

УДК 536.424
 © 1991

ИССЛЕДОВАНИЯ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В КРИСТАЛЛАХ $ABF_6 \cdot 6H_2O$

И. Н. Флёров, М. В. Горев, С. В. Мельникова,
 М. Л. Афанасьев, К. С. Александров

Изучены двойникование, двупреломление и теплоемкость ряда силикатов и титанатов семейства $ABF_6 \cdot 6H_2O$. Обнаружены высокотемпературные фазы в ряде кристаллов. Дейтерирование мало влияет на температуры фазовых переходов.

Структурные фазовые переходы (ФП) во фтористых гексагидратах с общей формулой $ABF_6 \cdot 6H_2O$ (где $A = Mg, Mn, Fe, Co, Zn, Ni, Cd$ и $B = Ti, Si, Ge, Zr$) в настоящее время широко исследуются различными методами [1-15]. Эти соединения имеют родственные кристаллические структуры и состоят из двухвалентных ионов $[A \cdot 6H_2O]^{2+}$ и $[BF_6]^{2-}$, представляющих собой октаэдры, упакованные в ромбоэдрически искаженную структуру типа CsCl. Как правило, октаэдры $[BF_6]^{2-}$ имеют правильную форму, а водные могут быть слегка вытянуты или сжаты вдоль оси $\bar{3}$.

По симметрии исходной фазы кристаллы семейства можно разделить на две группы. Одни из них изоструктурны $NiSnCl_6 \cdot 6H_2O$ (пространственная группа $R\bar{3}, Z=1$): $CoSiF_6 \cdot 6H_2O$, $NiSiF_6 \cdot 6H_2O$, $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$, $ZnTiF_6 \cdot 6H_2O$, $MnTiF_6 \cdot 6H_2O$, $CoTiF_6 \cdot 6H_2O$ [1, 2, 6, 16].

Вторая группа кристаллов $FeSiF_6 \cdot 6H_2O$, $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$, $MnSiF_6 \cdot 6H_2O$, $MgTiF_6 \cdot 6H_2O$ характеризуется неоднозначностью определения симметрии разными исследователями. Пространственные группы $FeSiF_6 \cdot 6H_2O$ [17] и $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$ [18] определены как $R\bar{3}m$ ($Z=1$), а $MnSiF_6 \cdot 6H_2O$ [16] — $P\bar{3}m1$ ($Z=3$). Дополнительные структурные рефлекссы, не свойственные группе $R\bar{3}m$, были обнаружены в кремниевых солях железа и магния в [3]. Авторы [4, 5] предложили структурные модели, отличающиеся пространственными группами исходных фаз: $P\bar{3}$ — $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$ и $P3$ — $FeSiF_6 \cdot 6H_2O$.

Детальный анализ структуры низкотемпературной фазы выполнен для $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$ [18]. ФП при 298 К в этом кристалле происходит в моноклинную фазу (пр. гр. $P2_1/c$) и сопровождается удвоением объема элементарной ячейки ($Z=2$). Исследования низкотемпературных фаз ряда других кристаллов $ZnTiF_6 \cdot 6H_2O$ и $MnTiF_6 \cdot 6H_2O$ [1], $FeSiF_6 \cdot 6H_2O$ [3], $CoSiF_6 \cdot 6H_2O$ и $MnSiF_6 \cdot 6H_2O$ [16] выполнены на поликристаллических образцах, в частности, из-за растрескивания монокристаллов при ФП. Поэтому результатом этих работ является лишь предположение, что структура ниже температуры ФП (T_0) идентична моноклинной структуре $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$. Анализ ЭПР спектров показал, что низкотемпературная фаза $MgTiF_6 \cdot 6H_2O$, по-видимому, не принадлежит моноклинной симметрии, так как в спектре наблюдаются три линии, а не шесть, как в $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$ и $ZnTiF_6 \cdot 6H_2O$ [9, 11].

Роль фторных и водных октаэдров в ФП исследовалась в нескольких работах, в частности, методом ИК-спектроскопии на фторотитанатах мар-

ганца и цинка [13]. Было обнаружено существенное изменение при T_0 либрационных мод водной молекулы и октаэдра $[\text{TiF}_6]^{2-}$.

Недавно появились сообщения о существовании промежуточной фазы (между тригональной и моноклинной фазами) в ряде кристаллов [6, 9-11]. По результатам ЭПР исследований промежуточная фаза $\text{MgBF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($B=\text{Ti, Si, Ge}$) характеризовалась, как несообразмерная [9-11].

Калориметрические измерения выполнены для ряда кремниевых соединений в [14, 15]. Для разных кристаллов отмечено значительное отличие величин изменения энтропии при ФП.

В настоящей работе исследованы двойникование, двупреломление и теплоемкость ряда титановых и силикатных соединений в широком интервале температур вплоть до температуры разложения $T_{\text{разл}}$, а также изучено влияние дейтерирования на ФП в этих кристаллах.

Монокристаллы в форме гексагональных призм выращивались методами регулируемого снижения температуры и испарения насыщенного водного раствора в кристаллизаторе (+60 °C).

1. Оптические свойства

Наблюдения процессов двойникования, сопровождающего ФП между тригональной и моноклинной (или триклинной) фазами, проводились на кристаллах $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{D}_2\text{O}$ ($D=0$ и 90 %), $\text{CoTiF}_6 \cdot 6\text{D}_2\text{O}$ ($D=0$ и 90 %), $\text{MgSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с помощью поляризационного микроскопа МИН-8.

На двух первых кристаллах проверялось наличие предложенной в [6] последовательности ФП. Обнаружено, что оптическая анизотропия в срезе

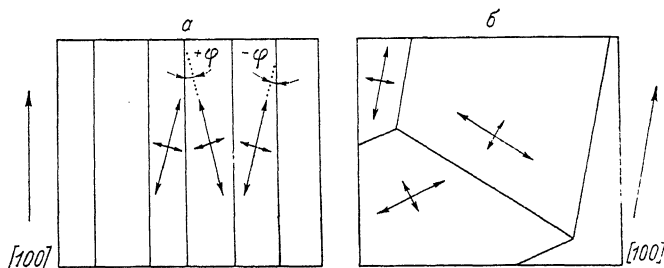


Рис. 1. Разворот оптических индикатрис в двойниках одной серии. Кристалл $\text{MgTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, срез (001) (а). Двойниковая структура в срезе (001) $\text{ZnTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (б).

(001) появляется при температурах 265 ($D=0$) и 272 К ($D=90$ %) в силикатах и при 260 ($D=0$) и 268 К ($D=90$ %) в титанатах. Эти температуры удовлетворительно совпадают со значениями $T_0=260 \div 272$ К, полученными в других экспериментах для кристаллов с различной степенью дейтерирования [14, 15]. Никаких дополнительных изменений оптических свойств вплоть до 80 К не наблюдалось. Таким образом, настоящие исследования показали, что симметрия кристаллов меняется при вышеприведенных температурах, а не при 170 К, как указывалось в [6], и последовательность ФП отсутствует.

Для получения отсутствующих до сих пор сведений о возможной симметрии фаз титаната магния проводилось сравнительное исследование его двойниковой структуры и картин двойникования титаната цинка, испытывающего ФП $R\bar{3} \rightarrow P2_1/c$ и силиката магния $R\bar{3}m \rightarrow P2_1/c$. В срезе (001) двойники $\text{MgSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MgTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ представляют собой три серии полос, расположенных под углом 120°. Положение погасания в двойниках силиката совпадает с направлением [100], т. е. параллельно одному из трех типов границ. В титанате магния тоже три типа границ, но число

погасаний шесть из-за разворота индикатрис в соседних двойниках на угол $\pm\varphi = 10^\circ$ (при $T = 293$ К) (рис. 1, а).

Двойниковая структура титаната цинка ниже $T_0 = 180$ К состоит из крупных $\sim 1 \div 2$ мм² треугольных и ромбических областей, ограниченных трещинами, образовавшимися в результате ФП (рис. 1, б). Оси оптических индикатрис расположены под углом 120° друг к другу и совпадают с [100]. $ZnTiF_6 \cdot 6H_2O$ и $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$ раздвойниваются при небольших сжи-

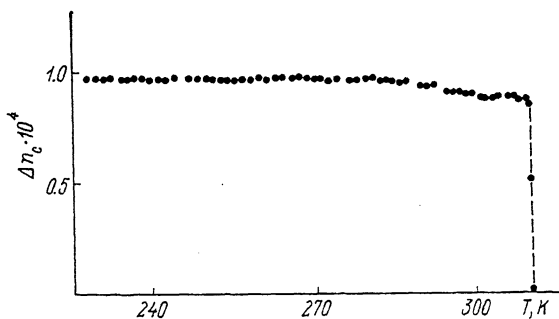


Рис. 2. Двупреломление Δn_c $MgTiF_6 \cdot 6H_2O$.

мающих напряжениях. $MgTiF_6 \cdot 6H_2O$ не удается монодоменизировать при приложении давлений вдоль [100] и [110] вплоть до разрушения образца.

В срезе (100) двойниковая структура обнаружена только в $MgTiF_6 \cdot 6H_2O$ в виде очень мелких полос, параллельных [001]. Погасание — раз-

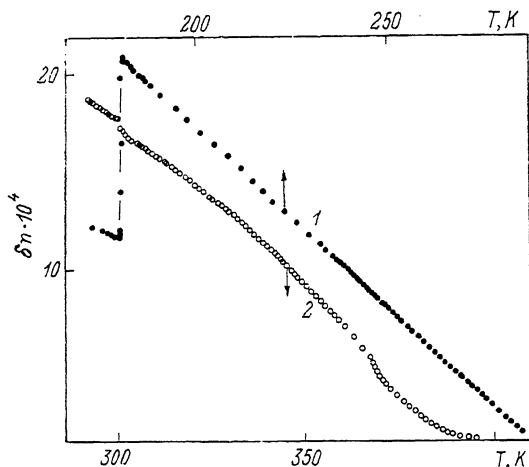


Рис. 3. Изменение двупреломления $ZnTiF_6 \cdot 6H_2O$ (1) и $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$ (2).

мытое около [001]. В магниевом силикате положение погасания повернуто относительно [001] на 3° , в цинковом титанате на $5-6^\circ$.

Поляризационно-оптические исследования, проведенные на трех кристаллах, показывают, что при T_0 происходит потеря оси третьего порядка [001] с сохранением (или появлением) вдоль [100] оси второго порядка (или нормали к плоскости). Картина двойникового в $MgTiF_6 \cdot 6H_2O$ позволяет говорить о принадлежности его низкотемпературной фазы триклинной симметрии. Этот вывод согласуется с данными ЭПР исследований [9]. Отсутствие второй оптической гармоники во всех трех кристаллах дает возможность выбрать симметрию $2/m$ для $ZnTiF_6 \cdot 6H_2O$ и $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$ и $\bar{1}$ для $MgTiF_6 \cdot 6H_2O$ в низкотемпературной фазе.

Более сложная картина двойникового в $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$ по сравнению с $ZnTiF_6 \cdot 6H_2O$, возможно, связана с потерей при ФП помимо оси $\bar{3}$ еще и

трех плоскостей m . Таким образом, можно предположить, что симметрия высокотемпературной фазы $\text{MgTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ такая же, как и в силикате — $\bar{3}m$. Шесть типов погасаний двойников наблюдалось недавно в $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\pm\varphi=6^\circ$). Это позволило авторам [19] отнести ФП к типу $\bar{3}m \rightarrow \bar{1}$, как и в исследованном нами $\text{MgTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Двупреломление титаната магния измерено на срезе (001) методами компенсатора Сенармона и Берека (рис. 2). В процессе охлаждения Δn_o появляется скачкообразно ($\Delta n_o \approx 0.9 \cdot 10^{-4}$) при $T=300$ К, почти достигая величины насыщения ($\approx 10^{-4}$). Гистерезис T_0 составил ≈ 10 К. Темпера-

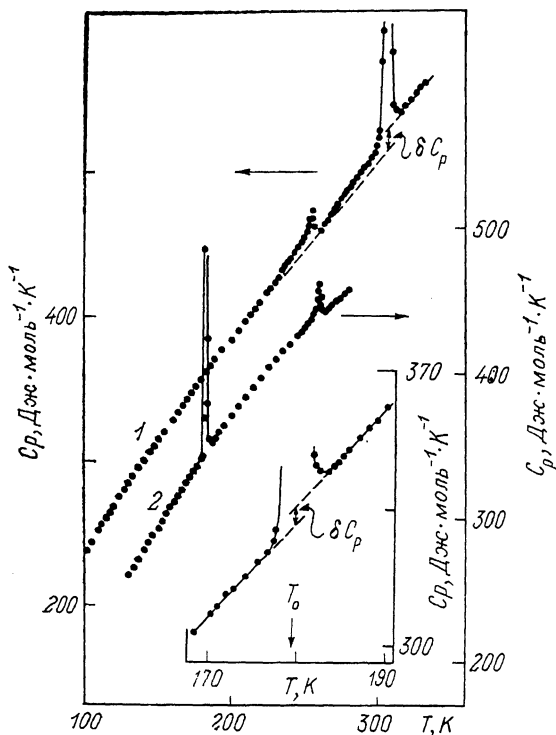


Рис. 4. Теплоемкость $\text{MgTiF}_6 \cdot 6\text{D}_2\text{O}$ ($D=90\%$) (1) и $\text{ZnTiF}_6 \cdot 6\text{D}_2\text{O}$ ($D=53\%$) (2). На вставке — теплоемкость $\text{ZnTiF}_6 \cdot 6\text{D}_2\text{O}$ вблизи T_0 . Штриховая линия — решеточная теплоемкость. δC_p — скачок решеточной теплоемкости.

турные изменения двупреломления $\text{ZnTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MgSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ были тщательно измерены в тех областях, где предполагались ФП в «промежуточную» фазу [6, 10]. Для этой цели наиболее подходящим является срез (100). Чувствительность измерений составляла $\approx 10^{-7}$. При $T=T_0$ обнаружены скачки двупреломления (рис. 3), отличающиеся по величине почти в 20 раз. Выше T_0 во всем интервале измерений двупреломление $\text{ZnTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ изменяется линейно в отличие от $\text{MgSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. В последнем выше ~ 360 К заметно изменение кривизны $\delta n(T)$, здесь же ухудшаются условия измерения из-за потери кристаллической воды с поверхности образца. В следующем разделе будет показано, что $T_{\text{разл}}$ этого кристалла ~ 350 К.

2. Теплоемкость

Измерения теплоемкости выполнены на адиабатическом калориметре (АК) и дифференциальном сканирующем микрокалориметре ДСМ-2М. Первым методом изучены кристаллы $\text{MgTiF}_6 \cdot 6\text{D}_2\text{O}$ и $\text{ZnTiF}_6 \cdot 6\text{D}_2\text{O}$ в интервале 60—325 К. Измерения с помощью ДСМ при повышенных температурах (вплоть до $T_{\text{разл}}$) проведены на этих же объектах, а в широком ин-

Термодинамические характеристики структурных фазовых переходов в кристаллах $\text{AVF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. T_0 , δT_0 — К; δS_0 , ΔS_0 — Дж/моль · К; ВТФ и НТФ — симметрии высоко- и низкотемпературных фаз; * — результаты настоящей работы, за исключением структурных данных; m — моноклинная симметрия

Кристалл	D, %	T_0	ВТФ	НТФ	δT_0	δS_0	ΔS_0	$\delta C/C_{\text{реш}}$	Литературная ссылка
$\text{ZnTiF}_6 \cdot 6\text{D}_2\text{O}$	90	180.9	$R\bar{3}$	$P2_1/c$	1.3	5.53	5.53	1	*
	53	179.7			3.0	7.79	7.79	0.7	*
	6	176.5				7.90	7.90		*
$\text{MnTiF}_6 \cdot 6\text{D}_2\text{O}$	50	255				6.80	6.80		*
	0	251	$R\bar{3}$	$P2_1/c$		6.86	6.86		[1]
$\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{D}_2\text{O}$	90	272.3	$R\bar{3}$	$P2_1/c$		6.24	6.24		*
	0	264.8	$R\bar{3}$	$P2_1/c$		5.29	5.29	1.5	[15]
$\text{CoTiF}_6 \cdot 6\text{D}_2\text{O}$	90	267.8				5.9	5.9		*
	0	259.7				6.3	6.3		*
$\text{MgSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{MgTiF}_6 \cdot 6\text{D}_2\text{O}$		299.8	$R\bar{3}m (P\bar{3})$ $R\bar{3}m$	$P2_1/c$ $\bar{1}$		2.35	3.02	3.5	[14]
	90	316			15	2.22	3.04	3	*
	55	313.5				2.17	3.19	2.5	*
$\text{MnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{D}_2\text{O}$	0	308.9			7	1.80	2.77	3.5	*
		236.2	$P\bar{3}m1$ $R\bar{3}m (P\bar{3})$	m $P2_1/c (\bar{1})$			1.61		[14]
	50	233				3.3	4.10	2.3	*
	0	225.5				3.77		[15]	

тервале температур — на $\text{CoTiF}_6 \cdot 6\text{D}_2\text{O}$, $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{D}_2\text{O}$, $\text{MnTiF}_6 \cdot 6\text{D}_2\text{O}$, $\text{MgSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{D}_2\text{O}$.

$\text{MgTiF}_6 \cdot 6\text{D}_2\text{O}$. Методом АК измерена теплоемкость трех кристаллов с различным содержанием дейтерия: $D=0, 55$ и 90% . Зависимость $C_p(T)$ одного из них, отражающая общий характер поведения, представлена на рис. 4. Для всех образцов обнаружены два пика теплоемкости, один из которых при $T_0=309-316\text{ K}$ (в зависимости от величин D) связан с известным структурным ФП [20, 21]. Замещение водорода дейтерием мало влияет на T_0 (см. таблицу) и практически не меняет положения второго пика теплоемкости при $T'=266.5 \pm 0.3\text{ K}$.

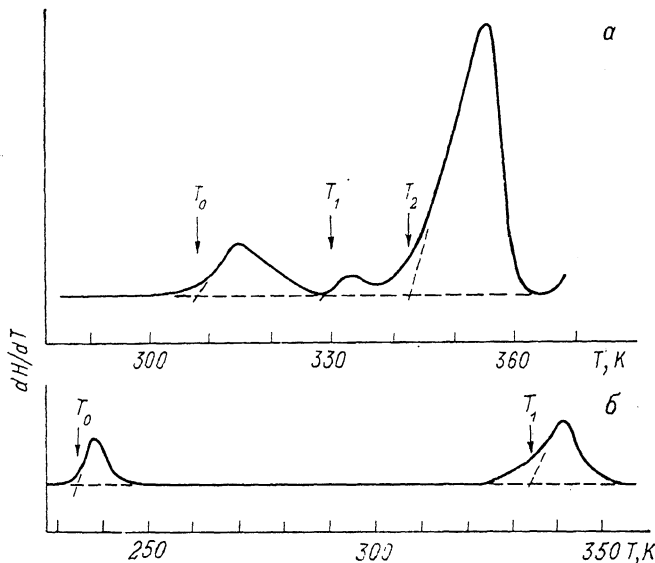


Рис. 5. Зависимость мощности теплопоглощения от температуры $\text{MgTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (а) и $\text{MnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (б).

Структурный ФП является превращением первого рода: для него характерны значительный гистерезис δT_0 и скачок энтропии δS_0 (см. таблицу). Помимо δS_0 существует изменение энтропии, связанное с процессами упорядочения в низкотемпературной фазе, о чем свидетельствует наличие избыточной теплоемкости ΔC_p в интервале $30-40\text{ K}$ ниже T_0 . Из этой таблицы видно, что величина δS_0 составляет $65-75\%$ от полного изменения энтропии ΔS_0 . Для всех исследованных образцов обнаружена характерная особенность: значения решеточной теплоемкости, полученные экстраполяцией из разных фаз, не совпадают при $T=T_0$ (рис. 4). Скачок δC_p составляет $\sim 3\%$ от решеточной теплоемкости $C_{\text{реш}}$.

Величина пика теплоемкости при T' колеблется для разных образцов в пределах $2-10\%$, а соответствующее изменение энтальпии $190-520\text{ Дж/моль}$.

Методом ДСМ кристалл изучался в интервале температур, охватывающем аномалии, наблюдавшиеся методом АК, и температуру разложения. Последняя определялась по потерям массы образцов и невозпроизводимости пика теплоемкости при T_0 . $T_{\text{разл}}$ оказалась разной для образцов из различных кристаллизаций: $340-365\text{ K}$. Для образцов с высокой $T_{\text{разл}}$ помимо аномалии, связанной с известным структурным ФП при T_0 , зарегистрированы еще два пика теплоемкости при $T_1=330$ и $T_2=343\text{ K}$ (рис. 5, а), значительно отличающиеся изменениями энтропии $\Delta S_1=0.3$ и $\Delta S_2=5.8\text{ Дж/моль} \cdot \text{K}$.

$\text{ZnTiF}_6 \cdot 6\text{D}_2\text{O}$. Методом АК исследованы образцы с $D=53$ и 90% . Термодинамические характеристики кристалла с $D=0$ определены методом ДСМ (см. таблицу). Дейтерирование не приводит к значительному сдвигу T_0 .

Для титаната цинка, как и для титаната магния, характерно наличие двух пиков на зависимости $C_p(T)$ (рис. 4). Ниже T_0 избыточная теплоемкость отсутствует, т. е. $\Delta S_0 = \Delta S_0$ (см. таблицу). ФП характеризуется скачком решеточной теплоемкости 1 % при $T = T_0$ (рис. 4). Второй пик теплоемкости при $T' = 257$ К находится вблизи T' для $\text{MgTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, и величина теплового эффекта того же порядка: $\Delta H' = 190$ Дж/моль. Вплоть до $T_{\text{разл.}} = 350$ К никаких аномалий $C_p(T)$ больше не найдено.

$\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{D}_2\text{O}$, $\text{CoTiF}_6 \cdot 6\text{D}_2\text{O}$, $\text{MnTiF}_6 \cdot 6\text{D}_2\text{O}$. Методом АК измерения теплоемкости кобальтового силиката с $D = 0\%$ выполнены в интервале 8—298 К [15]. В настоящей работе измерения проводились методом ДСМ от 120 К до $T_{\text{разл.}} = 390$ К на двух кристаллах с содержанием дейтерия $D = 0$ и 90 %. Обнаружены только аномалии теплоемкости, связанные с известным структурным ФП $R\bar{3} \rightarrow P2_1/c$. Изменения энтропии не зависят в пределах точности метода от дейтерирования (см. таблицу). Аналогичные результаты получены и для кобальтового титаната, измерения $C_p(T)$ которого впервые выполнены на образцах с $D = 0$ и 90 % до $T_{\text{разл.}} = 375$ К. Сдвиг T_0 при замещении водорода дейтерием в кобальтовых соединениях невелик: 7.5 и 8.1 К для силиката и титаната соответственно.

Для титаната марганца ($D = 50\%$), как и для других кристаллов с пространственной группой $R\bar{3}$, изменение энтропии достаточно велико и хорошо согласуется с ΔS_0 , определенным ранее для кристалла с $D = 0\%$ [1]. Других аномалий $C_p(T)$ до $T_{\text{разл.}} = 350$ К не обнаружено.

$\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{D}_2\text{O}$ ($D = 0$ и 50 %), $\text{MgSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Измерения теплоемкости методом АК всех трех кристаллов с $D = 0\%$ выполнены до 300—320 К [14, 15]. В настоящей работе проведены измерения методом ДСМ до $T_{\text{разл.}}$, которые составляют 380, 350 и 370 К соответственно для силикатов железа, магния и марганца. В первых двух кристаллах аномалий теплоемкости, кроме соответствующих структурным ФП, не обнаружено. Замещение водорода дейтерием (50 %) повышает T_0 в силикате железа на 8 К (см. таблицу). В $\text{MnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ помимо аномалии при $T = T_0$ зарегистрирован пик ΔC_p при $T_1 = 331$ К (рис. 5, б). Величина изменения энтропии $\Delta S_1 = 3$ Дж/моль·К.

3. О б с у ж д е н и е

Аномалиям ΔC_p при $T' = 257 \div 267$ К в кристаллах $\text{ZnTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MgTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ не соответствуют какие-либо изменения в оптических свойствах, спектрах ЭПР и ЯМР [20, 21]. Подобные аномалии теплоемкости при $T' \approx 264$ К обнаружены нами при подробном анализе калориметрических данных для $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MgSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [14, 15]. Более того, анализ показал, что аномалия теплоемкости ($\sim 1.2\%$) наблюдается при $T' = 252$ К в кристалле $\text{NiSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [14], который не испытывает структурных ФП.

Величины изменения энтальпии при T' в значительной мере отличаются как для разных кристаллов $\text{ABF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, так и для различных образцов одного кристалла. Аномалии существуют в разных фазах: в тригональной фазе $\text{ZnTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NiSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и в низкотемпературной фазе магниевых соединений. Причиной появления аномалий теплоемкости в области 250—275 К в кристаллах, выращиваемых из растворов и не претерпевающих при этих температурах ФП, может быть наличие небольших количеств воды или солевого раствора, локализованных в замкнутых микрополостях. Наличие таких дефектов в исследованных в настоящей работе кристаллах подтверждается наблюдениями под микроскопом. Изучение растворов соответствующих солей с помощью микроскопа показало, что плавление их происходит в той же области температур, где наблюдается аномалия теплоемкости. Оценки количества примесной воды, выполненные с использованием энтальпии плавления льда, показали, что масса свободной воды в разных образцах составляет 0.1—0.5 %.

По данным ЯМР и ЭПР исследований [6], $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{D}_2\text{O}$, $\text{CoTiF}_6 \cdot 6\text{D}_2\text{O}$ и $\text{ZnTiF}_6 \cdot 6\text{D}_2\text{O}$ переходят из ромбоэдрической ($R\bar{3}$) в моноклинную ($P2_1/c$) фазу через промежуточную. Предполагается, что последняя характеризуется сохранением симметрии и изменением формы потенциальной ямы O—H...F связи. Температуры двух последовательных ФП, согласно [6], следующие: 260 и 170 К ($\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{D}_2\text{O}$), 260 и 175 К ($\text{CoTiF}_6 \cdot 6\text{D}_2\text{O}$), 230 и 180 К ($\text{ZnTiF}_6 \cdot 6\text{D}_2\text{O}$). Эти результаты противоречат данным настоящей работы и результатам других исследований. В калориметрических и оптических экспериментах обнаружены аномалии лишь при температурах T_0 (см. разделы 1 и 2), соответствующих положению на температурной шкале структурных ФП в этих кристаллах.

В то же время обнаружены высокотемпературные ФП в кристалле $\text{MgTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при T_1 и T_2 , не являющихся особенными по данным ЭПР исследований [11]. Оптические исследования были невозможны из-за небольших размеров кристаллов с высокой $T_{\text{разл.}}$.

Изменение энтропии ΔS_0 при структурных ФП из тригональной в моноклинную (или триклинную) фазу варьируется в широких пределах как в целом по семейству, так и в рядах титанатов и силикатов (см. таблицу). В то же время для групп кристаллов, образованных по принадлежности исходной фазы к той или иной пространственной группе симметрии, величины оказываются характерными. ФП в первой группе кристаллов ($R\bar{3}$) отличаются довольно большой величиной $\Delta S_0 = (0.67-0.95)R$, которая к тому же равна скачку энтропии δS_0 (см. таблицу). Кроме того, в кристаллах этой группы не обнаружены высокотемпературные ФП.

Вторая группа составлена из кристаллов, возможные пространственные группы которых $R\bar{3}m$, $P\bar{3}m1$, $P\bar{3}$, а изменения энтропии относительно малы $\Delta S_0 = (0.19-0.38)R$. Для ФП в этих кристаллах свойственно наличие процессов упорядочения в низкотемпературной фазе $\Delta S_0 \neq \delta S_0$ (см. таблицу). Кристалл $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, симметрия высоко- и низкотемпературных фаз которого не определена до сих пор однозначно [5, 17, 19], характеризуется промежуточным значением $\Delta S_0 = 0.49R$. Дальнейшее выяснение особенностей ФП в группах кристаллов семейства $\text{ABF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ могут дать исследования, например, влияния гидростатического давления, которые будут выполнены в ближайшее время.

Авторы выражают благодарность В. С. Абакумовой за выращенные кристаллы и Э. П. Зееру за обсуждение результатов работы.

Список литературы

- [1] Chattopadhyay T., Devreux E., Peters K. et al. // J. Phys. C. 1988. V. 21. N 8. P. 1321—1334.
- [2] Ray S., Zalkin A., Templeton H. // Acta Crystallogr. 1973. V. 29B. N 12. P. 2741—2747.
- [3] Jehanno G., Varret R. // Acta Crystallogr. 1975. V. 31A. N 6. P. 857—858.
- [4] Chevrier P. G., Jehanno G. // Acta Crystallogr. 1979. V. 35A. N 6. P. 912—916.
- [5] Chevrier P. G., Jehanno G. // Acta Crystallogr. 1981. V. 37A. N 4. P. 578—584.
- [6] Bose M., Roy K., Ghoshray R. // Phys. Rev. 1987. V. 35B. N 13. P. 6619—6626.
- [7] Cheung H. M., Lichti R. L. // J. Phys. C. 1985. V. 18. N 33. P. 6157—6162.
- [8] Afanasyev M. L., Lybzikov G. F., Menshikov V. V., Zeer E. P. // Chem. Phys. Lett. 1979. V. 60. N 5. P. 279—280.
- [9] Rubins R. S., Kwee K. K. // J. Chem. Phys. 1977. V. 66. N 9. P. 3948—3952.
- [10] Знатдинов А. М., Курявый В. Г., Давидович Р. Л. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 7. С. 2152—2154.
- [11] Знатдинов А. М., Курявый В. Г., Давидович Р. Л. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 11. С. 3549—3551.
- [12] Знатдинов А. М., Курявый В. Г., Давидович Р. Л. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 1. С. 215—218.
- [13] Choudhary P., Ghosh B., Lamba O. P., Bist H. D. // J. Phys. C. 1983. V. 16. N 9. P. 1609—1613.
- [14] Weir R. D., Halstead R. E., Stawley A. K. // Faraday Discuss. Chem. Soc. 1980. N 69. P. 202—209.
- [15] Weir R. D., Halstead R. E., Stawley A. K. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1985. V. 2. N 81. P. 189—197.

- [16] Kodera E., Torii A., Osaki K., Watanabe T. // J. Phys. Soc. Jap. 1972. V. 32. N 3. P. 863.
- [17] Hamilton W. C. // Acta Crystallogr. 1962. V. 15. N 4. P. 353—360.
- [18] Suoyama S., Osaki K. // Acta Crystallogr. 1972. V. B28. N 8. P. 2626—2627.
- [19] Ерѐменко В. В., Песчанский А. В., Фомин В. И. // Кристаллография. 1989. Т. 34. № 3. С. 658—662.
- [20] Лыбзиков Г. Ф., Флѐров И. Н., Искорнев И. М. и др. // Сб. «Ядерная магнитная релаксация и динамика спиновых систем». Красноярск, ИФ СО АН СССР, 1982. С. 15—32.
- [21] Петраковская Э. А., Афанасьев М. Л., Флѐров И. Н. и др. // Сб. «Ядерный магнитный резонанс и внутренние движения в кристаллах». Красноярск, ИФ СО АН СССР, 1988. С. 105—110.

Институт физики им. Л. В. Киренского
СО АН СССР
Красноярск

Поступило в Редакцию
10 июля 1990 г.