

Структурные превращения и феноменологическое описание формирования фазовых состояний в эльпасолитах Cs_2RbDyF_6 и $Rb_2KB'F_6$ ($B' = Ho, Dy, Tb$)

© И.Н. Сафонов¹, С.В. Мисюль¹, М.С. Молокеев², М.П. Ивлиев³

¹ Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

² Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск, Россия

³ Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: isafonov@sfu-kras.ru

По данным рентгеновского эксперимента с порошковым образцом определены структуры кубической и моноклинной фаз кристалла Rb_2KHoF_6 из ряда эльпасолитов $Rb_2KB'F_6$ ($B' = Ho, Dy, Tb$), испытывающего триггерный фазовый переход. С привлечением теоретико-группового анализа полного конденсата параметров порядка определены критические и некритические смещения атомов структуры Rb_2KHoF_6 . Надежно установлено, что изменение симметрии при фазовом переходе в этом кристалле можно представить в виде

$$Fm\bar{3}m \xrightarrow[(\varphi, \varphi, \psi)]{11-9(\Gamma_4^+) \oplus 10-3(X_3^+)} P12_1/n1.$$

Проведено феноменологическое рассмотрение условий формирования фазовых состояний при фазовых переходах в эльпасолитах Cs_2RbDyF_6 и $Rb_2KB'F_6$ ($B' = Ho, Dy, Tb$). С учетом структурных данных на базе феноменологической теории установлено, что основным фактором, определяющим формирование фазовых состояний в этих и подобных кристаллах, является неустойчивость структуры эльпасолита относительно ротационных искажений двух типов. Показано, что важную роль в формировании последовательности структурных изменений в исследуемых кристаллах играет взаимодействие ротационных параметров порядка и смещений катиона из центра кубооктаэдрической полости.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки РФ Сибирскому федеральному университету на выполнение НИР в 2014 г. (задание № 3.2534.2014/К).

1. Введение

Галоидные соединения семейства эльпасолита $A_2BB'X_6$ ($A = Cs, Rb; B = Na, K, Rb; B' = Ga, Sc, In, Ho, Dy, Tb, Nd, Pr, Bi; X = F, Cl$) относятся к обширной группе кристаллов, решетку которых можно представить в виде трехмерного каркаса, образованного разновеликими октаэдрическими группами $B'X_6$ и BX_6 , которые чередуются по трем направлениям типа [001]. Соседние октаэдры $B'X_6$ и BX_6 связаны общей вершиной, катионы A расположены в межоктаэдрических (кубооктаэдрических) пустотах [1,2]. В исходной высокотемпературной фазе G_0 симметрия кристаллов кубическая (пр. гр. $O_h^5 - Fm\bar{3}m, Z = 4$). При понижении температуры в кристаллах наблюдаются сегнетоэластические фазовые переходы (ФП). Большинство исследованных переходов в таких соединениях обусловлено неустойчивостью каркаса относительно смещений атомов, которые можно трактовать как повороты октаэдров φ - и ψ -типов [1,2].

Теоретико-групповой анализ решеточных колебаний и анализ структуры эльпасолита [3–5] показывают, что параметры порядка (ПП), соответствующие либрационным колебаниям октаэдров, преобразуются по неприводимым представлениям (НП) $11-9(\Gamma_4^+)$ и $10-3(X_3^+)$ центра (точка Γ) и границы (точка X) зоны Бриллюэна группы $O_h^5 - Fm\bar{3}m$ (обозначения НП соответствуют [6,7]).

НП и ПП, индуцирующие изменения симметрии, принято называть критическими или первичными.

Совокупность ПП, критических и некритических, возникающих в ходе ФП, образует полный конденсат ПП [8]. Согласно [9], в кристаллах с исходной фазой $O_h^5 - Fm\bar{3}m$ критические искажения сопровождаются появлением вторичных (некритических) эффектов, таких как искажения октаэдрических групп, смещения атомов, расположенных в межоктаэдрических пустотах и т. п. Численные значения критических и некритических искажений и ПП определяются из экспериментальных данных.

Последовательности ФП в кристаллах Cs_2RbDyF_6 и $Rb_2KB'F_6$ ($B' = Ho, Dy, Tb$) исследовались в работах [10–14]. В [10,11] установлено, что Cs_2RbDyF_6 при понижении температуры испытывает три ФП (табл. 1). По экспериментальным данным [11,12] установлена последовательность критических искажений: $(000) \rightarrow (\varphi 00) \rightarrow (\varphi \varphi 0) \rightarrow (\varphi \varphi \psi)$ с изменением симметрии согласно табл. 1. В кристаллах $Rb_2KB'F_6$ ($B' = Ho, Dy, Tb$) [13,14] в отличие от Cs_2RbDyF_6 наблюдается только один ФП, при котором симметрия понижается сразу до моноклинной с мультипликацией кристаллической ячейки, а искажения описываются схемой $(000) \rightarrow (\varphi \varphi \psi)$ (табл. 1). Однако приведенная схема искажений получена по косвенным данным. Необходи-

Таблица 1. Основные термодинамические характеристики фазовых переходов в эльпасолитах $\text{Cs}_2\text{RbDyF}_6$ и $\text{Rb}_2\text{KB}'\text{F}_6$ ($B' = \text{Ho}, \text{Dy}, \text{Tb}$) [10–14]

Кристалл	G_i	Z	СП	T_i , К	δT_i , К	$\Delta S/R$
$\text{Cs}_2\text{RbDyF}_6$	$C_{4h}^5 - I14/m$	2	$\varphi 00$	251	0	0.20
	$C_{2h}^3 - I12/m1$	2	$\varphi\varphi 0$	205	0.10	0.47
	$C_{2h}^5 - P12_1/n1$	2	$\varphi\varphi\psi$	196	0	
Rb_2KHoF_6	$C_{2h}^5 - P12_1/n1$	2	$\varphi\varphi\psi$	400	1.27	0.65
Rb_2KDyF_6	$C_{2h}^5 - P12_1/n1$	2	$\varphi\varphi\psi$	390		0.52
Rb_2KTbF_6	$C_{2h}^5 - P12_1/n1$	2	$\varphi\varphi\psi$	412		0.67

Примечание. G_i — пространственная группа диссимметричной фазы, Z — число формульных единиц в ячейке Браве, СП — система поворотов октаэдров, T_i — температура ФП, δT_i — гистерезис температуры ФП, $\Delta S/R$ — изменение энтропии при ФП, R — газовая постоянная.

мо отметить, что кристаллохимические характеристики $\text{Cs}_2\text{RbDyF}_6$ и $\text{Rb}_2\text{KB}'\text{F}_6$ ($B' = \text{Ho}, \text{Dy}, \text{Tb}$) очень близки, но, несмотря на это, наборы диссимметричных фаз в них заметно различаются. Причина этого до конца не ясна.

Цель работы состоит в следующем: 1) определить структуры кубической и моноклинной фаз кристалла Rb_2KHoF_6 ; 2) выявить критические и некритические искажения и ИП в Rb_2KHoF_6 ; 3) выяснить условия реализации последовательностей упорядочений в $\text{Rb}_2\text{KB}'\text{F}_6$ ($B' = \text{Ho}, \text{Dy}, \text{Tb}$) и $\text{Cs}_2\text{RbDyF}_6$ на основе феноменологической теории; 4) проанализировать факторы, определяющие формирование тех или иных наборов фазовых состояний (ФС).

2. Экспериментальные результаты

Определение структур фаз кристалла Rb_2KHoF_6 проведено с помощью рентгеновского эксперимента для порошкового образца. Рентгенограммы Rb_2KHoF_6 получены с использованием температурной камеры ТТК450 Anton Paar, установленной на рентгеновский дифрактометр D8-ADVANCE ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, θ – 2θ -сканирование, линейный детектор VANTEC). В качестве хладагента применялся жидкий азот. Шаг сканирования по уг-

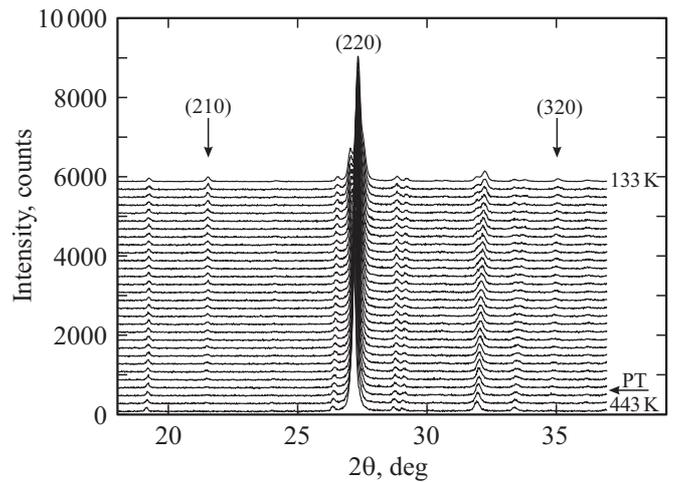


Рис. 1. Фрагменты рентгенограмм Rb_2KHoF_6 (стрелками указаны сверхструктурные рефлексы, возникающие в моноклинной фазе). Стрелкой РТ отмечена точка фазового перехода.

лу 2θ равен 0.016° , экспозиция 3 с в каждой точке. В диапазоне от 133 до 463 К получены 32 рентгенограммы с интервалом 10 К в моноклинной G_1 -фазе и с интервалом 20 К в кубической фазе G_0 .

Симметрия и параметры кристаллических ячеек Rb_2KHoF_6 в кубической и моноклинной фазах были определены ранее в работе [13]. Эти данные использовались в настоящей работе. Сверхструктурные рефлексы (рис. 1) на рентгенограммах моноклинной фазы Rb_2KHoF_6 подтвердили удвоение объема примитивной ячейки при ФП (табл. 2).

Уточнение профильных и структурных параметров проводилось с использованием комплекса программ TOPAS [15]. На первом этапе обработки экспериментальных данных реализовывалась процедура подгонки профиля и формы рентгеновских пиков. В результате такой обработки получены температурные зависимости параметров кристаллической ячейки (рис. 2) и угла моноклинности (рис. 3). В табл. 2 представлены основные параметры сбора данных и уточнения структуры только для двух температур 463 К (кубическая фаза) и 133 К

Таблица 2. Параметры сбора данных и уточнения структуры Rb_2KHoF_6 при двух температурах эксперимента

Параметр	$T = 463 \text{ K}$	$T = 133 \text{ K}$
Пространственная группа	$O_h^5 - Fm\bar{3}m$	$C_{2h}^5 - P12_1/n1$
a_i , Å	$\mathbf{a}_0, 9.3143(3)$	$1/2(\mathbf{a}_0 - \mathbf{b}_0), 6.4889(4)$
b_i , Å	$\mathbf{b}_0, 9.3143(3)$	$1/2(\mathbf{a}_0 + \mathbf{b}_0), 6.6081(4)$
c_i , Å	$\mathbf{c}_0, 9.3143(3)$	$\mathbf{c}_0, 9.2271(5)$
β , °	90	90.178(4)
Z	4	2
V , Å ³	808.07(1)	395.65(4)
Интервал углов 2θ на рентгенограмме, °	5–110	5–110
Брэгговский интегральный фактор R_B , %	2.0	0.9
Весовой профильный фактор R_{wp} , %	7.4	7.4

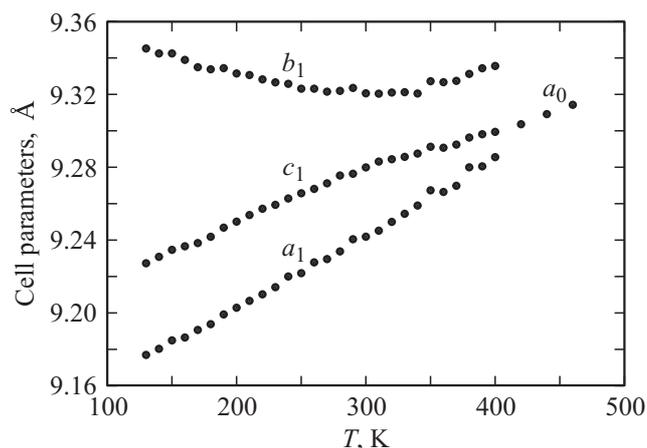


Рис. 2. Зависимость параметров ячейки кристалла Rb_2KHoF_6 a_0 (кубическая фаза) и a_1 , b_1 и c_1 (моноклинная фаза) от температуры (в моноклинной фазе параметры a_1 и b_1 увеличены в $\sqrt{2}$ раз).

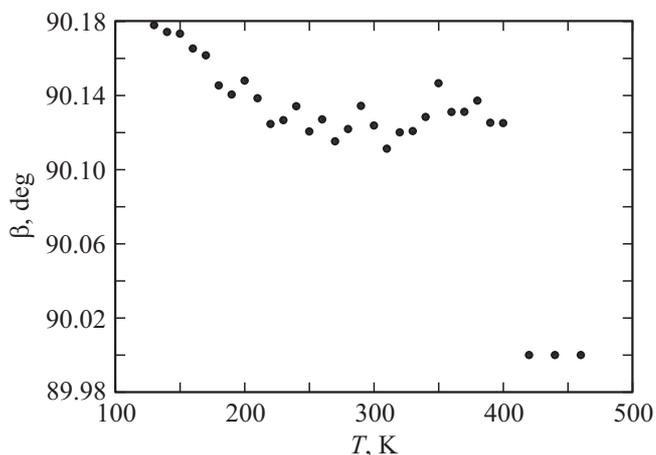


Рис. 3. Температурная зависимость угла моноклинности β ячейки кристалла Rb_2KHoF_6 .

(моноклинная фаза), наиболее удаленных от точки ФП. Именно для этих температур в дальнейшем приводятся все результаты уточнения.

На втором этапе проводилось уточнение координат и тепловых параметров атомов Rb_2KHoF_6 . При определении структуры кубической фазы учтено, что все атомы находятся в частных позициях. Поэтому в кубической фазе Rb_2KHoF_6 уточнялись только пять параметров: координата x атома F и изотропные тепловые параметры всех атомов (табл. 3).

В искаженной моноклинной фазе в качестве исходных значений координат атомов задавались координаты этих атомов в кубической фазе. После нескольких этапов уточнения факторы расходимости достигли минимума (табл. 2).

В табл. 4 приведены основные длины связей и углы октаэдрических группировок HoF_6 . На рис. 4 и 5 представлены проекции структур кубической и моноклинной фаз

кристалла Rb_2KHoF_6 . Для удобства сравнения проекции моноклинной фазы сделаны вдоль координатных осей исходной кубической фазы G_0 . Из табл. 3, 4 и рис. 4, 5 видно, что основные изменения при ФП происходят с координатами атомов F. Такие смещения в совокупности можно представить в виде поворотов жестких октаэдрических групп, например HoF_6 . Итак, согласно рис. 4 и 5, символ искажения кристалла Rb_2KHoF_6 будет $(\varphi\varphi\psi)$.

Дальнейший анализ экспериментальных данных проведем, опираясь на теоретико-групповой анализ структурных ФП в кристаллах с пространственной группой $Fm\bar{3}m$ [9] и комплекс программ ISODISPLACE [16], который позволяет разложить смещения атомов в искаженной фазе по НП группы исходной фазы $Fm\bar{3}m$ и визуализировать полученный результат.

Итак, смещения всех атомов структуры Rb_2KHoF_6 в моноклинной фазе разбились по следующим НП: Γ_1^+ ,

Таблица 3. Координаты и изотропные тепловые параметры B_{iso} атомов структуры Rb_2KHoF_6 при температурах 463 и 133 К

Атом	x	y	z	$B_{\text{iso}}, \text{Å}^2$
$T = 463 \text{ K}$				
Rb	0.25	0.25	0.25	6.0(1)
K	0	0	0.5	2.5(2)
Ho	0	0	0	3.1(1)
F	0.2344(5)	0	0	2.2(2)
$T = 133 \text{ K}$				
Rb	0	0.5259(2)	0.2535(6)	2.8(1)
K	0	0	0.5	1.2(2)
Ho	0.5	0.5	0.5	1.8(1)
F1	0.821(3)	0.264(3)	0.043(3)	1.8(2)
F2	0.219(4)	0.674(3)	0.532(3)	1.9(2)
F3	0.886(3)	0.016(3)	0.763(2)	1.2(1)

Таблица 4. Основные длины связей и углы в октаэдре HoF_6

	$T = 463 \text{ K}$	$T = 133 \text{ K}$
	Длина связи, Å	
Ho–F1	2.182(5)	2.13(2)
Ho–F2		2.17(2)
Ho–F3		2.30(2)
K–F1	2.474(5)	2.63(2)
K–F2		2.60(2)
K–F3		2.55(2)
Rb–F1	3.223(3)	2.80(2)
Rb–F2		2.82(2)
Rb–F3		2.82(2)
	Угол, °	
F1–Ho–F2	90	87.3(8)
F1–Ho–F3		88.0(8)
F2–Ho–F3		83.6(8)

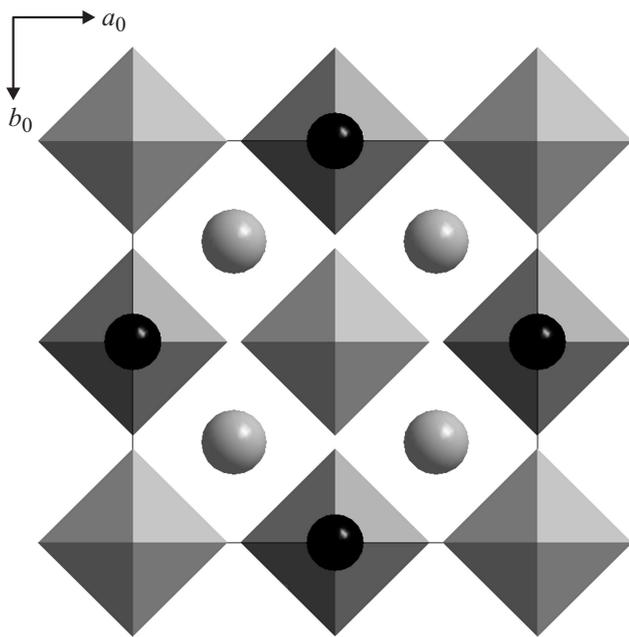


Рис. 4. Проекция вдоль оси четвертого порядка кубической ячейки Rb_2KHoF_6 при 463 К. Изображены только октаэдры HoF_6 ; октаэдры образованы шестью атомами фтора (в вершинах), в центре октаэдров — атомы Ho. Черные шары — атомы K, серые — атомы Rb.

Γ_3^+ , Γ_4^+ , Γ_5^+ , X_2^+ , X_3^+ , X_5^+ . Критическими смещениями являются φ -повороты октаэдров (представление Γ_4^+) и ψ -повороты (представление X_3^+). Эти смещения после ФП принимают наибольшие значения из всех. Все остальные смещения, преобразующиеся по НП Γ_1^+ , Γ_3^+ , Γ_5^+ , X_2^+ , X_5^+ , не определяют симметрию искаженной фазы и являются не критическими.

В искажении октаэдров HoF_6 участвуют смещения атомов F, преобразующиеся по НП Γ_3^+ , Γ_5^+ , X_2^+ , X_5^+ ,

которые не оказывают заметного влияния на форму октаэдров (табл. 3,4). Полносимметричное смещение Γ_1^+ вызывает только однородную деформацию октаэдров. Среди всех не критических смещений выделяются смещения атома Rb вдоль диагонали грани ячейки исходной фазы (НП X_5^+). В моноклинной фазе при 133 К они составляют 0.3 Å и сравнимы с критическими смещениями атомов F. Таким образом, несмотря на то что смещения Rb не критические, при температуре, далекой от температуры ФП, они становятся значительными.

Сравним смещения атомов в самой низкосимметричной моноклинной фазе кристалла $\text{Cs}_2\text{RbDyF}_6$ [12] с соответствующими смещениями в моноклинной фазе Rb_2KHoF_6 . Полные конденсаты ПП для двух кристаллов в соответствующих моноклинных фазах совпадают. В отличие от Rb в Rb_2KHoF_6 смещения Cs в $\text{Cs}_2\text{RbDyF}_6$ незначительны даже в самой низкосимметричной фазе (0.05 Å против 0.3 Å) и происходят в плоскостях с индексами [001] практически вдоль диагонали грани кубической ячейки (НП X_5^+). Отметим, что искажения октаэдрических групп HoF_6 в Rb_2KHoF_6 не так велики, как искажения DyF_6 в $\text{Cs}_2\text{RbDyF}_6$. При температуре 130 К в $\text{Cs}_2\text{RbDyF}_6$ углы поворота октаэдров DyF_6 принимают следующие значения: $\varphi \approx 8^\circ$, $\psi \approx 5^\circ$. В Rb_2KHoF_6 при температуре 133 К $\varphi \approx 12^\circ$, $\psi \approx 10^\circ$.

Таким образом, ФП в кристалле Rb_2KHoF_6 является переходом типа смещения, а изменение симметрии в искаженной фазе можно описать поворотами октаэдров HoF_6 .

3. Формирование фазовых состояний (феноменологическая теория)

Формирование ФС $(000) \rightarrow (\varphi 00) \rightarrow (\varphi \varphi 0) \rightarrow (\varphi \varphi \psi)$ (последовательность 1) для $\text{Cs}_2\text{RbDyF}_6$ и $(000) \rightarrow (\varphi \varphi \psi)$ (последовательность 2) для $\text{Rb}_2\text{KB}'\text{F}_6$ ($B' = \text{Ho}, \text{Dy}$,

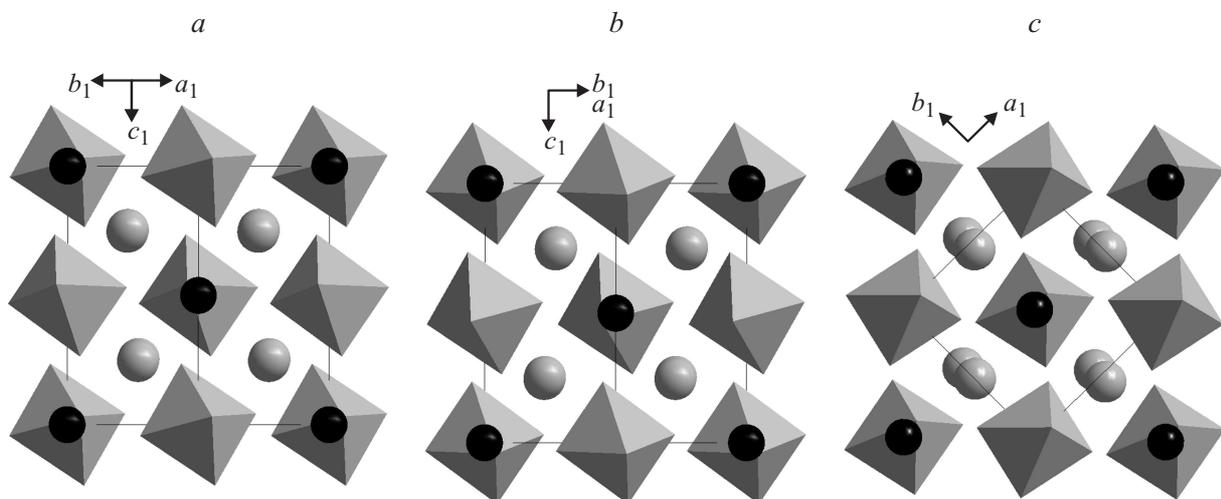


Рис. 5. Проекция вдоль осей четвертого порядка исходной фазы моноклинной ячейки Rb_2KHoF_6 при температуре 133 К. *a, b* — φ -поворот, *c* — ψ -поворот. Обозначения те же, что на рис. 4.

Тб), где, как отмечено выше, критические ПП $\varphi \in \Gamma_4^+$, $\psi \in X_3^+$, рассмотрим на основе феноменологической теории [17]. Подобным образом анализировались ротационные ФП в перовскитах [18,19], а также некоторые ФП в эльпасолитах [4].

Простейший термодинамический потенциал (ТП), на основе которого можно описать упомянутые последовательности, имеет вид

$$\Phi(\psi, \varphi) = \Phi_X + \Phi_\Gamma + \Phi_{\Gamma X},$$

где

$$\Phi_\Gamma = \alpha_{1\Gamma} G_{1\Gamma} + \alpha_{2\Gamma} G_{1\Gamma}^2 + \beta_{1\Gamma} G_{2\Gamma} + \sigma_\Gamma G_{1\Gamma} G_{2\Gamma} + \omega_\Gamma G_{3\Gamma} + \dots,$$

$$\Phi_X = \alpha_{1X} G_{1X} + \alpha_{2X} G_{1X}^2 + \beta_{1X} G_{2X} + \dots,$$

$$G_{1\Gamma} = \sum_{i=1}^3 \varphi_i^2, \quad G_{2\Gamma} = \sum_{i=1}^2 \sum_{j=2(i<j)}^3 \varphi_i^2 \varphi_j^2,$$

$$G_{3\Gamma} = \varphi_1^2 \varphi_2^2 \varphi_3^2, \quad G_{1X} = \sum_{i=1}^3 \psi_i^2, \quad G_{2X} = \sum_{i=1}^2 \sum_{j=2(i<j)}^3 \psi_i^2 \psi_j^2,$$

$$\Phi_{\Gamma X} = \mu_1 \sum_{i=1}^3 \varphi_i^2 \psi_i^2 + \mu_2 \left[(\varphi_1^2 + \varphi_2^2) \psi_3^2 + (\varphi_2^2 + \varphi_3^2) \psi_1^2 + (\varphi_1^2 + \varphi_3^2) \psi_2^2 \right].$$

Оба ПП являются критическими, т.е. по ним система теряет устойчивость, поэтому и $\alpha_{1\Gamma} \rightarrow 0$, и $\alpha_{1X} \rightarrow 0$. Поскольку при понижении температуры в последовательности 1 сначала появляется ПП φ , а затем ПП ψ , следовательно, $\alpha_{1\Gamma} < \alpha_{1X}$. В последовательности 2 оба ПП возникают одновременно, поэтому можно предположить, что $\alpha_{1\Gamma} \sim \alpha_{1X}$. Коэффициенты μ_i ($i = 1, 2$) характеризуют взаимодействие ПП φ и ψ . При ФП компоненты возникающих ПП всегда оказываются ортогональными друг другу, поэтому $\mu_2 < \mu_1$. Для определенности будем полагать $\mu_2 < 0$, $\mu_1 > 0$. Кроме того, учитывая, что упорядочения характеризуются не более чем одной компонентой ПП ψ , можно считать $\beta_{1X} > 0$.

Последовательность 1 формируется следующим образом. Поскольку $\alpha_{1\Gamma} < \alpha_{1X}$, при $\alpha_{1\Gamma} < 0$, $\alpha_{1X} > 0$ появляется ПП φ ($\psi = 0$). Диаграммы ФС, описываемых ТП Φ_Γ , хорошо известны [20]. В случае $\alpha_{2\Gamma} > 0$, $\omega_\Gamma > 0$, $\sigma_\Gamma < 0$ диаграмма имеет вид, показанный на рис. 6 в области $\alpha_{1\Gamma}^0 < \alpha_{1\Gamma} \leq 0$. Фаза $(\varphi 0 0)$ появляется при $\alpha_{1\Gamma} < 0$, $\beta_{1\Gamma} > 0$. С понижением температуры на линии $\beta_{1\Gamma} = -\sigma_\Gamma(-\alpha_{1\Gamma}/2\alpha_{2\Gamma})$ имеет место ФП первого рода в фазу $(\varphi \varphi 0)$. При дальнейшем понижении температуры коэффициент α_{1X} убывает, при $\alpha_{1X} = -2\mu_2(-\alpha_{1\Gamma}/2\alpha_{2\Gamma})$ фаза $(\varphi \varphi 0)$ теряет устойчивость относительно ПП ψ и возникает фаза $(\varphi \varphi \psi)$. Параметром, определяющим род ФП в эту фазу, является соотношение $W = 4\alpha_{2\Gamma}\alpha_{2X} - \mu_2^2$. Если $W > 0$, то такой ФП — переход второго рода. Если $W < 0$, то это переход первого рода. В рассматриваемом

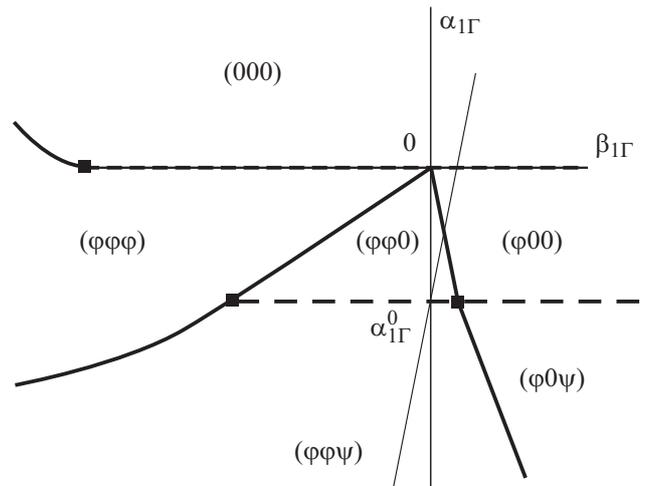


Рис. 6. Диаграмма ФС, описываемая ТП $\Phi(\psi, \varphi)$ при $\alpha_{1\Gamma} < \alpha_{1X}$, $\alpha_{2\Gamma} > 0$, $\omega_\Gamma > 0$, $\beta_{1X} > 0$, $W > 0$, где $\alpha_{1\Gamma}^0 = \alpha_{1X}\alpha_{2\Gamma}/\mu_2$. Сплошной линией (здесь и далее) обозначены линии ФП первого рода, штриховой — линии ФП второго рода, тонкой сплошной — термодинамический путь, на котором реализуется последовательность 1.

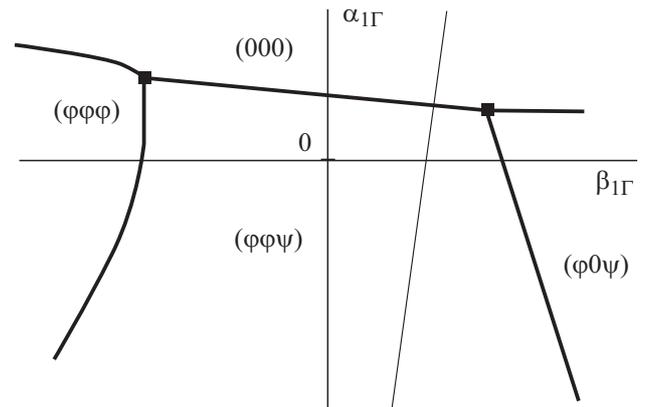


Рис. 7. Диаграмма ФС, описываемая ТП $\Phi(\psi, \varphi)$ при $\alpha_{1\Gamma} \sim \alpha_{1X}$, $\alpha_{2\Gamma} > 0$, $\omega_\Gamma > 0$, $\beta_{1X} > 0$, $W < 0$. Тонкой сплошной линией показан термодинамический путь, на котором реализуется последовательность 2.

случае $W > 0$. Диаграмма ФС, описываемая ТП $\Phi(\psi, \varphi)$, изображена на рис. 6.

Для реализации последовательности 2 необходимо, чтобы, во-первых, ФП в фазу $(\varphi \varphi \psi)$ стал переходом первого рода и, во-вторых, у фазы $(\varphi \varphi \psi)$ появилась общая граница с симметричной кубической фазой. Первое из этих требований можно удовлетворить, сделав параметр W отрицательным. В этом случае линии ФП второго рода между фазами $(\varphi \varphi 0)$ и $(\varphi \varphi \psi)$, а также $(\varphi 0 0)$ и $(\varphi 0 \psi)$ станут линиями ФП первого рода и приблизятся к границам появления ПП φ . Затем, уменьшив коэффициент α_{1X} и приблизив его к $\alpha_{1\Gamma}$, можно „вывести“ фазу $(\varphi \varphi \psi)$ на границу с симметричной фазой.

Параметр α_{1X} можно представить в виде $\alpha_{1X} = h + m\alpha_{1\Gamma}$ ($m \sim 1$), где h — значение α_{1X} при $\alpha_{1\Gamma} = 0$ ($h > 0$). Сближение коэффициентов α_{1X} и $\alpha_{1\Gamma}$ происходит за счет уменьшения величины h . Общая граница между фазой $(\varphi\varphi\psi)$ и симметричной фазой (000) возникнет при $h < (W + \alpha_{2X}\beta_{1\Gamma})^2 / [-\mu_2 8\alpha_{2X}(2\alpha_{3\Gamma} + \delta_{\Gamma})]$, $W \lesssim 0$. В этом случае диаграмма ФС будет иметь вид, изображенный на рис. 7. Фаза $(\varphi\varphi\psi)$ возникает на границе с симметричной вследствие того, что появление ПП φ приводит к потере устойчивости системы относительно ПП ψ . В результате имеет место совместная конденсация обоих ПП, приводящая к триггерному ФП.

Таким образом, переход от диаграммы ФС, изображенной на рис. 6, к диаграмме, показанной на рис. 7, можно осуществить, изменив знак параметра W с положительного на отрицательный и сблизив коэффициенты α_{1X} и $\alpha_{1\Gamma}$.

4. Обсуждение результатов

Как уже отмечалось, несмотря на близость кристаллохимических параметров рассматриваемых соединений, наборы диссимметричных фаз у них заметно различаются. Поскольку подсистемы октаэдров $B'F_6$ в этих соединениях идентичны, можно предположить, что упомянутые различия во многом обусловлены различием подсистем щелочных катионов.

Одним из факторов, играющих важную роль в формировании ротационных неустойчивостей, является степень соответствия размеров частиц кристалла структуре соединения [1,2]. В простейшем случае такую степень соответствия в кристаллах типа эльпасолита характеризуют величиной коэффициента упаковки t [1,2] (аналог фактора толерантности), $t = (r_A + r_X)\sqrt{2}/(r_B + r_{B'} + 2r_X)$, где $r_A, r_B, r_{B'}, r_X$ — радиусы ионов A, B, B', X соответственно.

Для кристаллов $Rb_2KB'F_6$ ($B' = Ho, Dy, Tb$) $t \approx 0.87$, а для Cs_2RbDyF_6 $t \approx 0.89$. При $t < 1$ связи $A-X$ растянуты, а связи $B-X$ и $B'-X$ сжаты (см. структурные характеристики для Cs_2RbDyF_6 в работе [12] и для Rb_2KHoF_6 в табл. 4). Подсистема октаэдров BX_6 и $B'X_6$ оказывается под действием сжимающих напряжений, что способствует изгибу связей $B-X-B'$ и появлению ротационного искажения. Кроме того, при $t < 1$ размеры межоктаэдрической (кубооктаэдрической) полости превышают собственные размеры катиона A , что создает благоприятные условия как для поворотов октаэдров, так и для роста величины средне-квадратичных отклонений катионов A от центра полости, т.е. увеличения степени его делокализации. При поворотах, отвечающих моде X_3^+ , в межоктаэдрической полости создается локальное поле с симметрией квадрупольного момента, которое взаимодействует с катионами A , имеющими в полости „свободное пространство“, понижая энергию этой моды и тем самым способствуя ее конденсации. Мода Γ_4^+ взаимодействует с делокализованными катионами A значительно слабее, так как создает в центре

полости поле с симметрией мультипольного момента третьего порядка. Поэтому по мере дальнейшего уменьшения t увеличение делокализации стимулирует „мягкость“ системы по X_3^+ в большей степени, чем по Γ_4^+ .

5. Заключение

Уточненные структуры моноклинных фаз кристаллов Rb_2KHoF_6 (настоящая работа) и Cs_2RbDyF_6 [12] убедительно доказывают, что критическими искажениями исходной кубической эльпасолитной структуры в этих кристаллах являются повороты октаэдрических групп. Однако для объяснения совокупности экспериментальных данных необходим учет не критических смещений атомов, которые сводятся к искажениям октаэдров и смещениям атомов Rb и Cs , расположенных между октаэдрами.

Следуя структурным данным и феноменологическому рассмотрению, эволюцию картины ФС при переходе от Cs_2RbDyF_6 к $Rb_2KB'F_6$ ($B' = Ho, Dy, Tb$) можно представить следующим образом. При $t \approx 0.89$ (Cs_2RbDyF_6) размеры межоктаэдрической полости заметно превышают собственные размеры катиона A . Вследствие этого кристалл становится неустойчивым относительно ротационных искажений. Это означает, что и $\alpha_{1\Gamma} \rightarrow 0$, и $\alpha_{1X} \rightarrow 0$, но, так как ПП φ появляется при 251 К, а ПП ψ при 196 К, имеем $\alpha_{1\Gamma} < \alpha_{1X}$. При дальнейшем уменьшении t ($t \approx 0.87$ для Rb_2KHoF_6) и $\alpha_{1\Gamma}$, и α_{1X} уменьшаются. Этот факт подтверждается большими величинами изотропных тепловых параметров B_{iso} в кубических фазах атомов Rb структуры Rb_2KHoF_6 (табл. 3) и Cs в Cs_2RbDyF_6 [12]. Однако α_{1X} убывает быстрее, чем $\alpha_{1\Gamma}$, поэтому α_{1X} приближается к $\alpha_{1\Gamma}$. Параллельно вследствие усиления косвенного взаимодействия ПП φ и ψ через смещения катионов A , которое вносит отрицательный вклад в μ_2 , этот коэффициент убывает (т.е. $|\mu_2|$ растёт), а параметр W уменьшается и становится отрицательным. Усиление косвенного взаимодействия в фазе $(\varphi\varphi\psi)$ подтверждается тем, что, согласно полученным данным, смещение Rb из центра кубооктаэдрической полости ($\sim 0.3 \text{ \AA}$) в Rb_2KHoF_6 существенно превышает смещение Cs ($\sim 0.05 \text{ \AA}$) в Cs_2RbDyF_6 . В совокупности эти изменения приводят к тому, что в $Rb_2KB'F_6$ ($B' = Ho, Dy, Tb$) температура ФП возрастает и фаза $(\varphi\varphi\psi)$ „выходит“ на границу с симметричной фазой.

Таким образом, основным фактором, определяющим формирование ФС в этих и подобных кристаллах, является несоответствие кристаллохимических параметров компонентов соединений структуре эльпасолита. Вследствие этого кристаллы оказываются потенциально неустойчивыми относительно ротационных искажений двух типов. Важную роль в формировании того или иного ротационно-искаженного ФС играют смещения катионов, расположенных в кубооктаэдрических полостях.

Список литературы

- [1] К.С. Александров, Б.В. Безносиков. Перовскитоподобные кристаллы. Наука, Новосибирск (1997). 215 с.
- [2] К.С. Александров, Б.В. Безносиков. Перовскиты. Настоящее и будущее: многообразие парафаз, фазовые превращения, возможности синтеза новых соединений. Изд-во СО РАН, Новосибирск (2004). 231 с.
- [3] С.В. Мисюль. Кристаллография **29**, 941 (1984).
- [4] К.С. Александров, С.В. Мисюль. Кристаллография **26**, 1074 (1981).
- [5] K.S. Aleksandrov, J. Bartolome. Phase Transitions **74**, 255 (2001).
- [6] О.В. Ковалёв. Неприводимые и индуцированные представления и копредставления Федоровских групп. Наука, М. (1986). 368 с.
- [7] S.C. Miller, W.F. Love. Tables of irreducible representations of the space groups and corepresentations of magnetic space groups. Pruett Press Boulder, Colorado, USA (1967). 366 p.
- [8] В.П. Сахненко, В.М. Таланов, Г.М. Чечин. ФММ **62**, 847 (1986).
- [9] K.S. Aleksandrov, S.V. Misyul, E.E. Baturinets. Ferroelectrics **354**, 60 (2007).
- [10] М.В. Горев, И.М. Искорнев, Л.А. Кот, С.В. Мисюль, И.Н. Флеров. ФТТ **27**, 1723 (1985).
- [11] K.S. Aleksandrov, S.V. Melnikova, S.V. Misjul. Phys. Status Solidi A **104**, 545 (1987).
- [12] С.В. Мисюль, М.С. Молокеев, Л.В. Осокина, И.Н. Сафонов. J. Siberian Federal University. Mathematics & Physics **5**, 4, 566 (2012).
- [13] В.Н. Воронов, М.В. Горев, С.В. Мельникова, С.В. Мисюль, И.Н. Флеров. ФТТ **33**, 2945 (1991).
- [14] М.В. Горев, И.Н. Флеров, В.Н. Воронов, С.В. Мисюль. ФТТ **35**, 1022 (1993).
- [15] Bruker AXS: TOPAS V4. General profile and structure analysis software for powder diffraction data. User's Manual. Bruker AXS, Karlsruhe, Germany (2008).
- [16] V.J. Campbell, H.T. Stokes, D.E. Tanner, D.M. Hatch. J. Appl. Cryst. **39**, 607 (2006).
- [17] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Статистическая физика. Ч. 1. Наука, М. (1973). 327 с.
- [18] М.П. Ивлиев. Кристаллография **47**, 1065 (2002).
- [19] М.П. Ивлиев, И.П. Раевский, С.И. Раевская, В.А. Шуваева, И.Н. Пирог. ФТТ **49**, 731 (2007).
- [20] Ю.М. Гуфан. Структурные фазовые переходы. Наука, М. (1982). 305 с.