( $N = 0.12$ ), претерпевающим последовательные превращения  $Fm\bar{3}m \rightarrow I4/m \rightarrow C2/m \rightarrow P12_1/n1$  [15]. Значит структурное превращение в тетрагональную фазу в кристаллах  $\text{Rb}_2\text{KB}^{3+}\text{F}_6$  близко к трикритической точке, но в то же время наблюдается относительное постоянство величины  $N$  по мере приближения к тройной точке на фазовой диаграмме  $T(a_0)$ . Не отличаются при этом в значительной мере и соотношения коэффициентов (1) (см. таблицу).

	Sc [2]	In [3]	Lu
$N$	0.04	0.06	0.04
$A_T^2/B, 10^3 J \cdot m^{-3} \cdot K^{-2}$	$3.47 \pm 1.25$	$1.73 \pm 0.64$	$2.51 \pm 1.15$
$A_T^3/C, 10^7 J^2 \cdot m^{-6} \cdot K^{-3}$	$1.04 \pm 0.42$	$0.97 \pm 0.42$	$1.14 \pm 0.45$

Возможные фазовые диаграммы в координатах  $A/A' - B/B'$ , описывающие последовательные и триггерные ФП на основе (1), проанализированы в [18]. Связь между коэффициентами термодинамического потенциала имеет следующий вид:  $A/A' = 1/4(B/B')^2 b$ , где  $b = (B')^2/CA'$ . Различные варианты диаграмм, полученные при фиксированных значениях величины  $b$  и при условии  $D/B' < 0$ , отличаются положением трикритических и тройных точек на линиях фазовых переходов. Одна из диаграмм позволяет качественно описать экспериментально наблюдаемую ситуацию в ряду эльпасолитов  $Rb_2KB^{3+}F_6$  (рис. 5). Здесь сплошные и штриховые линии соответствуют ФП второго и первого рода. Поскольку ФП  $Fm\bar{3}m \rightarrow I4/m$  — ФП второго рода в исследованном ряду кристаллов, т. е. он всегда реализуется при условии  $A/A' = 0$ , то на диаграмме фазовая граница этих превращений представляет собой горизонтальную линию. Тройная точка на этой линии лежит в области  $B/B' > 0$ . Что касается трикритической точки, то наблюдавшееся постоянство величины  $N$  свидетельствует о том, что она не достигается в эльпасолитах  $Rb_2KB^{3+}F_6$  ( $B^{3+} : Sc, In, Lu$ ) и лежит за пределами тройной точки.

Превращение  $I4/m \rightarrow P12_1/n1$  — первого рода, гистерезис  $\delta T_2$  растет от кристалла к кристаллу и по мере приближения к тройной точке достигает величины, свойственной для ФП  $Fm\bar{3}m \rightarrow P12_1/n1$  (рис. 3, с). Иными словами, происходят удаление ФП от трикритической точки с ростом  $R_{B^{3+}}$  (или  $a_0$ ) и уменьшение соотношения коэффициентов  $B/B'$ . Таким образом, в окрестности тройной точки фазовые границы, соответствующие вышеназванным ФП, являются линиями превращений первого рода, а трикритическая точка ФП между тетрагональной и моноклинной фазами лежит вдали от тройной точки в области положительных значений  $B/B'$  (рис. 5).

ФП в эльпасолитах и в большинстве кристаллов других перовскитоподобных семейств обусловлены мягкими модами решеточных колебаний и являются таким образом превращениями типа смещения [18]. Изменения энтропии, связанные с поворотами октаэдров вокруг одной из осей четвертого порядка кубической фазы, являются характерной величиной (см. выше), и при последовательных превращениях суперпозиции поворотов октаэдров соответствует суммирование энтропий, соответствующих одной степени свободы октаэдра. В рассматриваемом ряду кристаллов, характеризующихся одним типом низкотемпературного искажения, обнаружено возрастание полного изменения энтропии  $\Sigma \Delta S$  по мере приближения к тройной точке. Что является причиной роста  $\Sigma \Delta S$ ? Не происходит ли изменения типа структурных превращений с увеличением  $a_0$  (или  $R_{B^{3+}}$ )? Попытаемся ответить на



эти вопросы, учитывая особенности положения в структуре эльпасолита атомов фтора.

В рамках простейшей модели упругих шаров устойчивость исходной кубической фазы в перовскитоподобных кристаллах, к которым относятся и эльпасолиты, определяется соотношением размеров отдельных атомов и параметров элементарной ячейки, или, по терминологии [18], напряженностью связей атомов в цепочках Rb-F и K-F-B<sup>3+</sup>-F-K в структуре кристаллов Rb<sub>2</sub>KB<sup>3+</sup>F<sub>6</sub>. Напряженности связей характеризуются количественно следующими величинами [19]:

$$\mu_B = (a_p - a_0)/a_p, \quad \mu_A = (a'_p - a_0)/a'_p. \quad (4)$$

Здесь  $a_p = 2(R_K + 2R_F + R_{B^{3+}})$  и  $a'_p = 2\sqrt{2}(R_{Rb} + R_F)$ . Рост напряженности связи  $\mu_B$  эквивалентен возрастанию в потенциале кристалла энергии отталкивания и приводит к усилению анизотропии движения атомов фтора и, таким образом, к понижению устойчивости исходной фазы. Возрастание  $\mu_A$  в свою очередь стабилизирует исходную фазу (снижает температуру ФП), так как препятствует повороту октаэдров. Из рис. 3, d, e видно, что для эльпасолитов Rb<sub>2</sub>KB<sup>3+</sup>F<sub>6</sub> увеличение параметра  $a_0$  за счет роста размера иона B<sup>3+</sup> очень мало изменяет  $\mu_B$ , а наблюдавшийся экспериментально рост температуры ФП из кубической фазы обусловлен уменьшением величины  $\mu_A$ , способствующим нарастанию анизотропии колебаний атомов фтора. Действительно, структурные исследования показали, что в кубической фазе наиболее предпочтительным для атомов фтора является не положение на ребре ячейки (24e), а распределение по восьми позициям (192l) [20]. В экспериментах по исследованию рамановских спектров установлено, что в кубической и искаженных в результате ФП фазах октаэдры остаются правильными [5, 20]. В связи с вышесказанным атомам фтора в различных фазах соответствуют положения, показанные на рис. 6. Подобная ситуация наблюдалась ранее в галлоидных перовскитах и послужила причиной возникновения предположения о реализации в этих кристаллах ФП типа порядок-беспорядок [21]. В то же время из обширного набора экспериментальных данных по изучению теплоемкости следует, что изменения энтропии при ФП в этих структурах очень малы, что свидетельствует в пользу превращений типа смещения [11]. Простой расчет показывает, что в случае реализации ФП  $Fm\bar{3}m \rightarrow I4/m$  и  $I4/m \rightarrow P12_1/n1$  как превращений порядок-беспорядок изменения энтропии в эльпасолитах должны составлять соответственно  $\Delta S_1/R = \ln(N_{\text{cub}}/N_{\text{tetr}}) = 0.405$  и  $\Delta S_2/R = \ln(N_{\text{tetr}}/N_{\text{mon}}) = 0.98$ , где  $N_{\text{cub}} = 48$ ,  $N_{\text{tetr}} = 32$  и  $N_{\text{mon}} = 12$  — числа возможных положений шести атомов фтора одного октаэдра соответственно в кубической тетрагональной и моноклинной фазах (рис. 6). Для превращения непосредственно между кубической и моноклинной фазами  $\Delta S_0/R = (\Delta S_1 + \Delta S_2)/R = 1.385$ . Экспериментально определенные величины  $\Delta S_1, \Delta S_2, \Delta S_0$  существенно меньше, чем для случая «чистого» упорядочения. И все-таки увеличение изменения энтропии  $\Sigma \Delta S$  в ряду Rb<sub>2</sub>KB<sup>3+</sup>F<sub>6</sub> при увеличении радиуса иона B<sup>3+</sup> является значительным. В связи с этим необходимо отметить, что наряду с анизотропией для колебаний атомов галогенов в эльпасолитах характерен также существенный ангармонизм

[22–24]. Количественно ангармонизм может быть представлен параметром, оцениваемым как квадрат отношения амплитуды колебаний ионов к среднему межатомному расстоянию [25]:  $\delta \approx \langle x^2 \rangle / a^2 \ll 1$ . Из рис. 3, b, f видно, что увеличение полного изменения энтропии от кристалла к кристаллу, соответствующего моноклинному искажению, сопровождается заметным ростом параметра ангармоничности  $\delta$  атомов фтора. Это говорит, на наш взгляд, о том, что в исследованном ряду эльпасолитов  $\text{Rb}_2\text{KB}^{3+}\text{F}_6$  ФП являются близкими к превращениям типа смещения в кристаллах с малым ионным радиусом  $R_{B^{3+}}$ . С ростом параметра ячейки  $a_0$  ангармонизм колебаний растёт, и переходы могут приближаться к превращениям типа порядок–беспорядок. Одним из доказательств последнего предположения может служить тот экспериментальный факт, что мягкие моды не были обнаружены в кубической фазе  $\text{Rb}_2\text{KHoF}_6$ , испытывающего ФП  $Fm\bar{3}m \rightarrow P12_1/n1$  [26]. На данном этапе кажется несомненно полезным исследование неупругого рассеяния нейтронов в кубической фазе эльпасолитов, претерпевающих последовательные ФП, которое будет выполнено в ближайшее время.

Рассмотрение ФП в качестве превращений типа смещения или порядок–беспорядок соответствует двум предельным моделям. Результаты изучения ряда эльпасолитов  $\text{Rb}_2\text{KB}^{3+}\text{F}_6$  свидетельствуют в пользу того, что ФП «промежуточного» типа вполне вероятны.

Выражаем признательность С.В.Мельниковой за помощь в аттестации образцов поляризационно-оптическим методом и Российскому фонду фундаментальных исследований за поддержку настоящих исследований (проект 93-02-24-25).

### Список литературы

- [1] Flerov I.N., Tressaud A., Aleksandrov K.S., Couzi M., Gorev M.V., Grannec J., Melnikova S.V., Chaminade J.-P., Misyul S.V., Voronov V.N. *Ferroelectrics* **124**, 2, 309 (1991).
- [2] Флеров И.Н., Горев М.В., Мельникова С.В., Мисюль С.В., Воронов В.Н., Александров К.С. *ФТТ* **34**, 7, 2185 (1992).
- [3] 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).
- [4] Tressaud A., Khairoun S., Chaminade J.-P., Couzi M. *Phys. Stat. Sol. (a)* **98**, 1, 417 (1986).
- [5] Couzi M., Khairoun S., Tressaud A. *Phys. Stat. Sol. (a)* **98**, 1, 423 (1986).
- [6] Воронов В.Н., Горев М.В., Мельникова С.В., Мисюль С.В., Флеров И.Н. *ФТТ* **33**, 10, 2945 (1991).
- [7] Горев М.В., Флеров И.Н., Искорнев И.М., Воронов В.Н. *ФТТ* **26**, 5, 1285 (1984).
- [8] Горев М.В., Флеров И.Н., Воронов В.Н., Мисюль С.В. *ФТТ* **35**, 4, 1022 (1993).
- [9] Флеров И.Н., Горев М.В., Воронов В.Н., Трессо А., Граннек Ж. *ФТТ* **38**, 3, 711 (1996).
- [10] Александров К.С., Мисюль С.В. *Кристаллография* **26**, 8, 1074 (1981).
- [11] Флеров И.Н., Горев М.В. *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **51**, 12, 2190 (1987).
- [12] Flerov I.N., Gorev M.V., Aleksandrov K.S. *Ferroelectrics* **106**, 1, 207 (1990).
- [13] Горев М.В., Искорнев И.М., Кот Л.А., Мисюль С.В., Флеров И.Н. *ФТТ* **27**, 6, 1723 (1985).
- [14] Флеров И.Н., Горев М.В., Усачев А.Е. *ФТТ* **36**, 1, 106 (1994).
- [15] Gorev M.V., Flerov I.N., Tressaud A., Grannec J., Rodriguez V., Couzi M. *Phys. Stat. Sol. (b)* **169**, 1, 65 (1992).

- [16] Горев М.В., Флеров И.Н., Воронов В.Н., Мисюль С.В. ФТТ **35**, 4, 1022 (1993).
- [17] Горев М.В., Флеров И.Н., Воронов В.Н., Трессо А., Граннек Ж., Шаминад Ж.-П. ФТТ **36**, 4, 1221 (1994).
- [18] Holakovsky J. Phys. Stat. Sol. (b) **56**, 2, 615 (1973); Ishibashi Y. J. Phys. Soc. Jpn. **63**, 6, 2082 (1994).
- [19] Александров К.С., Анистратов А.Т., Безносиков С.В., Федосеева Н.В. Фазовые переходы в кристаллах галоидных соединений АВХ<sub>3</sub>. Новосибирск (1981). 264 с.
- [20] Guengard H. Transitions de phases structurales dans des elpasolites fluorees These Doctour. Laboratoire de Chimie du Solide. Bordeaux (1994). 172 p.
- [21] Rousseau M., Bulou A., Ridou C., Hewat A.W. Ferroelectrics **26**, 1/4, 447 (1990).
- [22] Шевырев А.А., Мурадян Л.А., Заводник В.Е., Александров К.С., Симонов В.И. Кристаллография **25**, 3, 555 (1980).
- [23] Hatton J., Nelmes R.J. J. Phys. C: Solid State Phys. **14**, 12, 1713 (1981).
- [24] Makarova I.P., Misjul S.V., Muradyan L.A., Bovina A.F., Simonov V.I., Aleksandrov K.S. Phys. Stat. Sol. (b) **121**, 2, 481 (1984).
- [25] Вакс В.Г. Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков. М. (1973). 327 с.
- [26] Bühner W., Boni P., Flerov I.N. Neutron-Streuung (Progress Report). Labor fur Neutronenstreuung Eidg. Technische Hochschule Zurich. (1992). P. 136.