

На правах рукописи

Мисюль Сергей Валентинович

**СИММЕТРИЙНЫЕ И РЕНТГЕНДИФРАКЦИОННЫЕ
ИССЛЕДОВАНИЯ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ
В ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Красноярск – 2009

Работа выполнена в Сибирском федеральном университете и
Институте физики им. Л.В.Киренского СО РАН

Научный консультант:

Академик РАН Александров К.С.

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук, профессор Марков Ю. Ф.

доктор физико-математических наук, профессор Борисов С. В.

доктор физико-математических наук, профессор Петраковский Г.А.

Ведущая организация:

Научно-исследовательский институт физики

Южного федерального университета

Защита состоится “__” _____ 2009 г. в “__” час. __ мин.

в конференц-зале Института физики им. Л. В. Киренского

на заседании Диссертационного Совета Д. 003.055.02

Института Физики им. Л. В. Киренского СО РАН

по адресу: 660036, Красноярск, Академгородок 50/38, Институт физики СО РАН

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института физики
им. Л. В. Киренского СО РАН.

Автореферат разослан “__” _____ 2009 г.

Ученый секретарь

Диссертационного Совета Д 003.055.02,

доктор физико-математических наук,

старший научный сотрудник

Втюрин А.Н.

Общая характеристика работы

Актуальность работы. Перовскиты и родственные кристаллы или перовскито-подобные соединения привлекают к себе повышенный интерес по многим причинам. Во-первых, благодаря большому многообразию физических свойств и возможности их использования в различных устройствах. Во-вторых, структуры перовскито-подобных соединений хотя и простоты, но обладают гибкостью, позволяющей в широких пределах менять набор ионов, образующих кристаллическую решётку, что даёт возможность реализовать широкий спектр разнообразных свойств. В-третьих, такие соединения являются модельными объектами для теоретических и экспериментальных исследований. И, наконец, перовскито-подобные соединения испытывают различные фазовые переходы (ФП): структурные, сегнетоэлектрические, сегнетоэластические, магнитные, ФП в сверхпроводящее состояние. Это привело к синтезу большого числа новых кристаллов, физические характеристики которых необходимо было изучать.

Более 30 лет тому назад начались комплексные исследования галоидных перовскито-подобных соединений [1, 2]. К ним относятся эльпасолиты A_2BVX_6 , криолиты A_3VX_6 , антифлюориты A_2VX_6 , принадлежащие в высосимметричной фазе G_0 к пространственной группе $O_h^5 - Fm\bar{3}m$, и широкий класс слоистых перовскито-подобных структур (СЛПС): типа AlF_4 (пр.гр. $G_0 - D_{4h}^1 - P4/mmm$) и структуры ряда Руддлесдена-Поппера (пр.гр. $G_0 - D_{4h}^{17} - I4/mmm$). Основной структурной единицей в этих кристаллах, как и в перовскитах, являются октаэдры [1, 2]. К началу наших исследований по ФП в галоидных перовскито-подобных соединениях сведения либо отсутствовали вообще, либо были разрознены и не систематизированы. Для подавляющего числа исследуемых нами перовскито-подобных соединений отсутствовали сведения даже о параметрах кристаллических ячеек исходных фаз. Поэтому прежде всего необходимы были структурные исследования и в первую очередь рентгенодифракционные эксперименты по установлению симметрии и кристаллографических характеристик исходных и искажённых фаз кристаллов.

В экспериментальных исследованиях ФП существенную роль играют симметричные методы, которые опираются на феноменологическую теорию Ландау ФП второго рода. Отличительная черта симметричных методов в том, что они выявляют общие закономерности изменений физических свойств и симметрии при ФП.

Анализируя возможные искажения исходной структуры (фаза G_0), рассматривается, как правило, один параметр порядка (ПП) и одно неприводимое представление (НП), которые описывают изменение симметрии при ФП. Такие ПП и НП называются критическими. Однако искажение структуры исходной фазы G_0 в ряде случаев невозможно описать только критическими ПП. В искажённой (диссимметричной) фазе G_i могут осуществиться смещения или упорядочения атомов, совместимые с симметрией этой фазы, и которые задаются некритическими ПП и НП. Вся совокупность ПП, критических и некритических, возникающих в ходе ФП, образует полный конденсат ПП [3].

К началу наших исследований теоретико-групповое описание ФП, включающее полный конденсат ПП, для интересующих нас кристаллов не проводилось.

Всё сказанное выше определило актуальность заявленной темы диссертационной работы, а так же её цели и задачи.

Цели и задачи работы заключались 1) в теоретико-групповом анализе ФП с определением полного конденсата ПП в кристаллах с пр.группами исходной фазы: O_h^5 ,

D_{4h}^1 , D_{4h}^{17} , 2) в построении моделей и схем наиболее вероятных последовательностей ФП в перовскитоподобных соединениях, 3) в рентгеноструктурном исследовании искажений структур при ФП в галоидных перовскитоподобных кристаллах, 4) в термодинамическом описании ФП в перовскитоподобных кристаллах.

Таким образом, надо было получить общую картину возможных изменений структур перовскитоподобных кристаллов и на её основе исследовать изменения структур конкретных кристаллов при ФП.

В основные задачи работы входило:

1. Теоретико-групповыми методами получить симметрию фаз, переходы в которые возможны из пр.групп: O_h^5 , D_{4h}^1 , D_{4h}^{17} .

2. Определить критические и некритические ПП, т. е. найти полный конденсат ПП для каждой искажённой (диссимметричной) фазы G_i .

3. Проанализировать механическое и перестановочное представления для всех правильных систем точек (ПСТ) перечисленных пр.групп и построить для ПСТ векторный и скалярные базисы.

4. На основе модели жёстких октаэдрических групп выявить либрационные колебания и построить наиболее вероятные схемы искажений структур перовскитоподобных кристаллов.

5. Рентгендифракционными методами определить симметрии и параметры ячеек искажённых фаз некоторых галоидных перовскитоподобных соединений.

6. Методами рентгеновской дифракции выявить структурные звенья, играющие ведущую роль при ФП в рассматриваемых галоидных перовскитоподобных кристаллах.

7. Используя рентгеноструктурные данные и симметричный анализ полного конденсата ПП, провести термодинамическое описание ФП в перовскитоподобных кристаллах.

Объекты и методы исследований. Объектами теоретико-группового анализа ФП являлись пр.группы O_h^5 , D_{4h}^1 , D_{4h}^{17} . Необходимо было определить все возможные группы диссимметричных фаз, обращая особо внимание на критические и некритические ПП, провести анализ механического и перестановочного представлений для всех ПСТ.

Для определения полного конденсата ПП использовался геометрический метод [4], а для построения векторных и скалярных базисов НП пр.групп – метод проекционных операторов.

Модели структур искажённых фаз, полученные ранее К. С. Александровым прямым изображением таковых, сопоставлялись с результатами теоретико-группового анализа.

В качестве объектов экспериментальных исследований были выбраны кристаллы галоидных перовскитоподобных соединений.

Прежде всего это галоидные эльпасолиты с атомарными катионами составов: хлориды $Cs_2NaB^{+3}Cl_6$ ($B^{+3}=Nd, Pr, Bi$), фториды $Rb_2KB^{+3}F_6$ ($B^{+3} = Sc, In, Lu, Ho, Dy, Tb$) и A_2BDyF_6 ($A, B = Na, K, Rb, Cs; R_A > R_B$). Согласно калориметрическим измерениям во всех этих соединениях должны происходить ФП типа смещения [5]. При этом набор и последовательность ФП у хлоридов и фторидов различен.

Другими объектами были аммонийные криолиты $(NH_4)_3B^{+3}F_6$ ($B^{+3}=Ga, Sc$), эльпасолит $(NH_4)_2KGaF_6$ и гептафторид $(NH_4)_3ZrF_7$. Большая величина изменения энтропии [6] указывала на ориентационное упорядочение аммонийных тетраэдрических и

фторных октаэдрических групп. Однако для уточнения модели структурных искажений в этих соединениях необходимы были определения симметрии искажённых фаз, а гептафториде $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$ прежде всего надо было установить наличие ФП.

Кристалл CsScF_4 – слоистое перовскитоподобное соединение (СЛПС) со структурой типа TiAlF_4 (пр. группа $G_0 - D_{4h}^1$) по соотношениям ионных радиусов должен был иметь последовательность и характеры ФП такие же, как и RbAlF_4 . Необходимо было определить последовательность и характер ФП в этом соединении.

Кристаллы СЛПС, относящиеся к семейству Руддлсдена-Поппера: Rb_2CdCl_4 – однослойное перовскитоподобное соединение со структурой типа K_2MgF_4 , $\text{Rb}_3\text{Cd}_2\text{Cl}_7$ и $\text{Rb}_4\text{Cd}_3\text{Cl}_{10}$ – двух и трёхслойные СЛПС со структурами типа $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ и $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, соответственно. Все перечисленные кристаллы в неискажённой фазе принадлежат к пространственной группе D_{4h}^{17} . Во всех перечисленных кристаллах необходимо было уточнить температуры ФП, определить симметрии искажённых фаз, определить температурное поведение кристаллографических параметров.

Перечисленные кристаллы были выращены в виде монокристаллов или получены в поликристаллическом виде сотрудниками Института физики им. Л. В. Киренского СО РАН: Б. В. Безносиковым, В. Н. Вороновым, И. Т. Коковым, М. Л. Афанасьевым. Монокристаллы $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$ получены Н. В. Лапташ – сотрудником Института химии ДВО РАН.

Основными экспериментальными методами являлись рентгендифракционные. В тесной связи с рентгендифракционными экспериментами проводились поляризационно-оптические и калориметрические исследования, в обсуждении и интерпретации результатов которых диссертант принимал участие.

Научная новизна. Все теоретические и экспериментальные результаты диссертационной работы получены впервые.

Впервые проведен исчерпывающий теоретико-групповой анализ структурных ФП в кристаллах с исходными пр. группами O_h^5 , D_{4h}^1 , D_{4h}^{17} . Определены группы симметрии диссимметричных фаз G_i , индуцированных НП перечисленных пр. групп, относящихся к точкам центра и границ соответствующих зон Бриллюэна. Для каждой из диссимметричных фаз G_i определён полный конденсат ПП.

Проанализированы механические и перестановочные представления для всех ПСТ указанных групп, в том числе для ПСТ общего положения.

На основе проведённого теоретико-группового анализа и анализа механических представлений рассмотрены полученные К.С. Александровым модели структур диссимметричных фаз перовскитоподобных соединений. Для каждой модели искажённой фазы указан вид критических ПП и НП, индуцирующих данную фазу. Тем самым показано, что практически всё многообразие диссимметричных фаз в перовскитоподобных соединениях может быть описана ротационными искажениями исходных структур. Приведены наиболее вероятные цепочки ФП.

Впервые проведены детальные исследования изменений кристаллографических характеристик при ФП обширных рядов галоидных перовскитоподобных соединений. Во всех искажённых фазах исследуемых кристаллов определены критические и некритические ПП и НП.

Установлено, что в ряду хлоридов $\text{Cs}_2\text{NaB}^{+3}\text{Cl}_6$ ($\text{B}^{+3} = \text{Nd}, \text{Pr}, \text{Bi}$) и фторидов A_2NaDyF_6 ($\text{A}^+ = \text{Cs}, \text{Rb}, \text{K}$), имеющих толеранс-фактор t от 0,915 и больше, наблюдается только один ФП в тетрагональную фазу без изменения объёма примитивной

ячейки. Среди фторидов $Rb_2KB^{+3}F_6$ в соединениях с $B^{+3} = Sc, In, Lu$ определена последовательность из двух ФП через тетрагональную в моноклинную фазу (t -фактор от 0,901 до 0,880), а в соединениях с $B^{+3} = Ho, Dy, Tb$, имеющих t -фактор меньше 0,872, происходит триггерный переход сразу в моноклинную фазу. Кристаллы $Cs_2B^+DyF_6$ ($B^+ = K, Rb$) претерпевают с понижением температуры один и три ФП соответственно. В кристалле Cs_2KDyF_6 ($t = 0,917$) ФП сопровождается изменением симметрии из кубической в тетрагональную фазу, а в Cs_2RbDyF_6 ($t=0,892$) цепочка ФП состоит из трёх переходов с моноклинной фазой в конце.

Уточнены структуры всех фаз в кристаллах $Cs_2NaPrCl_6$ и Rb_2KInF_6 . По температурным зависимостям параметров кристаллических ячеек $Cs_2NaNdCl_6$, $Cs_2NaPrCl_6$, Cs_2RbDyF_6 , Rb_2KScF_6 , Rb_2KInF_6 получены зависимости углов поворота октаэдрических групп $B^{+3}X_6$.

В кубической фазе O_h^5 кристалла $Cs_2NaNdCl_6$ установлен существенный ангармонизм в амплитудах колебаний атомов Cl, степень которого увеличивается по мере приближения к ФП. Степень ангармонизма колебаний атомов в эльпасолите $Cs_2NaNdCl_6$ выше, чем в перовскитах [5].

Исследованиями методом неупругого рассеяния нейтронов дисперсионных кривых либрационных колебаний в кубической фазе кристалла $Cs_2NaBiCl_6$ показано, что ФП в эльпасолитах с атомарными ионами из $O_h^5 \rightarrow C_{4h}^5$ вызваны конденсацией компоненты либрационного колебания Γ_4^+ . В исходной фазе обнаружено взаимодействие между либрационной и акустическими ветвями решёточных колебаний, что является следствием ангармонизма колебаний критических атомов.

Все наблюдающиеся при ФП искажения и симметрия диссимметричных фаз исследованных галоидных эльпасолитов $A_2BB^{+3}X_6$ описываются набором поворотов типа ϕ и ψ октаэдрических групп и вызываются конденсацией либрационных колебаний Γ_4^+ и X_3^+ . Помимо критических поворотов октаэдров $B^{+3}X_6$ определены не критические искажения $B^{+3}X_6$ и смещения ионов А.

Определены симметрии всех искажённых фаз аммонийных криолитов $(NH_4)_3B^{+3}F_6$ ($B^{+3} = Ga, Sc$), аммонийного эльпасолита $(NH_4)_2KGaF_6$ и гептафторида $(NH_4)_3ZrF_7$. В гептафториде $(NH_4)_3ZrF_7$ установлены температуры ФП. В кристалле $(NH_4)_3ZrF_7$ обнаружено необычное изменение трансляционной симметрии. Утверждается, что симметрия исходной фазы в гептафториде $(NH_4)_3ZrF_7$ есть O_h^5 .

Совокупность экспериментальных данных указывает на ориентационное упорядочение аммонийных тетраэдрических и фторных октаэдрических групп в перечисленных кристаллах.

Определены пр. группы и параметры ячеек Бравэ всех фаз однослойного перовскита $CsScF_4$. Сделан вывод, что ФП в кристалле $CsScF_4$ являются переходами типа смещения и связаны с последовательной конденсацией ротационных мод $18-3(M_3^+)$ и $15-3(X_3^+)$.

Впервые проведены рентгеновские исследования семейства слоистых кристаллов $RbCl/CdCl_2$: однослойного Rb_2CdCl_4 , двухслойного $Rb_3Cd_2Cl_7$ и трёхслойного $Rb_4Cd_3Cl_{10}$. Определены пр. группы и параметры ячеек Бравэ всех фаз этих кристаллов.

Показано, что изменения симметрии при ФП в семействе слоистых кристаллов $RbCl/CdCl_2$ индуцируются НП звезды K_{13} зоны Бриллюэна. Определены последовательности ФП.

По совокупности экспериментальных данных делается вывод, что ФП во всех исследуемых кристаллах СЛПС связаны с нестабильностью кристаллических структур к либрационным колебаниям (колебаниям октаэдрических групп). Таким образом, все ФП в исследуемых СЛПС можно отнести к переходам типа смещения.

Для всех исследуемых перовскитоподобных соединений получены разложения термодинамического потенциала по компонентам ПП.

Пользуясь соотношениями, связывающими смещения анионов в тетрагональной фазе эльпасолитов с температурными изменениями параметров кристаллической ячейки, определены отношения между коэффициентами разложения термодинамического потенциала для $Cs_2NaPrCl_6$, $Cs_2NaNdCl_6$, Cs_2RbDyF_6 , Rb_2KInF_6 и Rb_2KScF_6 . Для СЛПС $Rb_3Cd_2Cl_7$ и $Rb_4Cd_3Cl_{10}$ аналогичные соотношения получены из температурных зависимостей интенсивностей сверхструктурных рефлексов.

Научная и практическая значимость. Результаты и выводы диссертационной работы, полученные на основе симметричных методов, позволили осуществить целостный подход к комплексному исследованию ФП в перовскитоподобных кристаллах, что углубило и конкретизировало представления о механизмах ФП в этих соединениях.

Результаты симметричного анализа создают основу для термодинамического исследования ФП, могут быть использованы для систематики экспериментально обнаруженных и предсказания новых фаз, для анализа данных рентгеноструктурного и нейтронографического экспериментов, разработки микроскопических моделей ФП.

Экспериментальные данные по исследуемым кристаллам, обладая научной ценностью, могут служить справочным материалом для дальнейших исследований и практических применений.

Результаты исследований соискателя вошли в монографии и обзорные статьи других авторов (например, [1, 2, 5]).

Основные положения, выносимые на защиту .

1. Результаты полного теоретико-группового анализа возможных ФП в кристаллах с исходными пр. группами O_h^5 , D_{4h}^1 , D_{4h}^{17} , включающие: пр. группы диссимметричных фаз и НП, с которыми связаны соответствующие изменения симметрии; для каждой диссимметричной фазы – полный конденсат ПП.
2. Результаты анализа механического (колебательного) и перестановочного представлений для всех ПСТ в перовскитоподобных кристаллах; векторные и скалярные базисы всех НП, входящих в механическое и перестановочное представления; связь и соответствие данных проведённого анализа с моделями структур диссимметричных фаз перовскитоподобных соединений.
3. Наиболее вероятные последовательности ФП в перовскитоподобных кристаллах, связанные с малыми ротационными искажениями.
4. Данные рентгеноструктурных исследований кристаллографических характеристик при ФП обширных рядов галоидных каркасных и СЛПС: а) пр. группы и параметры кристаллических ячеек диссимметричных фаз, б) уточнённые структуры кубической фазы $Cs_2NaNdCl_6$ и всех фаз $Cs_2NaPrCl_6$ и Rb_2KInF_6 , в) ангармонический характер тепловых колебаний ионов Cl в кубической фазе кристалла $Cs_2NaNdCl_6$, г) понижение частот всей ветви между точками Γ и X в зоне Бриллюэна при приближении к температуре ФП в кубической фазе эльпасолита $Cs_2NaBiCl_6$, д) температурные зависимости параметров кристаллических ячеек галоидных эльпасолитов и

галоидных СЛПС и температурное поведение углов поворотов октаэдрических групп в этих соединениях.

5. Связь феноменологических ПП и НП в исследованных соединениях с ротационно-искажёнными моделями структур этих соединений.

6. Все наблюдающиеся при ФП искажения и симметрия диссимметричных фаз галоидных эльпасолитов с атомарными катионами $A_2BV^+X_6$ описываются набором поворотов типа Ф и Ψ октаэдрических групп. Помимо критических искажений наблюдаются некритические искажения V^+X_6 и смещения ионов А.

7. ФП в исследованных эльпасолитах с атомарными катионами являются переходами типа смещения и вызываются конденсацией либрационных колебаний Γ_4^+ и X_3^+ .

8. Последовательность и характер ФП в аммонийных криолитах и эльпасолитах указывает на ориентационное упорядочение аммонийных тетраэдрических и фторных октаэдрических групп.

10. ФП в кристалле $CsScF_4$ являются переходами типа смещения и связаны с последовательной конденсацией ротационных мод 18-3(M_3^+) и 15-3(X_3^+).

11. Изменения симметрии при ФП в семействе слоистых кристаллов $RbCl/CdCl_2$ индуцируются НП звезды K_{13} зоны Бриллюэна пр. группы D_{4h}^{17} .

12. ФП во всех исследуемых СЛПС связаны с нестабильностью кристаллических структур к либрационным колебаниям (колебаниям октаэдрических групп).

13. Разложения термодинамического потенциала по компонентам ПП для исследуемых перовскитоподобных соединений, отношения коэффициентов и сами коэффициенты термодинамического разложения для нескольких галоидных эльпасолитов и слоистых перовскитов.

Апробация работы. Основные результаты работы неоднократно докладывались на Всесоюзных, Всероссийских и Международных конференциях:

IV и V Европейских конференциях по сегнетоэлектричеству (Порторож, Югославия, 1979 г.; Малага, Испания, 1983 г.); – Японско-Советском симпозиуме по сегнетоэлектричеству (2-м – Киото, Япония, 1980 г.; 3-м – Новосибирск, 1984 г.; 4-м – Цукубо, Япония, 1988 г.); – Всесоюзных конференциях по физике сегнетоэлектриков (X – Минск, Белоруссия, 1982 г.; XI – Черновцы, Украина, 1986 г.; XII – Ростов-на-Дону, 1989 г.); – 2-ой Всесоюзной конференции по физико-химическим основам технологии сегнетоэлектриков и родственных материалов (Звенигород, 1983 г.); – 2-ой Международной конференции по физике фононов (Будапешт, Венгрия, 1985 г.); – Международных конференциях по сегнетоэлектричеству (VI-Кобэ, Япония, 1985 г.; VII Саарбрюкен, Германия, 1989 г.); – XIV Всесоюзном совещании по применению рентгеновских лучей к исследованию материалов (Кишинёв, Молдавия, 1985 г.); – VII Европейском совещании по сегнетоэлектричеству (Дижон, Франция, 1991 г.); – 1-ой Международной школе-семинаре по физике сегнетоэластиков (Ужгород, Украина, 1991 г.); – Всероссийских конференциях по физике сегнетоэлектриков (XV Ростов-на-Дону, 1999 г.; XVI – Тверь, 2002; XVIII – Санкт-Петербург, 2008 г.); – Всероссийская научно-практическая конференция “Наука на рубеже веков” (Красноярск, 2004 г., 2009 г.); – Международных симпозиумах “Порядок, беспорядок и свойства оксидов” (9-й – Ростов-на-Дону, 2006 г.; 10-й – Ростов-на-Дону, 2007 г.); – Международной конференции “Алгебра и её приложения” (Красноярск, 2007 г.); 6-м Международном семинаре по физике сегнетоэластиков (Воронеж, 2009 г.).

Результаты диссертационной работы неоднократно обсуждались на научных семинарах отдела физики кристаллов Института физики им.Л.В.Киренского СО РАН.

Личное участие автора. Автору принадлежит постановка задач по теоретико-групповым и рентгеноструктурным исследованиям, участие в постановке задач по построению моделей искажённых фаз совместно с К.С.Александровым; проведение и обработка данных рентгеноструктурных экспериментов; участие в анализе и интерпретации результатов экспериментальных исследований, полученных другими методами и другими авторами. Часть теоретико-групповых исследований полного конденсата ПП в исследуемых кристаллах проведена совместно с сотрудниками НИИ физики Южного федерального университета Е.Е.Батуринец, Г.М.Чечиным и В.П.Сахненко, расчёты по уточнению структуры $\text{Cs}_2\text{NaNdF}_6$ в ангармоническом приближении сделаны совместно с сотрудниками Института кристаллографии И.П.Макаровой и В.И.Симоновым.

Публикации. В диссертацию включены результаты, опубликованные в 36 статьях в центральных и зарубежных журналах: Физика твёрдого тела, Кристаллография, Известия РАН, Ferroelectrics, Ferroelectrics Letters, Solid State Communications, Physica Status Solidi, Japanese Journal of Applied Physics, Physical Review, Phase Transitions, Journal Physics. Общее количество публикаций по диссертационной работе – 72.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, семи глав, заключения, списка литературы, который имеет 291 наименование. Диссертация изложена на 374 страницах, включая 79 рисунков и 81 таблицу.

Содержание работы

Во введении обоснована актуальность темы, формулируются цели и задачи работы, охарактеризованы объекты и методы исследований, приведены основные результаты, отмечена их новизна, научное и практическое значение, приведены сведения об апробации работы, отмечен личный вклад соискателя.

В первой главе, носящей обзорно-методический характер, рассмотрены особенности структуры перовскитоподобных соединений, симметричные и экспериментальные методы, используемые в работе для исследования ФП в этих соединениях.

Кристаллохимический анализ, наиболее полно представленный в монографиях [1, 2] показывает, что из-за особенностей перовскитоподобных соединений их структуры чрезвычайно податливы к различным заменам ионов. Установлены пределы соотношений ионных радиусов, при которых структуры таких соединений не искажены. Показано, что на наличие и механизм структурных ФП в перовскитоподобных соединениях существенное влияние оказывают размеры и форма катионов, входящих в них.

Авторы [2], проанализировав структурные данные по СЛПС с $G_0-D_{4h}^1$, сделали выводы, что структуры, подобные типам TiAlF_4 , могут иметь только фториды в составах $\text{A}^+\text{B}^{+3}\text{F}_4^-$.

Среди СЛПС наиболее богаты представителями семейства кристаллов типа Руддлсдена–Поппера (пр. группа D_{4h}^{17}). Кристаллохимический анализ областей существования разных типов структур среди возможных соединений состава A_2BX_4 [2] показал, что структуры типа K_2MgF_4 занимают обширные поля на диаграммах $R_A - R_B$ среди фторидов и хлоридов.

Методы теоретико-группового анализа. Наиболее эффективными методами при изучении искажений структуры кристаллов при ФП являются симметричные методы. Для проведения теоретико-группового анализа структурных ФП в перовскитоподобных кристаллах с группами O_h^5 , D_{4h}^1 , D_{4h}^{17} предлагается воспользоваться “гео-

метрическим методом”, который позволяет обойти трудоёмкую процедуру минимизации термодинамического потенциала и который довольно просто можно алгоритмизировать [3, 4, 7].

Схема применения геометрического метода опирается на исследование функции плотности, представляющей разложение $\delta\rho(r)$ по базисным функциям всех НП исходной группы симметрии G_0 кристалла

$$\delta\rho(r) = \sum_{s,\lambda} c_{\lambda}^s \varphi_{\lambda}^s(\vec{r}) = \sum_s (\vec{c}^s, \vec{\Phi}^s(\vec{r})).$$

В этой формуле введено формальное скалярное произведение n_s -мерного вектора $\vec{\Phi}^s(\vec{r}) = (\varphi_1^s(\vec{r}), \varphi_2^s(\vec{r}), \dots, \varphi_{n_s}^s(\vec{r}))$, компонентами которого являются базисные функции s -го НП, и вектора $\vec{c}^s = (c_1^s, c_2^s, \dots, c_{n_s}^s)$, составленного из компонент соответствующего ПП.

Можно показать, что для ФП, индуцированного одним НП (критическим НП), будет: $M_0(g)\vec{c}^0 = \vec{c}^0$, где $M_0(g)$ – матрица критического НП Γ^0 элемента g из G_0 . Итак, вектор \vec{c}^0 (совокупность компонент критического ПП) является стационарным вектором матриц критического НП Γ^0 для всех элементов симметрии диссимметричной фазы. Затем для каждого стационарного вектора находятся множество матриц, не изменяющих его. Этим матрицам отвечают элементы симметрии исходной группы G_0 , задающие ее подгруппу G_i с элементами симметрии g . Заключительный шаг состоит в идентификации множества выделенных таким образом элементов симметрии как некоторой пр. группы G_i .

Однако, изменение кристаллической структуры при ФП не может быть описано только набором критических атомных смещений. В диссимметричных фазах могут происходить и все те атомные смещения, которые совместимы с ее симметрией. Их появление обусловлено нелинейными взаимодействиями критического и некритических ПП. Таким образом, возникновение некритических смещений является вторичным эффектом, и вблизи точки ФП второго рода некритические смещения малы по сравнению с критическими, но их определение во многих случаях является необходимым этапом анализа ФП.

Описанная выше схема может быть легко обобщена для определения всей совокупности стационарных векторов: "критического" \vec{c}^0 и некритических \vec{c}^j ($j = 1, 2, \dots, p$), т.е. полного конденсата стацвекторов диссимметричной G_i -фазы (полного конденсата ПП). Температурная зависимости некритических ПП вблизи ФП имеет вид $\vec{c}^j \sim |T - T_c|^{m_{0j}/2}$, где m_{0j} число, указывающее в какую прямую симметрическую степень критического представления Γ^0 входит некритическое НП Γ^j .

В случае структурного ФП типа смещения атому в диссимметричной фазе G_i можно приписать полярный вектор – смещение по отношению к его положению в фазе G_0 . При ФП типа упорядочения каждый атом характеризуется скалярной величиной, представляющей относительную вероятность занять определенные положения в кристалле.

Следующий этап теоретико-группового исследования содержит определение базисных функций НП, и с их помощью детальное описание структур диссимметричных фаз на основе полученного полного конденсата ПП. Для ФП типа смещения необходимо проанализировать механическое (колебательное представление). Для описания структур, возникающих в результате ФП порядок-беспорядок необходим анализ перестановочного представления. Такой анализ проводится стандартным методом проекционных операторов [7, 8]. Так как атомы в кристалле распределяются по некоторой совокупности ПСТ, симметричный анализ этих систем может быть выполнен независимо.

Рентгендифракционные методы. Из экспериментальных методик описаны рентгендифракционные, которыми определялись кристаллографические характеристики и их изменения при ФП в исследованных перовскитоподобных соединениях. Специфика задач и объектов нашего исследования наложила отпечаток на выбор дифракционных методик. Специфика задачи заключалась в том, что надо было определять малые искажения структур кристаллов. К числу же особенностей перовскитоподобных кристаллов можно отнести: 1) все исследуемые соединения в искаженных фазах двойниваются, 2) большая часть кристаллов вырастает только в поликристаллическом виде, 3) практически все перовскитоподобные соединения сегнетоэластики.

В тексте описаны как монокристалльные, так и порошковые рентгеновские методы определения симметрии, параметров кристаллических ячеек, уточнения структуры кристаллов и параметров тепловых колебаний атомов [9].

Во второй главе приведены результаты теоретико-группового анализа структурных ФП в перовскитоподобных кристаллах. Подобному анализу посвящено большое число работ. Наиболее заметная из них монография [10]. В большинстве работ по теоретико-групповому анализу рассматривались ФП, индуцированные одним критическим НП (одним критическим ПП) и не анализировались другие некритические НП и ПП, которые затягиваются в результате ФП, т. е. не рассматривался полный конденсат ПП.

В наших работах получен полный конденсат ПП всех диссимметричных фаз групп O_h^5 , D_{4h}^1 и D_{4h}^{17} .

Таблица 1. Диссимметричные фазы G_i , индуцированные критическими НП $\Gamma_0 - 10-3$ вектора k_{10} и 11-9 вектора k_{11} группы O_h^5 , и полный конденсат стационарных векторов.

V_i/V_0 – отношение объёма V_i элементарной ячейки фазы G_i к объёму V_0 элементарной ячейки фазы G_0 ; a, b, c – компоненты стационарных векторов (ПП); $\gamma = \exp(2\pi i/3)$

НП Γ_0	G_i	V_i/V_0	Номера и стационарные векторы некритических НП вектора k_{10}		Номера и стационарные векторы некритических НП вектора k_{11}		
10-3			10-7		11-1	11-3	11-5
abc	D_{2h}^2	4	abc		a	a	ab
0a \bar{a}	D_{4h}^{12}	4	abb		a		aa
aaa	T_h^2	4	aaa		a	a	
00a	D_{4h}^6	2			a		$\overline{a\gamma a}$
11-9	G_i	V_i/V_0	Номера и стационарные векторы некритических НП вектора k_{11}				
			11-7	11-1	11-3	11-5	
abc	C_i^1	1	abc	a	a	ab	
0a \bar{a}	C_{2h}^3	1	abb	a		aa	
aaa	C_{3i}^2	1	aaa	a	a		
00a	C_{4h}^5	1		a		$\overline{a\gamma a}$	

Представлены результаты двух этапов теоретико-группового анализа ФП в перовскитоподобных кристаллах. Первый этап – определение пр. групп диссимметричных фаз и полного конденсата ПП, второй этап – анализ механического и перестановочного представлений, построение векторного и скалярного базисов для всех ПСТ, имеющих в группах O_h^5 , D_{4h}^1 и D_{4h}^{17} . Анализ касается НП только Лифшицевских точек зон Бриллюэна перечисленных пр. групп. Очень большой объём не позволил привести полностью результаты. Поэтому для каждой из перечисленных групп представ-

лено только ограниченное их количество, необходимое для понимания материала последующих глав. Результаты теоретико-группового анализа оформлены в виде таблиц, удобных для пользования. Фрагменты таких таблиц приведены в таблицах 1–3. В таблицах 4–6 представлены фрагменты таблиц, в которых указан состав механических и перестановочных представлений некоторых ПСТ групп O_h^5 , D_{4h}^1 и D_{4h}^{17} .

Таблица 2. Диссимметричные фазы G_i , индуцированные критическими НП Γ_0 пр. группы D_{4h}^1 , и полный конденсат стационарных векторов

G_i , индуцированные критическими НП									Стацвекторы не критических НП			
	15-3	15-4	15-5	15-6	V_i/V_0	16-1, 8	16-2, 7	V_i/V_0	17-1	17-5	18-3	18-7
a b	D_{2h}^{13}	D_{2h}^9	D_{2h}^4	D_{2h}^1	4	D_{2h}^{25}	D_{2h}^{26}	4	a	a	a	a
a a	D_{4h}^7	D_{4h}^5	D_{4h}^3	D_{4h}^1	4	D_{4h}^{17}	D_{4h}^{18}	4	a			a
a 0	D_{2h}^5	D_{2h}^5	D_{2h}^3	D_{2h}^1	2	D_{2h}^{19}	D_{2h}^{21}	2	a	a		
C	18-3,5	18-4,6	19-1,4	19-2,3	V_i/V_0	20-1,4,6	20-2,3,5	V_i/V_0	17-1			
a	D_{4h}^5	D_{4h}^7	D_{4h}^1	D_{4h}^2	2	D_{4h}^{17}	D_{4h}^{18}	2	a			

Таблица 3. Диссимметричные фазы G_i , индуцированные критическими НП Γ_0 пр. группы D_{4h}^{17} , и полный конденсат стационарных векторов

G_i , индуцированные критическими НП						Стацвекторы не критических НП			
C	V_i/V_0	13-1	13-2	13-7	13-8	14-1	14-7	15-1	15-7
a0	2	D_{2h}^{19}	D_{2h}^{22}	D_{2h}^{18}	D_{2h}^{17}	a	a		
aa	4	D_{4h}^1	D_{4h}^3	D_{4h}^5	D_{4h}^7	a		a	
ab	4	D_{2h}^1	D_{2h}^4	D_{2h}^9	D_{2h}^1	a	a	a	a
C	V_i/V_0	13-3	13-4	13-5	13-6	14-1	14-7	15-3	15-5
a0	2	D_{2h}^{18}	D_{2h}^{17}	D_{2h}^{20}	D_{2h}^{21}	a		a	
aa	4	D_{4h}^{16}	D_{4h}^{14}	D_{4h}^{12}	D_{4h}^{10}	a			a
ab	4	D_{2h}^{10}	D_{2h}^{12}	D_{2h}^2	D_{2h}^3	a	a	a	a

Таблица 4. Кратность вхождения НП группы O_h^5 в состав механического и перестановочного представлений ПСТ

НП	4a	4b	8c	24d	24e	32f	48g	48h	48i	96j	96k
10-3	0-0	0-0	0-1	1-1	1-0	2-1	2-2	2-1	2-1	4-1	5-2
11-9	0-0	0-0	0-0	0-0	1-0	1-0	2-0	2-0	2-0	4-1	4-1

Примечания. Числа, стоящие на пересечении строк и столбцов и разделенные дефисом, указывают на вхождение НП группы O_h^5 в механическое (первое число) и перестановочное (второе число) представления для соответствующей ПСТ группы O_h^5 .

Таблица 5. Кратность вхождения НП группы D_{4h}^1 в состав механического и перестановочного представлений ПСТ

НП	1a	1b	1c	1d	2e	2f	2g	2h	4i	4j	4k	4l	4m	4n	4o
15-3	0-0	0-0	1-0	1-0	1-0	1-0	1-0	1-1	2-1	1-0	1-0	1-0	1-0	2-0	2-0
18-3	0-0	0-0	0-0	0-0	1-0	1-0	0-0	0-0	0-0	1-0	1-0	1-0	1-0	1-1	1-1
18-9	0-0	0-0	0-0	0-0	1-0	1-0	1-0	1-0	2-0	1-0	1-0	1-0	1-0	1-0	1-0

Таблица 6. Кратность вхождения НП группы D_{4h}^{17} в состав механического и перестановочного представлений ПСТ

НП	1a	1b	2c	2d	2e	4f	4g	4h	4i	4j
13-3	0-0	0-0	1-0	1-0	1-0	2-0	1-1	1-0	1-0	1-0
13-4	1-0	1-0	0-1	1-0	1-0	2-0	1-1	2-1	2-1	2-1
13-7	0-0	0-0	2-0	1-0	0-0	1-0	2-0	2-0	2-1	2-1

В третьей главе обсуждаются модели структур искажённых фаз G_i перовскитоподобных соединений, большая часть которых построена К.С.Александровым [2] с использованием прямого изображения структур искажённых фаз. При этом вводились предположения, которые использовались им ранее при рассмотрении последовательностей ФП в перовскитах [1]: 1) искажения структур описываются, в основном, смещениями ионов, участвующих в мягкой моде, 2) искажения формы октаэдров при их малых поворотах пренебрежимо малы, 3) повороты октаэдров вокруг различных осей исходной ячейки независимы.

Все построения выполнялись в тесной связи с теоретико-групповым анализом и анализом механических представлений, задача которых заключалась в том, чтобы связать модели структур с феноменологическими ПП и проверке и уточнении пространственной симметрии получающихся структур. Кроме того, при рассмотрении наиболее вероятных последовательностей ФП (искажений структур) в первую очередь необходимо было учитывать изменение компонент феноменологических ПП, а не компонент поворотов октаэдрических групп. В каркасных соединениях такие построения приводят к фазам, указанным в таблице 7.

Рассмотрены так же искажения структур $A_2BV'X_6$, $A_3V'X_6$, $A_2V'X_6$ за счёт суперпозиции либрационного и полярного $11-10(\Gamma_4^-)$ колебаний.

Таблица 7. Простейшие ротационные искажения ϕ и ψ типов в кристаллах эльпасолитах $A_2BV'X_6$, криолитах $A_3V'X_6$, антифлюоритах $A_2V'X_6$

T	S	Z	a	b	c	НП	ПП
00 ϕ	$C_{4h}^5=I4/m$	2	$1/\sqrt{2}$	$1/\sqrt{2}$	1	11-9(Γ_4^+)	(00 η)
$\phi\phi 0$	$C_{2h}^3=C2/m$	2	$1/\sqrt{2}$	1	$1/\sqrt{2}$	11-9(Γ_4^+)	($\eta \eta 0$)
$\phi\phi\phi$	$C_{3i}^2=R\bar{3}$	1	$1/\sqrt{2}$	$1/\sqrt{2}$	$1/\sqrt{2}$	11-9(Γ_4^+)	($\eta \eta \eta$)
00 ψ	$D_{4h}^6=P4/mnc$	2	$1/\sqrt{2}$	$1/\sqrt{2}$	1	10-3(X_3^+)	(00 ξ)
$\psi\psi 0$	$D_{4h}^{12}=P4_2/nm$	4	1	1	1	10-3(X_3^+)	($\xi \xi 0$)
$\psi\psi\psi$	$T_h^2=Pn\bar{3}$	4	1	1	1	10-3(X_3^+)	($\xi \xi \xi$)
$\psi 0\phi$	$C_{2h}^6=C2/c$	4	1	1	1	10-3,11-9	($\xi 0 0$) (00 η)
$\psi\psi\phi$	$C_{4h}^4=P4_2/n$	4	1	1	1	10-3,11-9	($\xi \xi 0$) (00 η)
$\phi\phi\psi$	$C_{2h}^5=P2_1/n$	2	$1/\sqrt{2}$	1	$1/\sqrt{2}$	11-9,10-3	($\eta \eta 0$) (00 ξ)

Примечания. T – символ поворота, S – пространственная группа искажённой фазы, Z – число формульных единиц в ячейке Бравэ, a, b, c – размеры ячейки в единицах a_0 , ϕ – поворот вокруг одной из осей четвёртого порядка при конденсации моды $\Gamma_4^+(11-9)$ и ψ – поворот вокруг одной из осей четвёртого порядка при конденсации моды $X_3^+(10-3)$

Для критических ротационных искажений, наиболее распространённых в эльпасолитах и связанных с конденсацией моды $11-9(\Gamma_4^+)$, определены не критические смещения ионов структуры $A_2BV'X_6$.

Многие оксиды $A_2BV'O_6$ кристаллизуются в эльпасолитной структуре и могут претерпевать ФП различной природы. Как и галоидные эльпасолиты, такие кристаллы принадлежат к пр.группе O_h^5 , даже в тех случаях, когда упорядочение В и В' ионов является лишь частичным. Упорядоченные соединения, к которым относятся кислородные эльпасолиты, претерпевают "резкие" (неразмытые) превращения, последовательность которых существенно зависит от сорта катионов [2, 11].

В работе рассмотрены структуры искажённых фаз оксидов $A_2BV'O_6$. Показано, что наиболее распространённые искажения структур таких кристаллов есть ротационные искажения ϕ и ψ типов.

На основе теоретико-группового анализа механического представления для всех ПСТ группы D_{4h}^1 показано, что в слоистых перовскитоподобных кристаллах ABX_4

критические ротационные искажения типа: $(00\Psi_z)$ связаны с колебанием $18-3(M_3^+)$, $(0\Phi 0)$ – с колебанием $18-9(M_5^+)$, $(0\Psi 0)$ – с колебанием $15-3(X_3^+)$ (табл. 8). Для каждой фазы определён так же вид феноменологического критического и некритических ПП. Показано, что последовательности ФП с понижением температуры определяются изменением числа компонент ПП.

Таблица 8. Симметрия искажённых фаз в кристаллах с D_{4h}^1 за счёт суперпозиции ротационных искажений в кристаллах типа $TlAlF_4$

№	Искажения в слоях	Ячейка				Пространственная группа	НП
		a	b	c	Z		
1	000	a_0	a_0	c_0	1	$D_{4h}^1 = P4/mmm$	
2	$00\Psi_z$	$\sqrt{2} a_0$	$\sqrt{2} a_0$	c_0	2	$D_{4h}^5 = P4/mbm$	$18-3(M_3^+)$
3	$0\Phi 0$	$2a_0$	$2a_0$	c_0	4	$D_{2h}^{21} = Cmma$	$18-9(M_5^+)$
4	$\Phi\Phi 0$	$\sqrt{2} a_0$	c_0	$\sqrt{2} a_0$	2	$D_{2h}^7 = Pmna$	$18-9(M_5^+)$
5	$\Phi_1\Phi_2 0$	$\sqrt{2} a_0$	c_0	$\sqrt{2} a_0$	2	$C_{2h}^4 - P112/n$	$18-9(M_5^+)$
6	$0\Psi 0$	$2a_0$	a_0	c_0	2	$D_{2h}^5 = Pmma$	$15-3(X_3^+)$
7	$\Psi\Psi 0$	$2a_0$	$2a_0$	c_0	4	$D_{4h}^7 = P4/nmm$	$15-3(X_3^+)$
8	$\Psi_1\Psi_2 0$	$2a_0$	$2a_0$	c_0	4	$D_{2h}^{13} = Pmnm$	$15-3(X_3^+)$
9	$0\Phi\Psi_z$	c_0	$2a_0$	$2a_0$	4	$C_{2h}^3 = A112/m$	$18-9(M_5^+), 18-3(M_3^+)$
10	$\Phi\Phi\Psi_z$	c_0	$2a_0$	$2a_0$	4	$C_{2h}^5 = P112_1/b$	$18-9(M_5^+), 18-3(M_3^+)$
11	$\Phi_1\Phi_2\Psi_z$	$\sqrt{2} a_0$	$\sqrt{2} a_0$	c_0	2	$C_i^1 = P1$	$18-9(M_5^+), 18-3(M_3^+)$
12	$\Psi 0\Psi_z$	$2a_0$	$2a_0$	c_0	4	$D_{2h}^{13} = Pmnm$	$15-3(X_3^+), 18-3(M_3^+)$
13	$\Psi_1\Psi_2\Psi_z$	$2a_0$	$2a_0$	c_0	4	$D_{2h}^{13} = Pmnm$	$15-3(X_3^+), 18-3(M_3^+)$
14	$\Phi\Psi 0$	c_0	$2a_0$	$2a_0$	4	$D_{2h}^{11} = Pbcm$	$18-9(M_5^+), 15-3(X_3^+)$

Таблица 9. Вхождение критических $15-3$, $18-3$, $18-9$ НП и некритических $17-3$, $17-5$, $17-7$, $18-3$, $18-7$, $18-9$ НП в состав механического представления звезд K_{15} , K_{17} и K_{18} для структуры типа ABX_4

Атом	Поз.	15-3	17-1	17-3	17-5	17-7	18-3	18-7	18-9
A	1d	1	-	-	-	-	-	-	-
B	1a	-	-	-	-	-	-	-	-
X_1	2f	1	-	-	-	-	1	1	1
X_2	2g	1	1	-	-	-	-	-	1

Из проведённого симметричного анализа следует, что некритических смещений в фазе с симметрией D_{4h}^5 нет. С критическими искажениями $(0\Phi 0)$, $(\Phi\Phi 0)$ и $(\Phi_1\Phi_2 0)$, которые описываются двумерным НП $18-9(M_5^+)$, так же не связаны некритические смещения.

В структуре ABX_4 некритические смещения возникают при переходе, где есть ротационные искажения вида $(0\Psi 0)$, $(\Psi\Psi 0)$ и $(\Psi_1\Psi_2 0)$, которые преобразуются по НП $15-3(X_3^+)$. Некритические смещения согласно таблицы 9 это – смещения X_1 , находящихся в положении 2f. Одно из этих некритических смещений преобразуется по НП $18-3(M_3^+)$ есть поворот типа $(00\Psi_z)$ октаэдров BX_6 вокруг оси четвёртого порядка, другое смещение преобразуется по НП $18-7(M_4^+)$ представляет искажение октаэдров BX_6 в плоскости, перпендикулярной оси четвёртого порядка. Отметим, что $15-3(X_3^+)$ входит в механическое представление на ПСТ 1d. В этой позиции находится атом А. Следовательно, вместе с поворотами октаэдров должно происходить смещение атома А вдоль оси четвёртого порядка.

В слоистых перовскитоподобных кристаллах A_2BX_4 из-за смещённых на половину пространственной диагонали слоёв октаэдров BX_6 наблюдается разнообразие либрационных мод колебаний, описывающих однотипные ротационные искажения исходной структуры. Показано, что с простейшими критическими ротационными искажениями типа $(00\Psi_z)(00\Psi_z)$ связано либрационное колебание $13-7(X_2^+)$, с $(\Phi 00)(0\Phi 0)$ – либрационное колебание $13-5(X_4^+)$, с $(\Phi 00)(0\bar{\Phi} 0)$ – колебание $13-3(X_3^+)$. Определены критические НП и ПП, задающие как простейшие ротационные искажения, так и суперпозиции ротационных искажений (табл. 10).

Последовательности искажённых фаз, если полагать что с понижением температуры нарастает число компонент ПП, имеют вид:

$$D_{4h}^{17} \xrightarrow{(\eta,0)}^{X_3^+} D_{2h}^{18} \xrightarrow{(\eta,\eta)}^{X_3^+} D_{4h}^{16} \xrightarrow{(\eta_1,\eta_2)}^{X_3^+} D_{2h}^{10}, D_{4h}^{17} \xrightarrow{(\delta,0)}^{X_4^+} D_{2h}^{20} \xrightarrow{(\delta,\delta)}^{X_4^+} D_{4h}^{12} \xrightarrow{(\delta_1,\delta_2)}^{X_4^+} D_{2h}^2,$$

$$D_{4h}^{17} \xrightarrow{(\xi,0)}^{X_2^+} D_{2h}^{18} \xrightarrow{(\xi,\xi)}^{X_2^+} D_{4h}^5 \xrightarrow{(\xi_1,\xi_2)}^{X_2^+} D_{2h}^9.$$

Таблица 10. Простые ротационные искажения в слоистых кристаллах типа K_2MgF_4 с исходной пространственной группой D_{4h}^{17}

№	Искажения в слоях		Ячейка				Симметрия искажённой фазы G_i		
	I	II	a	b	c	Z	Простр. группа	НП	ПП
1	000	000	a_0	a_0	c_0	2	$D_{4h}^{17} - I4/mmm$	–	
2	$00\Psi_z$	$00\Psi_z$	c_0	$\sqrt{2} a_0$	$\sqrt{2} a_0$	4	$D_{2h}^{18} - Cmca$	$13-7(X_2^+)$	$\xi, 0$
3	$00\Psi_z$	000	$\sqrt{2} a_0$	$\sqrt{2} a_0$	c_0	4	$D_{4h}^5 - P4/mbm$	$13-7(X_2^+)$	ξ, ξ
4	$00\Psi_{z1}$	$00\Psi_{z2}$	$\sqrt{2} a_0$	$\sqrt{2} a_0$	c_0	4	$D_{2h}^9 - Pbam$	$13-7(X_2^+)$	ξ_1, ξ_2
5	$\Phi 00$	$0\Phi 0$	$\sqrt{2} a_0$	$\sqrt{2} a_0$	c_0	4	$D_{4h}^{12} - P4_2/nmm$	$13-5(X_4^+)$	δ, δ
6	$\Phi\Phi 0$	$\Phi\Phi 0$	c_0	$\sqrt{2} a_0$	$\sqrt{2} a_0$	4	$D_{2h}^{20} - Cccm$	$13-5(X_4^+)$	$\delta, 0$
7	$\Phi_1\Phi_2 0$	$\Phi_2\Phi_1 0$	$\sqrt{2} a_0$	$\sqrt{2} a_0$	c_0	4	$D_{2h}^2 - Pnnn$	$13-5(X_4^+)$	δ_1, δ_2
8	$\Phi 00$	$0\bar{\Phi} 0$	$\sqrt{2} a_0$	$\sqrt{2} a_0$	c_0	4	$D_{4h}^{16} - P4_2/ncm$	$13-3(X_3^+)$	η, η
9	$\Phi\Phi 0$	$\bar{\Phi}\bar{\Phi} 0$	$\sqrt{2} a_0$	c_0	$\sqrt{2} a_0$	4	$D_{2h}^{18} - Cmca$	$13-3(X_3^+)$	$\eta, 0$
10	$\Phi_1\Phi_2 0$	$\bar{\Phi}_2\bar{\Phi}_1 0$	$\sqrt{2} a_0$	$\sqrt{2} a_0$	c_0	4	$D_{2h}^{10} - Pccn$	$13-3(X_3^+)$	η_1, η_2

Для искажённых фаз, получающихся суперпозицией Φ и Ψ_z , определены наиболее вероятные последовательности и феноменологические ПП:

$$D_{4h}^{17} \xrightarrow{(\eta,0)}^{X_3^+} D_{2h}^{18} \xrightarrow{(\eta,\eta)}^{X_3^+} D_{4h}^{16} \xrightarrow{(\eta,0),(\xi,0)}^{X_3^+,X_2^+} C_{2h}^5, D_{4h}^{17} \xrightarrow{(\eta,0)}^{X_3^+} D_{2h}^{18} \xrightarrow{(\eta,0),(\xi,0)}^{X_3^+,X_2^+} C_{2h}^5.$$

Есть все основания утверждать, что, рассматривая изменения симметрии в кристаллах A_2BX_4 с пространственной группой D_{4h}^{17} только за счет анализа вариантов ротационных искажений в слоях октаэдров, охватываем все примеры искажённых фаз, встречающихся в реальных кристаллах, и учитываем в неявной форме антиполярные смещения ионов А.

Полученные результаты по всем перовскитоподобным структурам сведены в таблицы, удобные при структурном анализе и при теоретическом рассмотрении термодинамических особенностей диссимметричных фаз.

Четвёртая глава содержит результаты рентгендифракционных исследований искажений структур галоидных эльпасолитов с атомарными ионами.

Для наших исследований были выбраны кристаллы составов: хлориды $Cs_2NaB^{+3}Cl_6$ ($B^{+3}=Nd, Pr, Bi$), фториды $Rb_2KB^{+3}F_6$ ($B^{+3} = Sc, In, Lu, Ho, Dy, Tb$) и A_2BDyF_6 ($A, B = Na, K, Rb, Cs; R_A > R_B$).

Данные по двойниковой структуре, температурные измерения двуупреломления и диэлектрической проницаемости $\text{Cs}_2\text{NaB}^{+3}\text{Cl}_6$ ($\text{B}^{+3}=\text{Nd, Pr, Bi}$) позволили авторам [12] установить температуры ФП и утверждать, что ФП относятся к сегнетоэластическому типу.

Фториды ряда A_2BDyF_6 ($\text{A, B} = \text{Na, K, Rb, Cs}$; $\text{R}_\text{A} > \text{R}_\text{B}$) оказались гораздо менее изученными и к началу наших исследований были определены точки ФП и даны предварительные сведения об искажениях A_2BDyF_6 .

В совокупности с исследованиями калориметрическими и оптическими методами осуществлялась программа рентгено- и нейтронографических исследований хлористых и фтористых эльпасолитов.

Симметрия и параметры кристаллических ячеек A_2BVX_6 определялись по форме и положению рентгеновских линий на дебаеграммах и положению рентгеновских отражений от ориентированных монокристаллических пластинок. Изменения трансляционной симметрии устанавливались по появлению сверхструктурных рефлексов на дебаеграммах от порошковых образцов и от монокристаллических пластинок.

Для эльпасолитов $\text{Cs}_2\text{NaNdCl}_6$, $\text{Cs}_2\text{NaPrCl}_6$, $\text{Cs}_2\text{RbDyF}_6$, Rb_2KScF_6 , Rb_2KInF_6 определены температурные зависимости параметров кристаллических ячеек (рис. 1).

Набор экспериментальных фактов в сочетании с симметричным анализом ротационных искажений позволили определить пр. группы, параметры кристаллических ячеек и модели структур всех фаз исследованных кристаллов (табл. 11).

Соединения из таблицы 11 рассмотрены с позиции толеранс-фактора. Из результатов, представленных в табл.11 следует, что при значениях t -фактора от 0,915 и больше в галоидных эльпасолитах реализуется только один ФП $Fm\bar{3}m \xrightarrow{(00\varphi)}^{11-9} I4/m$. При значениях t от 0,901 до 0,880 кристаллы притерпевают два ФП с последовательностью $Fm\bar{3}m \xrightarrow{(00\varphi)}^{11-9} I4/m \xrightarrow{(\psi\varphi\varphi)}^{11-9\oplus 10-3} P2_1/n$ или три ФП как в $\text{Cs}_2\text{RbDyF}_6$, у которого $t=0.892$ и последовательность смены симметрии $Fm\bar{3}m \xrightarrow{(00\varphi)}^{11-9} I4/m \xrightarrow{(\varphi\varphi 0)}^{11-9} I2/m \xrightarrow{(\varphi\varphi\psi)}^{11-9\oplus 10-3} P2_1/n$. При значениях t от 0,872 и меньше происходит один триггерный ФП сразу в моноклинную фазу $Fm\bar{3}m \xrightarrow{(\psi\varphi\varphi)}^{11-9\oplus 10-3} P2_1/n$. Полученные данные позволяют утверждать, что толеранс-фактор является хорошим индикатором для анализа степени устойчивости структуры эльпасолита к искажениям.

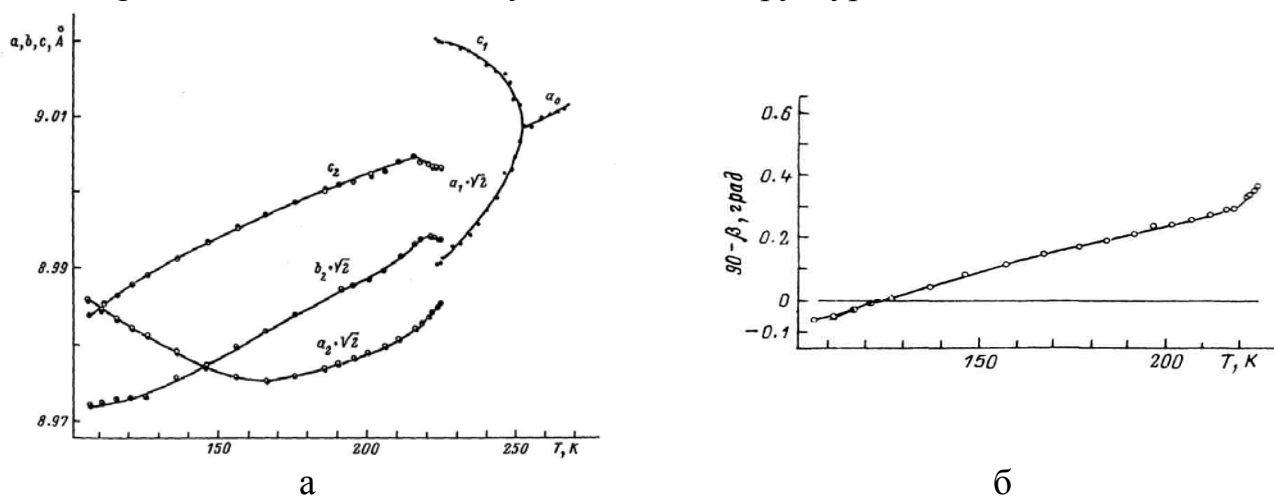


Рис. 1. а – температурное поведение параметров кристаллической ячейки Rb_2KScF_6 ;
 б – температурная зависимость отклонения угла моноклинности от 90°
 в моноклинной фазе $G_2 \text{Rb}_2\text{KScF}_6$

Таблица 11. Кристаллографические характеристики исследованных соединений $A_2B^+B^{3+}X_6$. T_3 – температура, при которой определялись параметры кристаллических ячеек, T_1 – температура ФП, t – толеранс-фактор

$A_2B^+B^{3+}X_6$	T_1 , К	T_3 , К	G_i	Z	a, Å	b, Å	c, Å	β	t
Cs ₂ NaBiCl ₆		293	Fm3m	4	10,866			90°	0.920
	100	4,2	I4/m	2	7,590	7,590	10,862	90°	
Cs ₂ NaNdCl ₆		293	Fm3m	4	10,8761			90°	0.928
	132	100	I4/m	2	7,6377	7,6377	10,8631	90°	
Cs ₂ NaPrCl ₆		293	Fm3m	4	10,9140			90°	0.926
	153	100	I4/m	2	7,6525	7,6525	10,9173	90°	
Cs ₂ NaDyF ₆		473	Fm3m	4	9,148			90°	0.989
	360		I4/m	2	6,416	6,416	9,095	90°	
Rb ₂ NaDyF ₆		293	Fm3m	4	8,909			90°	0.939
	166	123	I4/m	2	6,256	6,256	8,909	90°	
K ₂ NaDyF ₆		573	Fm3m	4	8,871			90°	0.915
	480	293	I4/m	2	6,204	6,204	8,799	90°	
Rb ₂ KDyF ₆		443	Fm3m	4	9,370			90°	0.871
	390		P2 ₁ /n	2	6,504	6,678	9,239	89,85°	
Cs ₂ KDyF ₆		293	Fm3m	4	9,4640			90°	0.917
	160	113	I4/m	2	6,6803	6,6803	9,4654	90°	
Cs ₂ RbDyF ₆		293	Fm3m	4	9,6440			90°	0.892
	251	208	I4/m	2	6,7936	6,7936	9,6513	90°	
		205	C2/m	2	6,794	6,816	9,618	89,87°	
	196	113	P2 ₁ /n	2	6,792	6,772	9,598	89,75°	
Rb ₂ KScF ₆		293	Fm3m	4	9,018			90°	0.901
	252	230	I4/m	2	6,358	6,358	9,019	90°	
		223	P2 ₁ /n	2	6,347	6,348	8,994	89,91°	
		293	Fm3m	4	9,102			90°	0.891
Rb ₂ KInF ₆		293	Fm3m	4	9,102			90°	0.891
	283	270	I4/m	2	6,424	6,424	9,106	90°	
		264	P2 ₁ /n	2	6,408	6,423	9,082	89,96°	
		473	Fm3m	4	9,237			90°	0.880
Rb ₂ KLuF ₆		473	Fm3m	4	9,237			90°	0.880
	370	358	I4/m	2	6,503	6,503	9,208	90°	
		366	P2 ₁ /n	2	6,494	6,516	9,212	89,97°	
		438	Fm3m	4	9,367			90°	0.872
Rb ₂ KHoF ₆		438	Fm3m	4	9,367			90°	0.872
	400	120	P2 ₁ /n	2	6,469	6,577	9,276	89,78°	
Rb ₂ KTbF ₆		438	Fm3m	4	9,356			90°	0.869
	412	120	P2 ₁ /n	2	6,506	6,600	9,260	89,69°	

Методом полнопрофильной обработки рентгенограмм уточнены структуры всех фаз кристаллов Cs₂NaPrCl₆ и Rb₂KInF₆. Рентгенограммы Cs₂NaPrCl₆ получены с использованием низкотемпературной приставки УРНТ-180, установленной на рентгеновский дифрактометр ДРОН-2.0 (Cu K α – излучение, графитовый монохроматор). Рентгенограммы Rb₂KInF₆ получены с использованием температурной камеры ТТК450 Anton Paar, установленной на рентгеновский дифрактометр D8-ADVANCE (Cu-K α – излучение, θ -2 θ сканирование, линейный детектор VANTEC). В качестве хладагента применялся жидкий азот.

Результаты уточнения структур приведены в таблице 12 для Cs₂NaPrCl₆ и таблице 13 для Rb₂KInF₆. Согласно данным (табл. 12 и 13) в тетрагональной фазе октаэры PrCl₆ и InF₆ искажаются незначительно. Основные изменения в структурах этих фаз – повороты типа ϕ октаэрических групп вокруг осей четвёртого порядка. Величина угла поворота для октаэдра PrCl₆ при T = 115K, равна 6,3°, а для InF₆ – 8° при

$T = 270\text{K}$. Октаэдры всех слоев, расположенных перпендикулярно оси $(001)_0$, разворачиваются одинаковым образом (рис.2), что не приводит к изменению трансляционной симметрии.

Таблица 12. Координаты и изотропные тепловые параметры ионов кристалла $\text{Cs}_2\text{NaPrCl}_6$ кубической и тетрагональной фаз

Атом	Позиция	x/a	y/a	z/a	$B_{\text{iso}}(\text{\AA}^2)$
$T=293\text{K}, \text{Fm}\bar{3}\text{m}, Z=4, a=10.914(1)\text{\AA}, R_{\text{B}}=0.044, R_{\text{p}}=0.079$					
Cs	8c	0.25	0.25	0.25	2.0(0.5)
Na	4b	0.5	0.5	0.5	1.0(1.0)
Pr	4a	0	0	0	1.2(0.5)
Cl	24e	0.246(3)	0	0	2.2(1.0)
$T=115\text{K}, \text{I} 114/\text{m}, Z=2, a=b=7.658(1)\text{\AA}, c=10.908(1)\text{\AA}, R_{\text{B}}=0.0807, R_{\text{p}}=0.101$					
Cs	4d	0.5	0	0.25	1.6(1.8)
Na	2b	0	0	0.5	1.1(1.6)
Pr	2a	0	0	0	1.0(0.5)
Cl ₁	4e	0	0	0.247(3)	2.1(1.0)
Cl ₂	8h	0.273(3)	0.219(2)	0	1.6(1.5)

Таблица 13. Координаты, изотропные тепловые параметры (B_{iso}), анизотропные тепловые параметры (U_{ij}) атомов структур Rb_2KInF_6 при температурах 298 К, 270 К, 143 К

Атом	Позиция	x/a	y/b	z/c	$B_{\text{iso}}, \text{\AA}^2$
$T=298\text{K}, \text{Fm}\bar{3}\text{m}, Z=4, a=9.09156(1)\text{\AA}, R_{\text{B}}=0.595, R_{\text{p}}=0.113$					
Rb	8c	0.25	0.25	0.25	3.49(4)
K	4b	0.5	0.5	0.5	2.49(8)
In	4a	0	0	0	2.08(2)
F	24e	0.2242(4)	0	0	7.8(2) $U_{11}=0.0031(7)$ $U_{22}=U_{33}=0.0354(7)$
$T=270\text{K}, \text{I} 114/\text{m}, Z=2, a=b=6.42098(1)\text{\AA}, c=9.10056(3)\text{\AA}, R_{\text{B}}=0.503, R_{\text{p}}=0.106$					
Rb	4d	0	0.5	0.25	3.58(4)
K	2b	0	0	0.5	2.33(9)
In	2a	0.5	0.5	0.5	2.00(4)
F ₁	4e	0.307(2)	0.761(1)	0.5	3.5(3)
F ₂	8h	0	0	0.214(2) 0.224*	20(1) $U_{11}=U_{22}=0.098(7)$ $U_{33}=0.04(4)$
$T=143\text{K}, \text{P}12_1/\text{n}1, Z=2, a=6.3958(2)\text{\AA}, b=6.4164(2)\text{\AA}, c=9.0637(2)\text{\AA}, \beta=89.886(2)^\circ, R_{\text{B}}=0.424, R_{\text{p}}=0.111$					
Rb	4e	0	0.5259(2)	0.2535(6)	2.41(5)
K	2c	0	0	0.5	1.50(9)
In	2b	0.5	0.5	0.5	1.58(4)
F ₁	4e	0.241(3)	0.681(3)	0.534(2)	3.6(6)
F ₂	4e	0.062(3)	-0.013(1)	0.227(2)	0.5(5)
F ₃	4e	0.317(4)	0.231(3)	0.537(2)	3.5(6)

При T ниже 264 К кристалл Rb_2KInF_6 переходит в моноклинную фазу $\text{P}12_1/\text{n}1$ (рис. 3) с искажением вида (ψ, ϕ, ϕ). Однако и в этой фазе искажения октаэдрических групп от правильной формы малы и лишь незначительно превышают стандартные отклонения.

Таким образом, структуры искажённых фаз $\text{Cs}_2\text{NaPrCl}_6$ и Rb_2KInF_6 убедительно свидетельствуют в пользу ФП типа смещения с конденсацией критических мод

11-9(Γ_4^+) и 10-3(X_3^+), а изменения симметрии в искажённых фазах можно описать поворотами типа ϕ и ψ октаэдров.

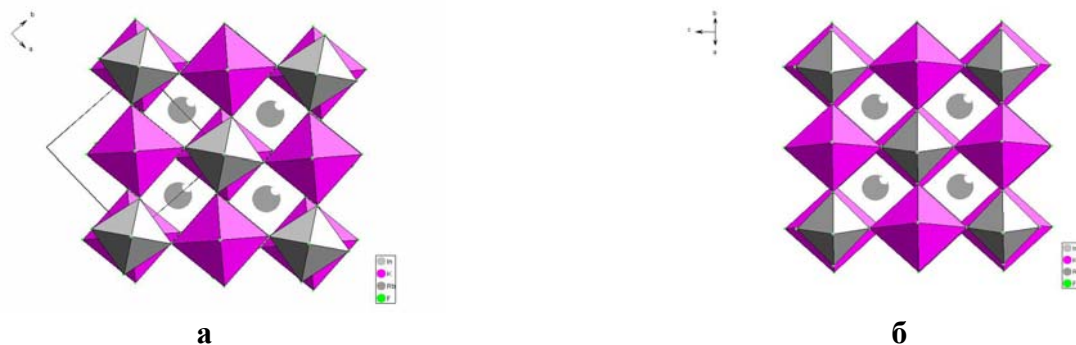


Рис. 2. Структура тетрагональной фазы Rb_2KInF_6 при температуре $T = 270$ К:
а – проекция вдоль оси четвертого порядка, **б** – проекция вдоль оси a_0 исходной фазы.
 Символ искажения – $(0,0,\phi)$

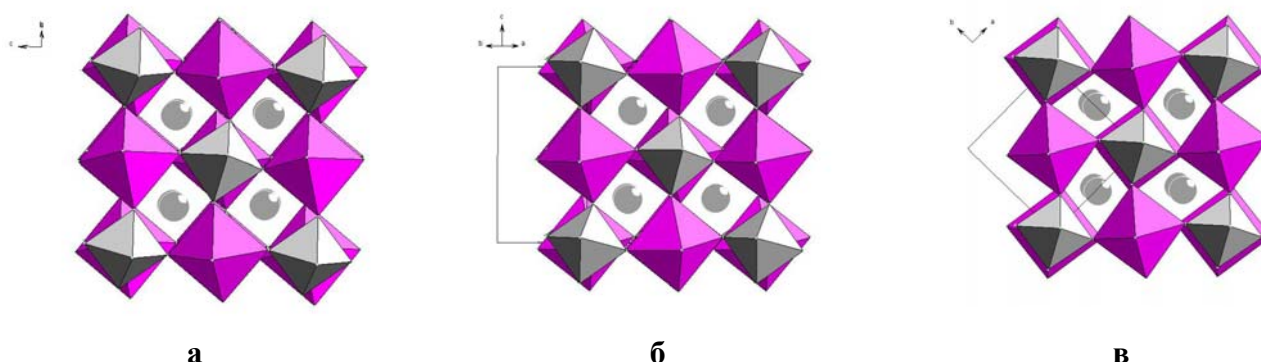


Рис.3. Структура моноклинной фазы Rb_2KInF_6 при температуре $T = 143$ К:
а, б, в – проекции вдоль осей c_0, b_0, a_0 исходной кубической фазы, соответственно.
 Символ искажения – (ψ, ϕ, ϕ)

Из-за незначительности искажений октаэдров $ВX_6$ достаточно просто связать параметры кристаллической ячейки эльпасолита и угол поворота (смещение атомов X) октаэдров в искаженной тетрагональной фазе. Такой путь позволяет просто устанавливать температурную зависимость смещения атомов X , что, в свою очередь, дает возможность определять коэффициенты разложения термодинамического потенциала.

Итак, смещение η атома X и угол ϕ поворота $ВX_6$ вокруг оси четвертого порядка связаны с параметрами a' и b' приведённой ячейки искажённой тетрагональной фазы соотношением: $\eta^2 = 2(1 - a'/c')d_1d_2$, $\phi^2 = 2(1 - a'/c')d_2/d_1$, где d_1 и d_2 – расстояния $В'-X$ и $В-X$ в структуре эльпасолита $A_2BVV^{+3}X_6$.

Используя эти выражения, определены температурные зависимости величин углов поворота октаэдров $ВX_6$ для соединений $Cs_2NaNdCl_6$, $Cs_2NaNPrCl_6$, Cs_2RbDyF_6 , Rb_2KScF_6 , Rb_2KInF_6 в тетрагональной фазе C_{4h}^5 .

Существование мягких ротационных мод накладывает отпечаток на поведение амплитуд тепловых колебаний атомов, участвующих в таких колебаниях. Автором совместно с сотрудниками Института кристаллографии РАН на примере одного из эльпасолитов $Cs_2NaNdCl_6$ был обнаружен существенный ангармонизм и аномальная зависимость амплитуд тепловых колебаний атомов Cl в кубической фазе.

Дифракционный эксперимент проводился на монокристалле (Мо $K\alpha$ - излучение, графитовый монохроматор, дифрактометр "Синтекс-PI"). При всех исследуе-

мых температурах (278 К, 218 К и 148 К) кристалл имеет кубическую гранцентрированную решетку. Все результаты уточнения структуры сведены в таблице 14.

Расчеты по уточнению структуры $\text{Cs}_2\text{NaNdCl}_6$ в ангармоническом приближении проводились с использованием метода, реализованного в [13], в котором тепловой фактор $T(\vec{H})$ атома представляется в виде разложением по кумулянтам:

$$T(\vec{H}) = \exp\left\{-\left(\sum_{i,j} h_i h_j B^{ij} - \sum_{i,j,m} h_i h_j h_m C^{ijm} + \sum_{i,j,m,n} h_i h_j h_m h_n D^{ijmn}\right)\right\},$$

где под h_i понимаются индексы h, k, l.

Как видно из таблицы 14, наибольшее влияние на структурные амплитуды оказывают ангармонические поправки теплового движения атома Cl.

Ангармонизм проявляется в кубической фазе в широкой температурной области выше температуры перехода T_1 и связан со смягчением мягкой моды либрационных колебаний (в нашем случае – моды $\Gamma_4^+(11-9)$) по мере приближения к точке перехода. Относительная роль энгармонизма в кристаллах со структурой эльпасолита выше, чем в перовскитах при близких величинах углов поворота октаэдров в искаженных фазах [13].

Таблица 14. Результаты уточнения структуры кубической фазы кристалла $\text{Cs}_2\text{NaNdCl}_6$ при разных температурах

Атом	Параметры	278К		218К		148К	
		Гармоническое	Ангармоническое	Гармоническое	Ангармоническое	Гармоническое	Ангармоническое
Nd	$B, \text{Å}^2$	0,99(7)	1,06(5)	0,65(6)	0,67(4)	0,53(5)	0,54(4)
Cs	$B, \text{Å}^2$	2,3(1)	2,4(1)	2,0(1)	2,0(1)	1,6(1)	1,6(1)
	$D^{iii} \cdot 10^6$		-1,0(6)		-2,2(6)		-1,0(6)
	$D^{ijj} \cdot 10^6$		-8,3(1,7)		6,3(1,7)		3,5(1,7)
Na	$B, \text{Å}^2$	2,6(7)	2,6(6)	1,4(6)	1,5(5)	1,0(4)	1,1(2)
Cl	$B^{11} \cdot 10^4, \text{Å}^2$	22(4)	16(4)	8(3)	12(3)	10(2)	8,4(2)
	$B^{22} = B^{33} \cdot 10^4, \text{Å}^2$	95(7)	104(7)	86(6)	86(6)	85(5)	77(5)
	$D^{1111} \cdot 10^6$		3,6(7)		-3,4(7)		-3,4(7)
	$D^{2222} = D^{3333} \cdot 10^6$		-7,3(3,5)		-6,8(3,5)		-2,9(3,5)
	$D^{1122} = D^{1133} \cdot 10^6$		2,5(4,8)		1,1(4,8)		6,9(4,8)
	$D^{2233} \cdot 10^5$		-1,5(1,1)		1,4(1,1)		3,8(1,1)
	x/a	0,2479(5)	0,2479(5)	0,2478(4)	0,2478(4)	0,2485(5)	0,2479(5)
$R, \%$	2,92	2,84	3,06	2,76	2,71	2,67	
$R_w, \%$	2,46	2,35	2,74	2,44	2,95	2,77	

Прямую информацию о частоте, симметрии, величине затухания и других характеристиках мягких мод дают эксперименты по неупругому рассеянию нейтронов.

По нашей инициативе и участии проведены исследования дисперсионных кривых фононов в кубической фазе монокристалла $\text{Cs}_2\text{NaBiCl}_6$ на нейтронном спектрометре, установленном на реакторе Объединённого института ядерных исследований г. Розендорфа (Германия).

Среди оптических ветвей решеточных колебаний наиболее температурнозависимой оказалась ветвь $\Gamma_4^+ - \Delta_1^- - X_3^+$, которая, следуя симметрийному анализу, является либрационной.

Из-за сильного затухания фонона с малым волновым вектором вблизи температуры ФП не удалось определить его дисперсию в центре зоны Бриллюэна Γ_4^+ . Но и то, что получено на экспериментах (рис. 4), дает основание утверждать, что трех-

кратно вырожденное либрационное колебание $\Gamma_4^+(11-9)$ в центре зоны Бриллюэна проявляет все признаки мягкой моды.

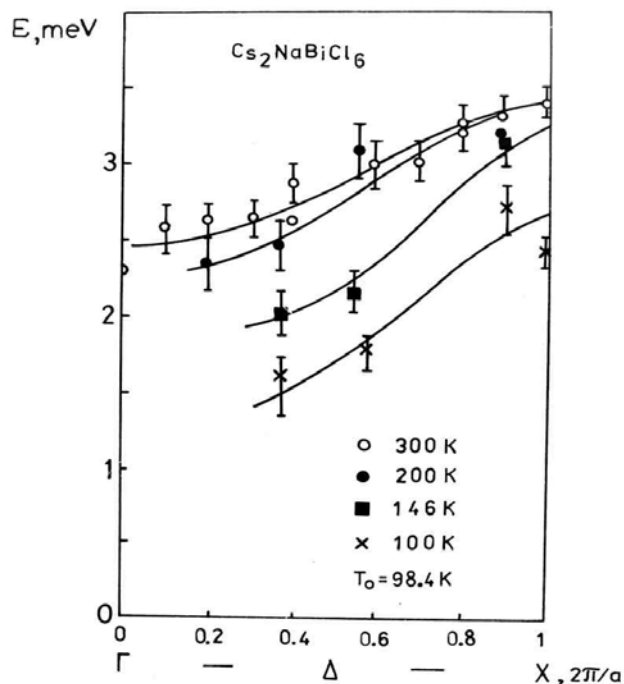


Рис. 4. Дисперсионные кривые либрационной ветви $\Delta_1(6-2)$ кристалла $\text{Cs}_2\text{NaBiCl}_6$ для $q \perp \Delta$ ($q \parallel [530]$)

Таким образом, можно утверждать, что ФП в эльпасолитах с атомарными катионами связаны с конденсацией либрационных мод $\Gamma_4^+(11-9)$ и $X_3^+(10-3)$.

Пятая глава содержит результаты рентгendifракционных исследований искажений при структурных ФП в эльпасолитах и криолитах с молекулярными катионами.

В поведении аммонийных криолитов $(\text{NH}_4)_3\text{B}^{+3}\text{F}_6$ и фтористых эльпасолитов с атомарными катионами при изменении температуры, давления и размера иона B^{+3} есть как общие черты так и различия. В аммонийных криолитах $(\text{NH}_4)_3\text{B}^{+3}\text{F}_6$, как и во фтористых эльпасолитах с атомарными катионами, увеличение размера иона B^{+3} приводит к росту температуры устойчивости исходной кубической фазы [5,11]. К существенным отличиям можно отнести то, что, во-первых, для аммонийных криолитов характерны триклинная симметрия низкотемпературной фазы и отсутствие промежуточной тетрагональной фазы при последовательных ФП [11]. Во-вторых, большая величина энтропии явно свидетельствует о процессах структурного упорядочения в аммонийных криолитах, реализующихся в результате либо последовательных, либо единичных ФП [6,11].

Из аммонийных криолитов для наших исследований были выбраны два соединения $(\text{NH}_4)_3\text{B}^{+3}\text{F}_6$ ($\text{B}^{+3} = \text{Ga}, \text{Sc}$). Это связано с тем, что ионные радиусы $R_{\text{Ga}^{+3}}$ и $R_{\text{Sc}^{+3}}$ значительно отличаются друг от друга ($R_{\text{Ga}^{+3}} < R_{\text{Sc}^{+3}}$). По данным калориметрических измерений [6] в $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$ наблюдались три ФП, а в кристалле $(\text{NH}_4)_3\text{GaF}_6$ один ФП.

Для исследований аммонийных эльпасолитов был выбран кристалл $(\text{NH}_4)_2\text{KGaF}_6$, чтобы избежать возможность композиционного разупорядочения ионов по положениям 4b и 8c. Этот кристалл, согласно исследованиям [14], имеет три аномалии теплоёмкости в температурном интервале от 80 до 350 К.

К кристаллам со структурой эльпасолита и криолита можно отнести гептафториды, например гептафторид циркония $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$, для которого установлено пентагонально-бипирамидальное строение аниона ZrF_7 [15]. До наших работ оставалось не выясненным: количество ФП и симметрия искажённых фаз. Так же вызывала со-

мнение пр.группа кубической фазы, не смотря на достаточно надёжное определение структуры этой фазы в [16].

Поляризационно-оптические и рентгеновские исследования перечисленных соединений проводились на тонких ориентированных монокристаллических пластинках.

Кристаллы $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$ и $(\text{NH}_4)_3\text{GaF}_6$. Рентгеновские исследования кристаллов выполнены в широком температурном интервале (100÷400 К). Появление сверхструктурных отражений, их температурная зависимость (рис. 5), расщепления рефлексов, температурные зависимости линейных и угловых параметров кристаллических ячеек (рис. 6) наглядно свидетельствуют о существовании трех ФП в $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$ и одного в $(\text{NH}_4)_3\text{GaF}_6$. Симметрия конечные фаз в обоих кристаллах совпадают (табл. 15).

Проведенные исследования позволяют сделать так же некоторые заключения по поводу возможной взаимосвязи ПП и сдвиговой деформации, появляющейся ниже перехода в кристалле $(\text{NH}_4)_3\text{GaF}_6$. Показано (рис. 7), что изменения угловых параметров элементарной ячейки связаны через квадратичную зависимость с интенсивностью сверхструктурных рефлексов. Из этого можно сделать заключение о несобственном характере сегнетоэластического ФП в $(\text{NH}_4)_3\text{GaF}_6$.

Выводы из [11] и наши работы по полному конденсату ПП группы O_h^5 позволяют задать процессы упорядочения феноменологическими ПП. Итак, всю цепочку ФП в $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$ можно представить в виде:

$$O_h^5 \xleftarrow{(0\phi\phi 0)(00\psi)}^{10-3\oplus 11-9} C_{2h}^5 \xleftarrow{(\phi\phi\phi 0)(00\psi)(aabb)}^{10-3\oplus 11-9\oplus 9-1} C_{2h}^3 \xleftarrow{(\phi_1\phi_2\phi_3)(00\psi)(aabb)}^{10-3\oplus 11-9\oplus 9-1} C_i^1.$$

ФП в $(\text{NH}_4)_3\text{GaF}_6$ происходит при понижении температуры из фазы с симметрией O_h^5 сразу в триклинную фазу C_i^1 , минуя промежуточные фазы. Следуя нашим рассмотрениям, ФП в этом кристалле представляется в виде:

$$O_h^5 \xleftarrow{(\phi_1\phi_2\phi_3)(00\psi)(aabb)}^{10-3\oplus 11-9\oplus 9-1} C_i^1.$$

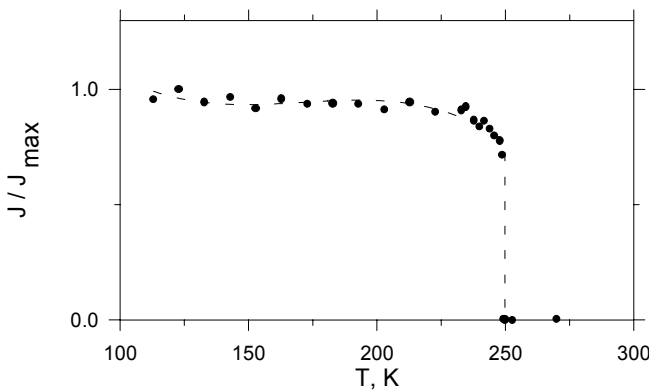


Рис.5. Температурное поведение интегральной интенсивности сверхструктурного рефлекса (5/2, 5/2, 5/2) кристалла $(\text{NH}_4)_3\text{GaF}_6$

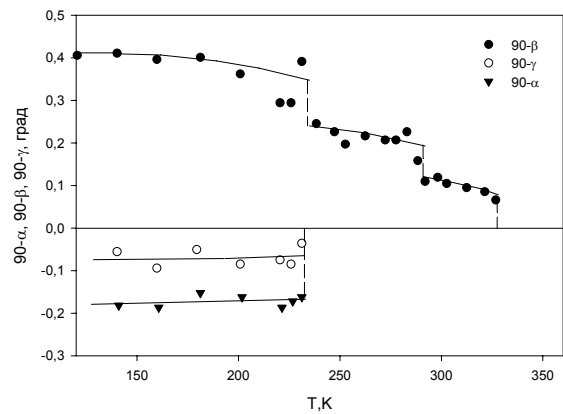
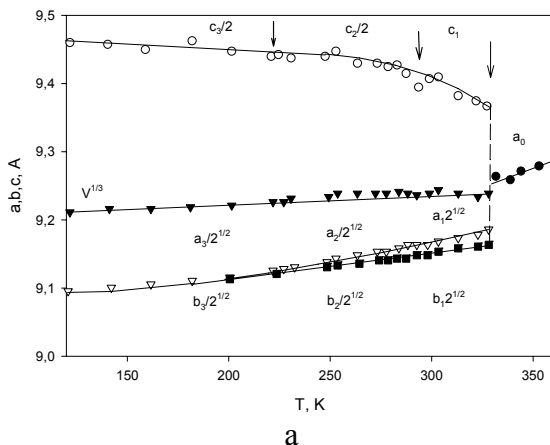


Рис. 6. Температурные зависимости линейных (а) и угловых (б) параметров элементарной ячейки в исходной и искаженных фазах криолита $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$

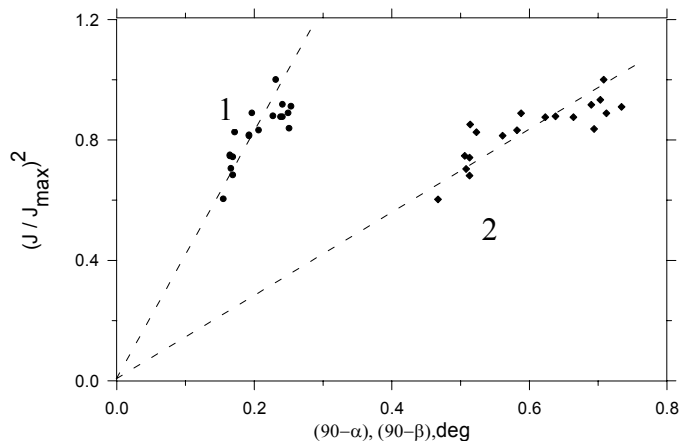


Рис. 7. Зависимость квадрата интегральной интенсивности сверхструктурного рефлекса (5/2, 5/2, 5/2) от величины искажения прямоугольной ячейки Бравэ в триклинной фазе кристалла $(\text{NH}_4)_3\text{GaF}_6$. (1) – $(90-\alpha)$, (2) – $(90-\beta)$

Кристалл $(\text{NH}_4)_2\text{KGaF}_6$. Аммонийный эльпасолит $(\text{NH}_4)_2\text{KGaF}_6$ отличается от галлиевого криолита $(\text{NH}_4)_3\text{GaF}_6$ тем, что в межконтраэдрических пустотах находится не молекулярный ион аммония, а атомарный катион калия. Следуя полученным значениям термодинамических характеристик, авторы [14] предположили другую последовательность смены симметрии в трёх ФП по сравнению с криолитами.

Наши рентгеновские и оптические исследования показали наличие только двух ФП. О существовании этих ФП говорят температурные зависимости линейных и угловых параметров кристаллической ячейки в различных фазах кристалла $(\text{NH}_4)_2\text{KGaF}_6$ (рис. 8). В таблице 15 приведены сведения о ячейках Бравэ всех фаз $(\text{NH}_4)_2\text{KGaF}_6$.

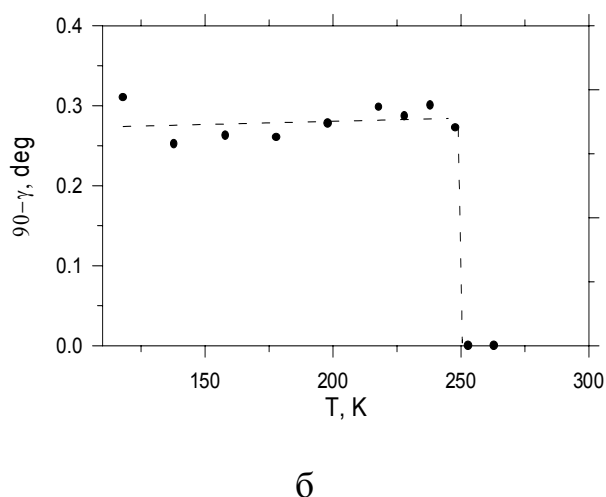
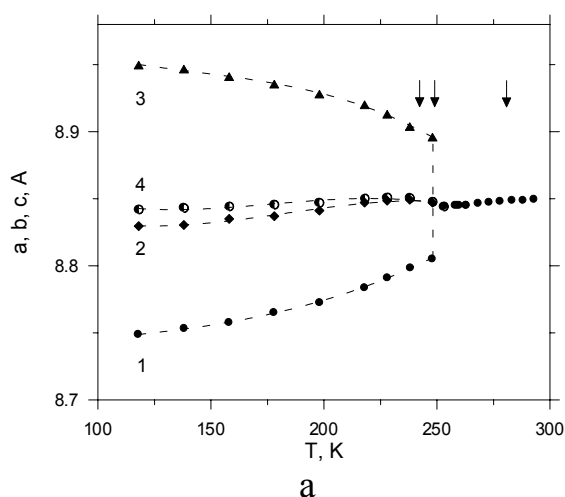


Рис.8. а -зависимость от температуры линейных размеров и объёма ячейки Бравэ кристалла $(\text{NH}_4)_2\text{KGaF}_6$: 1- $a\sqrt{2}$, 2- $b\sqrt{2}$, 3- c , 4- $\sqrt[3]{V}$. Объем элементарной ячейки Бравэ в моноклинной и тетрагональной фазах увеличен в два раза; б-температурная зависимость углового параметра $(90-\gamma)$ ячейки Бравэ

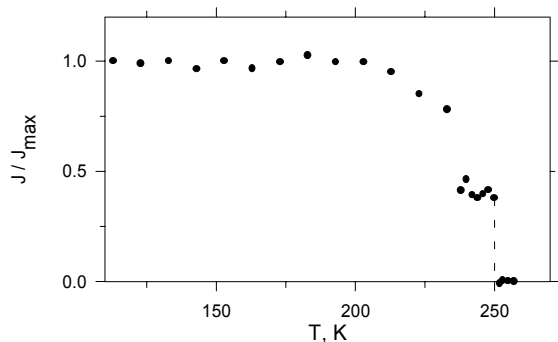


Рис. 9. Температурное поведение интегральной интенсивности сверхструктурного рефлекса (1, 0, 5) кристалла $(\text{NH}_4)_2\text{KGaF}_6$

Остаётся неясным вопрос: что же происходит в кристалле $(\text{NH}_4)_2\text{KGaF}_6$ в промежутке 250÷245 К (фаза G_2)? Температурная зависимость интегральной интенсивности сверхструктурного рефлекса (1, 0, 5) (рис. 9) и зависимость положений компонент рентгеновских отражений на дифрактограмме от ориентированной пластинки среза $(100)_0$ указывают на сосуществование фаз G_1 и G_3 в названном интервале температур.

Считая основными только критические смещения октаэдрических групп и упорядочение тетраэдрических групп [11], последовательность ФП в аммонийном эльпасолите $(\text{NH}_4)_2\text{KGaF}_6$ можно представить в виде:

$$O_h^5 \xleftarrow{(00\varphi)} C_{4h}^5 \xleftarrow{(00\varphi)(a00000)} C_{2h}^5.$$

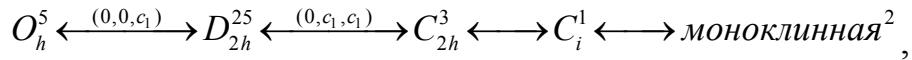
Кристалл $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$. Исследования в поляризованном свете и рентгеновские исследования позволили обнаружить существование сложной последовательности ФП в области температур 280÷238К (табл. 15), происходящих в этом кристалле. Так пр.группа исходной фазы G_0 нами выбрана O_h^5 , несмотря на результаты работы [16], в которой симметрия этой фазы определена как T^2 . В пользу группы O_h^5 свидетельствуют экспериментальные данные и работы по полному конденсату ПП.

Таблица 15. Кристаллографические характеристики фтористых криолитов $(\text{NH}_4)_3\text{B}^{+3}\text{F}_6$ ($\text{B}^{+3} = \text{Ga}, \text{Sc}$), эльпасолита $(\text{NH}_4)_2\text{KGaF}_6$ и гептафторида $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$. T_3 – температура, при которой определялись параметры кристаллических ячеек, T_i – температура ФП

Кристалл	T_i , К	T_3 , К	Пр.гр. G_i	Z	a, Å	b, Å	c, Å	α	β	γ
$(\text{NH}_4)_3\text{GaF}_6$		300	Fm3m	4	9,039	9,039	9,039	90°	90°	90°
	249	170	$I\bar{1}$	16	12,605	12,590	18,363	90,24°	89,31°	89,89°
$(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$		353	Fm3m	4	9,281	9,281	9,281	90°	90°	90°
	331	303	P12 ₁ /n1	2	6,481	6,472	9,408	90°	89,90°	90°
	293	273	I12/m1	16	12,944	12,926	18,860	90°	89,78°	90°
	243	173	$I\bar{1}$	16	12,874	12,875	18,898	90,19°	89,60°	90,09°
$(\text{NH}_4)_2\text{KGa}_6$		293	Fm3m	4	8,850	8,850	8,850	90°	90°	90°
	289	273	I114/m	2	6,256	6,256	8,847	90°	90°	90°
	249	198	P112 ₁ /n	2	6,203	6,252	8,928	90°	90°	89,72°
$(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$		295	Fm3m	4	9,415	9,415	9,415	90°	90°	90°
	280	279	Immm	2	6,654	6,654	9,342	90°	90°	90°
	270	267	I12/m1	2	6,614	6,607	9,440	90°	90°	89,87°
	246	245	$P\bar{1}$	108	28,180	28,156	28,037	90,12°	89,89°	89,91°
	235	223	МОНОКЛ. ²	216	39,164	39,776	27,880	90°	90°	89,88°

Впервые в кристаллах с эльпасолитной структурой в $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$ обнаружено необычное изменение трансляционной симметрии при ФП. Среди отражений от монокристаллических пластинок в кубической фазе наблюдаются дополнительные слабые рефлексы типа $(h\bar{h}0)_0$ с нечетными значениями индекса h. В процессе охлаждения интенсивность этих линий практически не изменяется до T_3 , затем существенно возрастает ниже T_3 (рис. 10). Кроме того, ниже этой температуры возникает система сверхструктурных отражений типа $(h\pm\frac{1}{3}, h\pm\frac{1}{3}, 0)_c$, где h – нечетное целое число. Эти сверхструктурные отражения сохраняются ниже T_4 , немного изменившись по интенсивности (рис. 10).

В гептафториде $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$ из-за наличия разупорядоченной пентагональной дипирамиды ZrF_7 и аммонийных групп NH_4 набор структурных изменений существенно богаче, чем в аналогичных фтористых криолитах. Для первых двух ФП определены НП и феноменологические ПП. Наиболее вероятная цепочка переходов в $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$ следующая:



где ПП, стоящий над стрелками, преобразуется по НП 11-7.

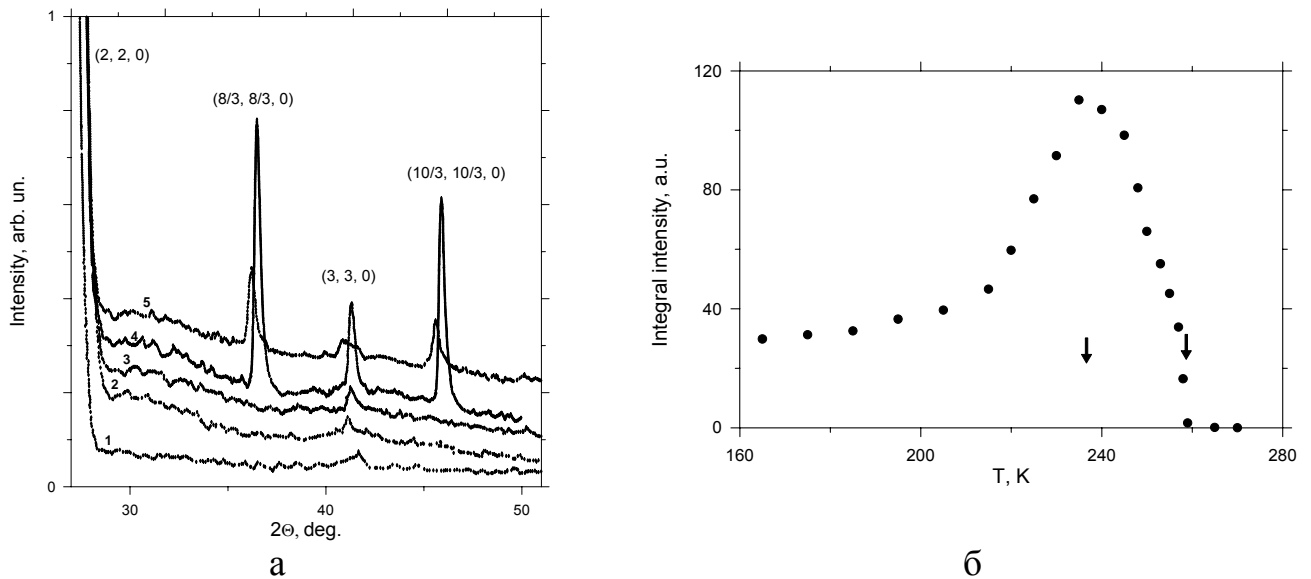


Рис.10. а -фрагменты рентгенограмм от пластинки (100)_c кристалла (NH₄)₃ZrF₇ в различных фазах: 1 – G₀, 2 – G₁, 3 – G₂, 4 – G₃, 5 – G₄ (CuK_α - излучение); б- температурная зависимость интегральной интенсивности сверхструктурного рефлекса (8/3, 8/3, 0) в фазах G₃ и G₄ в процессе нагревания. Стрелками указаны температуры фазовых переходов

Глава 6 посвящена рентгенографическим исследованиям искажений структур СЛПС. СЛПС со структурами типа TlAlF₄. Из семейства структур типа TlAlF₄ нами исследован кристалл CsScF₄ – бесцветный и прозрачный кристалл, имеющий идеальную плоскость спайности (001)₀.

Оптические наблюдения и измерения теплоёмкости, выполненные в широкой температурной области [17], показали наличие двух аномалий теплоёмкости при T₂=317K и T₁=475,5K, соответствующие двум последовательным ФП G₀ ↔ G₁ ↔ G₂.

Для определения изменения симметрии при T₁ и T₂ проведены рентгеновские исследования на порошках и монокристаллических пластинках. Температурные зависимости параметров ячейки Бравэ (рис. 11,а) и интенсивности структурных и сверхструктурных рефлексов (рис. 11,б) свидетельствуют о двух ФП при T₁ и T₂. Наблюдаемая интенсивность сверхструктурных рефлексов (рис.11,б) в фазе G₂ линейно зависит от температуры. В таблице 16 приведены соотношения между решётками Бравэ всех наблюдаемых фаз CsScF₄.

Полный конденсат ПП и кристаллографический анализ ротационных искажений показывают, что изменение симметрии в ФП G₀→G₁ связано с однокомпонентным ПП, преобразующемуся по одномерному НП 18-3(M₃⁺) звезды K₁₈ зоны Бриллюэна. Это соответствует поворотам октаэдров ScF₆ типа (00Ψ_Z). Аналогично только что рассмотренному приходим к выводу, что ФП G₁→G₂ связан с двухкомпонентным ПП, преобразующемуся по двумерному НП 15-3(X₃⁺) и с набором поворотов октаэдров вида (Ψ₁ Ψ₂ Ψ_Z). Однако, кроме поворотов октаэдров ScF₆ в колебании 15-3(X₃⁺) должны присутствовать смещения атома Cs (табл. 2 и 5).

Температурное поведение сверхструктурных рефлексов в фазе G₂ кристалла CsScF₄ (рис. 11,б) можно объяснить только с учётом смещений атома Cs. Оценки, полученные из расчётов изменения интенсивности сверхструктурного рефлекса (3/2, 0, 6), дали значения смещения атома Cs при T = 170 K около 0,1 Å.

Итак, исходя из близких величин изменений энтропии при ФП в RbAlF_4 и CsScF_4 , одинаковым последовательностям симметрий искажённых фаз, можно сделать вывод, что ФП в кристалле CsScF_4 являются переходами типа смещения и связаны с последовательной конденсацией ротационных мод $18-3(M_3^+)$ и $15-3(X_3^+)$. Цепочку последовательности ФП в RbAlF_4 и CsScF_4 можно представить в виде:

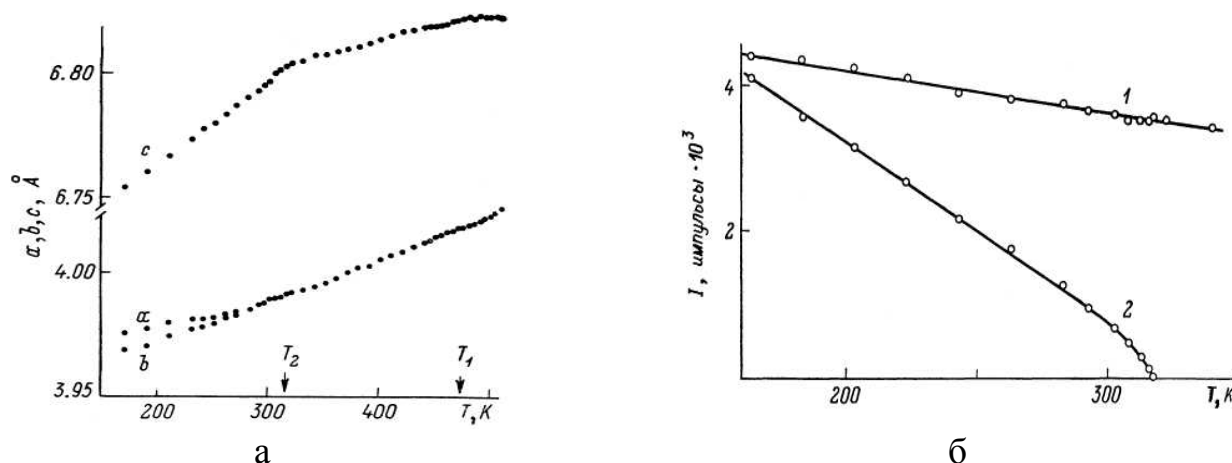
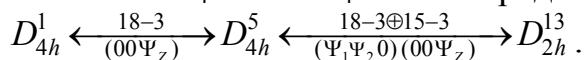


Рис.11. а - температурная зависимость параметров элементарной ячейки CsScF_4 ; б - интегральные интенсивности структурного (008) (1) и сверхструктурного (3/2 0 6) (2) рефлексов в фазе G_2 кристалла CsScF_4

Таблица 16. Кристаллографические данные трёх фаз кристалла CsScF_4

	G_2	G_1	G_0
Температура ФП, К	317,5	475	
Простран. группа	$D_{2h}^{13} - Pmmm$	$D_{4h}^5 - P4/mbm$	$D_{4h}^1 - P4/mmm$
Z	4	2	1
$T_{\text{эксп}}$, К	200	400	500
Параметры ячейки Бравэ			
a_i , Å	7.944 ($2a_0$)	5.662 ($a_0 + b_0$)	4.025 (a_0)
b_i , Å	7.956 ($2b_0$)	5.662 ($-a_0 + b_0$)	4.025 (b_0)
c_i , Å	6.763 (c_0)	6.814 (c_0)	6.822 (c_0)
Наличие сверхструктур. рефлексов	++	+	-
Система поворотов октаэдров ScF_6	$(\Psi_1 \Psi_2 \Psi_Z)$	$(0 0 \Psi_Z)$	

Анализ экспериментальные данные по ФП в кристаллах ABX_4 . Проведённый анализ экспериментальных данных симметрии искажённых фаз кристаллов с однослойной структурой типа TiAlF_4 показал, что в кристаллах состава ABX_4 с атомарным катионом А ФП протекают с участием Φ , Ψ_Z и Ψ искажений в слоях. Результаты теоретико-группового анализа указывают на то, что простые искажения Φ , Ψ и Ψ_Z связаны с представлениями, принадлежащим граничным М и Х точкам зоны Бриллюэна, а антифазные повороты $\pm\Psi_Z$ – с точкой А зоны Бриллюэна.

Из анализа как наших экспериментальных результатов, так и результатов других исследователей можно сделать вывод, что в кристаллах с атомарным катионом ФП являются переходами типа смещения и не связаны с процессами упорядочения октаэдрических групп. Малые повороты октаэдров являются критическими ПП при ФП, любые другие смещения или упорядочения атомов являются не критическими или не ведущими ПП.

СЛПС RbCl/CdCl₂. В системе RbCl/CdCl₂ может быть реализован ряд соединений с перовскитоподобной структурой, относящиеся к семейству Руддлсдена-Поппера: Rb₂CdCl₄, Rb₃Cd₂Cl₇ и Rb₄Cd₃Cl₁₀ (пр. группа D_{4h}^{17}).

Однослойный кристалл Rb₂CdCl₄. Измерения теплоемкости $C_p(T)$ показали наличие одного ФП при температуре 142,7К. Ниже температуры T_1 наблюдалось расщепление рефлексов как на дебаеграммах, так и на отражениях от монокристаллических пластинок. Среди рентгеновских отражений наблюдались дополнительные слабые рефлексы типа $(h/2, k/2, l)_0$ с нечетными значениями индексов h и k при l – чётном. При первоначальных исследованиях не были замечены сверхструктурные и запрещённые в исходной тетрагональной фазе рефлексы типа $(h\ 0\ 0)$, где h – нечётное. По этой причине в начале была выбрана ромбическая пр. группа $D_{2h}^{18} - Ccma$ ($Z=4$) с базоцентрированной ячейкой Бравэ. Положение с выбором пр. группы фазы G_1 исправлено в работе [18], в которой уточнены структуры фаз G_0 и G_1 по более обширному эксперименту от монокристалла. Пр. группа искажённой фазы G_1 по результатам [18] есть $D_{2h}^{10} - Pccn$.

Изменения трансляционной симметрии однозначно указывают на НП и звезду волнового вектора k_{13} , которые дают такое изменение симметрии. Итак, ФП $D_{4h}^{17} \rightarrow D_{2h}^{10}$ индуцируется двумерным НП 13-3(X_3^+) с ПП вида (η_1, η_2) , где $\eta_1 \neq \eta_2$. Такой ПП соответствует неравным поворотам октаэдров CdCl₆ вокруг осей тетрагональной фазы b_0 и a_0 (табл. 17). Кроме этого наблюдается смещение атома Rb вдоль оси четвёртого порядка. Как следует из анализа полного конденсата ПП, такое смещение является не критическим и описывается НП 13-3.

Таблица 17. Основные кристаллографические характеристики кристалла Rb₂CdCl₄

	G_1	G_0
Температура ФП- T_1 , К	143	
Пространственная группа	$D_{2h}^{10} - Pccn$	$D_{4h}^{17} - I4/mmm$
Z	4	2
$T_{\text{эксп}}$, К	105	295
Параметры ячейки Бравэ		
a , Å	7,707 ($\mathbf{a}_0 - \mathbf{b}_0$)	5,207 (\mathbf{a}_0)
b , Å	7,362 ($\mathbf{a}_0 + \mathbf{b}_0$)	5,207 (\mathbf{b}_0)
c , Å	16,045 (\mathbf{c}_0)	16,169 (\mathbf{c}_0)
V , Å ³	910,376	438,388
Наличие сверхструктурных рефлексов	+	-
Система поворотов октаэдров CdCl ₆	$(\Phi_1 \Phi_2 0)(\bar{\Phi}_1 \bar{\Phi}_2 0)$	$(0\ 0\ 0)$

Итак, ФП в Rb₂CdCl₄ есть переход типа смещения, который связан с конденсацией либрационной моды X_3^+ . С данной критической модой связаны не критические колебания, приводящие к незначительным искажениям октаэдров CdCl₆ и смещениям атомов Rb.

Двухслойный перовскитоподобный кристалл Rb₃Cd₂Cl₇. В структуре Rb₃Cd₂Cl₇ имеются сдвинутые на половину пространственной диагонали двойные слои октаэдров и два сорта атомов рубидия [2].

При температурах T_1 и T_2 на кривой $C_p(T)$ найдены аномалии, соответствующие ФП (табл.17). Температурные зависимости параметров ячейки $a(T)$ и $c(T)$ (рис.12,а) позволили выявить только один переход при температуре T_1 . При понижении температуры ниже T_1 появляются сверхструктурные отражения: $(h+1/2, k+1/2, 0)$ и $(h+1/2, h+1/2, l)$, где $l=2n+1$ (рис. 12,б). При дальнейшем понижении тем-

температуры в районе T_2 к существующим уже в G_1 сверхструктурным отражениям добавляются еще $(hk0)$, $(h0l)$ и $(h00)$, где h, k, l — любые целые числа. Появление таких сверхструктурных рефлексов наглядно свидетельствует о наличии двух ФП и указывает на изменение трансляционной симметрии в фазах G_1 и G_2 .

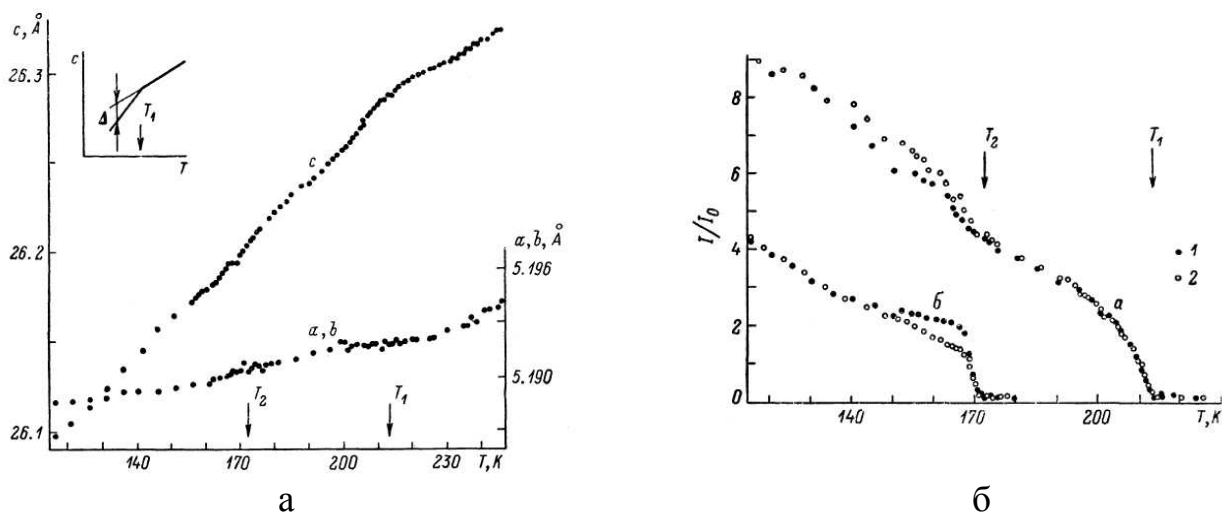


Рис.12. а – температурное поведение параметров кристаллической ячейки вдоль осей a_0 и c_0 кристалла $Rb_3Cd_2Cl_7$. На вставке – схема к расчёту угла поворота октаэдров $GdCl_6$. **б** – температурная зависимость интегральных интенсивностей сверхструктурных рефлексов $(3/2, 3/2, 23)$ (а) и $(1, 0, 22)$ (б) в кристалле $Rb_3Cd_2Cl_7$. 1 – режим охлаждения, 2 – режим нагревания

С учетом всех экспериментальных данных были выбраны следующие пр.группы искажённых фаз: для G_1 — D_{2h}^{17} и G_2 — D_{4h}^{14} с выбором осей, как в табл. 18.

Из сопоставления изменений объема ячейки и симметрии искажённых фаз, полученных в настоящей работе, с результатами теоретико-группового анализа, можно утверждать, что цепочка ФП в $Rb_3Cd_2Cl_7$ описывается двухкомпонентным ПП, преобразующимся по НП 13-4(X_3^-) звезды K_{13} точки X зоны Бриллюэна. По НП 13-4(X_3^-) звезды вектора K_{13} преобразуются смещения ионов Cl, которые в совокупности можно представить как повороты Ф-типа октаэдров вокруг осей a_0 и b_0 исходной фазы. В пользу преимущественно ротационных искажений структуры $Rb_3Cd_2Cl_7$ говорит температурное поведение параметров ячейки (рис.12,а). Если считать, что все изменение температурного хода кривой $c(T)$ на рис.12,а при T_1 связано с поворотами недеформирующихся в процессах ФП октаэдров $GdCl_6$, то довольно просто связать угол поворота Φ октаэдра вокруг, например, оси a_0 с параметрами a и c . Оценки показывают, что для $T=160K$ угол $\Phi=4^\circ$.

Суммируя сказанное выше, цепочку ФП в $Rb_3Gd_2Cl_7$ запишем в виде:

$$(000)(000) \xleftarrow[(0,\eta)]{13-4(X_3^-)} D_{4h}^{17} \xleftarrow[(\eta,\eta)]{13-4(X_3^-)} D_{2h}^{17} \xleftarrow[(\eta,\eta)]{13-4(X_3^-)} D_{4h}^{14}, \text{ где } \eta \text{ – компонента ПП.}$$

Поведение $I/I_0(T)$ показывает (рис. 12,б), что в этом кристалле не критические смещения атомов существенны. Анализ полного конденсата ПП приводит к выводам: 1) с критическим НП 13-4 нелинейно связаны не критические НП 14-1(Γ_1^+) и 15-5(M_2^+), 2) при ФП $G_0 \rightarrow G_1$ в не критическом искажении структуры участвует только НП 14-1(Γ_1^+), которое приводит к сжатию октаэдрических групп вдоль четверной оси, 3) при ФП $G_1 \rightarrow G_2$ к уже имеющемуся искажению добавляется искажение, связанное с НП 15-5(M_2^+), которое помимо сжатия октаэдрических групп приводит к смещению атомов Rb_1 и Rb_2 , 4) так как переход из $G_1 \rightarrow G_2$ есть переход первого ро-

да, то искажения в этом переходе возникают скачком и могут иметь даже вблизи от температуры перехода заметную величину.

Поэтому представление искажений структуры $Rb_3Cd_2Cl_7$ в низкосимметричных фазах в виде только поворотов октаэдрических групп $CdCl_6$ является грубым приближением, хотя и объясняющим изменения симметрии и поведения параметров кристаллической ячейки.

Таблица 18. Основные характеристики трёх фаз $Rb_3Gd_2Cl_7$

	G_2	G_1	G_0
T_i ФП, К		172,1	213,6
Простран. группа	$D_{4h}^{14} - P4_2/mnm$	$D_{2h}^{17} - Bbmm$	$D_{4h}^{17} - I4/mmm$
Z	4	4	2
$T_{эксп}$, К	150	190	293
Параметры ячейки Бравэ			
a_i , Å	7,339 ($a_0 + b_0$)	7,341 ($a_0 + b_0$)	5,197 (a_0)
b_i , Å	7,339 ($a_0 - b_0$)	7,341 ($a_0 - b_0$)	5,197 (b_0)
c_i , Å	26,157 (c_0)	26,235 (c_0)	26,366 (c_0)
V , Å ³	1408,77	1423,90	712,18
Наличие сверхструктур.рефлекс.	++	+	-
Символ искажения в слоях	(Φ00)(0Φ0)	(ΦΦ0)(ΦΦ0)	(000)(000)

Трёхслойный перовскитоподобный кристалл $Rb_4Cd_3Cl_{10}$. Рентгеновские исследования кристалла проведены по стандартной схеме.

Ниже T_1 возникает система сверхструктурных рефлексов: $(h+1/2, k+1/2, l)$, где $l=2n$; h, k – любые целые числа (рис. 13,1). В промежутке T_2-T_3 к существующим уже в фазе G_1 сверхструктурным рефлексам добавляются еще с индексами $(h k 0)$, $(h 0 l)$ и $(h 0 0)$, где h, k, l – любые целые числа. Перечисленные рефлексы возникают при T_2 скачком (рис. 13,1).

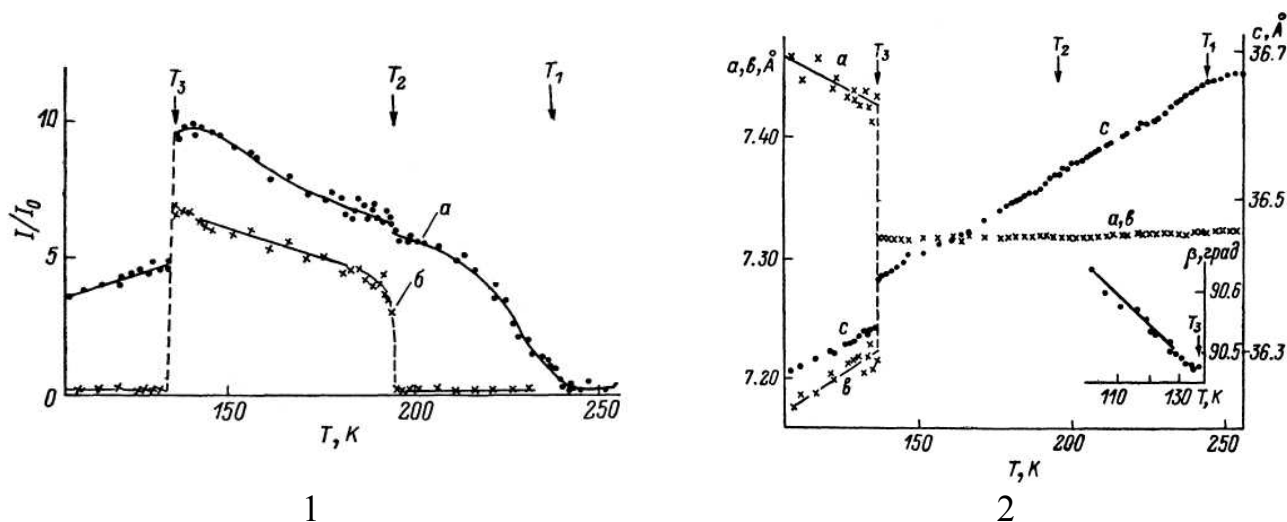
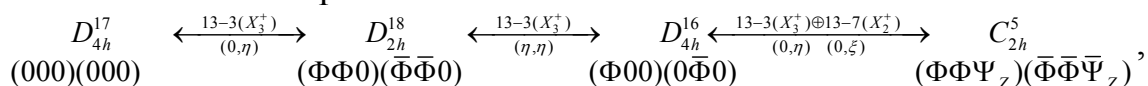


Рис. 13. 1 – температурная зависимость интегральных интенсивностей сверхструктурных рефлексов $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 24)$ (а) и $(1, 0, 28)$ (б) в кристалле $Rb_4Cd_3Cl_{10}$; 2 – температурное поведение параметров кристаллической ячейки и угла моноклинности кристалла $Rb_4Cd_3Cl_{10}$. а, б направлены по диагоналям грани $(0 0 1)_0$ ячейки фазы G_0 ; с – вдоль c_0

С понижением температуры при T_3 скачком пропадают сверхструктурные рефлексы $(h k 0)$, $(h 0 l)$ и $(h 0 0)$, у которых сумма всех индексов есть нечетное число. Погасания основных и сверхструктурных рефлексов в совокупности с другими экспериментальными данными позволили однозначно выбрать пр. группы искажённых фаз (табл. 19).

Анализ экспериментальных данных в совокупности с теоретико-групповым анализом полного конденсата ПП и анализом механического представления для соответствующих ПСТ структуры $Rb_4Cd_3Cl_{10}$ приводят к следующей последовательности ФП и искажений в кристалле:



где η и ξ — компоненты ПП, преобразующихся по НП 13-3 и 13-7, соответственно.

Таблица 19. Основные характеристики четырёх фаз $Rb_4Gd_3Cl_{10}$

	G_3	G_2	G_1	G_0
T_i ФП, К		136	194	237
Простран. группа	$C_{2h}^5 - B12_1 / c1$	$D_{4h}^{16} - P4_2 / ncm$	$D_{2h}^{18} - Bmcb$	$D_{4h}^{17} - I4 / mmm$
Z	4	4	4	2
$T_{эксп}$, К	100	150	210	293
Параметры ячейки Бравэ				
a_i , Å	7,476 ($a_0 - b_0$)	7,317($a_0 - b_0$)	7,318 ($a_0 - b_0$)	5,182 (a_0)
b_i , Å	7,166 ($a_0 + b_0$)	7,317 ($a_0 + b_0$)	7,318 ($a_0 + b_0$)	5,182 (b_0)
c_i , Å	36,256 (c_0)	36,430 (c_0)	36,572 (c_0)	36,693 (c_0)
β , град	90,64	90	90	90
V, Å ³	1948,22	1950,41	1958,54	965,32
Сверхструктурные рефлексy	+	++	+	-
Символ искажения в слоях	(ФФ Ψ_z) ($\bar{F}\bar{F}\bar{\Psi}_z$)	(Ф00) (0 \bar{F} 0)	(ФФ0) ($\bar{F}\bar{F}$ 0)	(000) (000)

Однако, ротационные искажения не исчерпывают всех возможных изменений структуры $Rb_4Cd_3Cl_{10}$. Помимо поворотов октаэдрических групп, должны происходить их искажения, а также сдвиги ионов Rb и Cd. Однако, температурные зависимости параметров ячейки кристалла свидетельствуют в пользу преимущественно ротационных искажений (рис. 13,2).

Анализ экспериментальных результатов по СЛПС с исходной фазой D_{4h}^{17} . Кристаллы системы $RbCl/CdCl_2$ оказались удачными объектами для изучения ФП в СЛПС. Кристаллы Rb_2CdCl_4 и $Rb_4Cd_3Cl_{10}$ являются слоистые соединения с нечётным числом связанных вдоль оси четвёртого порядка слоёв. В кристалле $Rb_3Cd_2Cl_7$ имеются по два связанных слоя октаэдров $CdCl_6$. При ФП в Rb_2CdCl_4 , $Rb_3Cd_2Cl_7$ и $Rb_4Cd_3Cl_{10}$ появляются ротационные искажения, символы которых приведены в табл. 17–19. Важной особенностью ФП в $Rb_3Cd_2Cl_7$ и $Rb_4Cd_3Cl_{10}$ является наличие переходов, при которых точечная симметрия кристаллов повышается с уменьшением температуры.

Как показывают экспериментальные результаты по исследованию ФП в структурах СЛПС семейства с фазами Руддельсдена–Поппера все искажения индуцируются НП двухлучевой звезды K_{13} зоны Бриллюэна. При этом набор поворотов октаэдрических групп небольшой: повороты типа Ф вокруг осей a и b и повороты типа Ψ_z .

Таким образом, на наш взгляд, есть достаточно веские основания считать, что главной причиной структурных ФП в рассматриваемом семействе кристаллов, как и во многих других октаэдрических структурах, является нестабильность октаэдрических построений в структуре по отношению к ротационным искажениям. К этому выводу приводят обнаруженные в некоторых из СЛПС мягкие моды колебаний и малые изменения энтропий при структурных ФП [2].

В седьмой главе рассмотрены приложения полученных выше теоретико-групповых и экспериментальных результатов для термодинамического описания перовскито-подобных кристаллов при структурных превращениях.

Термодинамическое описание ФП в эльпасолитах и криолитах. Показано, что за ротационные искажения в эльпасолитах, криолитах и антифлюоритах ответственны моды Γ_4^+ -(11-9) центра зоны Бриллюэна и X_3^+ -(10-3) одной из трех граничных точек зоны Бриллюэна. ФП, связанные с либрационными колебаниями Γ_4^+ и X_3^+ , являются сегнетоэластическими. Поэтому при конструировании термодинамического потенциала необходимо учесть появление спонтанной деформации, а также взаимодействие деформации и ПП. Пользуясь общей теорией [4, 8], ТДП в фазе $G_0 = O_h^5 - Fm\bar{3}m$ можно записать в виде:

$$\Phi = \Phi_0 + \Delta\Phi_1(\Gamma_4^+) + \Delta\Phi_2(X_3^+) + \Phi_{\text{упр}} + \sum_{i,j} \Delta\Phi_{ij}. \quad (1)$$

Разложение ведется по ПП, преобразующимся по представлениям Γ_4^+ (11-9) и X_3^+ (10-3). $\Phi_{\text{упр}}$ -энергия деформированного кристалла. Член $\sum_{i,j} \Delta\Phi_{ij}$ соответствует

взаимодействию ПП и каждого из ПП с компонентами тензора деформации.

В случае ФП в тетрагональную фазу, связанную с каким-либо одним ПП ТДП (1) будет:

$$\Phi = \Phi_0 + A\eta^2 + B\eta^4 + C\eta^6, \quad (2)$$

где $A = A_T (T - T_c)$; T_c - температура потери устойчивости решетки к соответствующему нормальному колебанию, для перехода второго рода температура перехода T_0 совпадает с T_c , в случае ФП первого рода: $T_0 = T_c + B^2/(4A_T C)$.

В (2) независимые отношения коэффициентов находятся, используя температурное поведение ПП η по уравнению:

$$\frac{T_c - T}{\eta^2} = 2 \frac{B'}{A_T} + 3 \frac{C}{A_T} \eta^2. \quad (3)$$

ПП η в эльпасолитах, криолитах и антифлюоритах являются смещения галогенных атомов из-за поворотов октаэдрических групп, которые определяются по температурной зависимости параметров кристаллической ячейки в искаженной фазе.

По результатам наших рентгеновских исследований определены отношения коэффициентов ТДП (2) для ФП в тетрагональные фазы кристаллов $Cs_2NaV^{+3}Cl_6$ ($V^{+3}=Bi, Nd, Pr$), Cs_2RbDyF_6 , Rb_2KScF_6 и Rb_2KInF_6 (табл. 19). Другие независимые соотношения между коэффициентами термодинамического потенциала установлены по температурному поведению теплоёмкости [5]. Всё это в совокупности позволило найти сами коэффициенты ТДП перечисленных кристаллов.

Критерием надёжности определения коэффициентов по структурным и калориметрическим данным ТДП может служить значение частоты мягкой моды в $Cs_2NaNdCl_6$, температурное поведение которой определено по неупругому рассеянию нейтронов [19]. Видно (табл. 20), что согласие хорошее.

Таблица 20. Коэффициенты разложения термодинамического потенциала

Параметры	$Cs_2NaPrCl_6$	$Cs_2NaNdCl_6$	Cs_2RbDyF_6	Rb_2KInF_6	Rb_2KScF_6
$(B/A_T) 10^{-22}, K \cdot m^{-2}$	-2.3	-2.9	1.1	1.4	0.8
$(C/A_T) 10^{-43}, K \cdot m^{-4}$	4.5	8	1.4	5.1	7.0
$\omega \cdot 10^{-12}, c^{-1}$	1.00	1.50 (1.40[19])	1.07	1.00	1.25

Термодинамическое описание фазовых переходов в слоистых перовскитоподобных соединениях. Используя целый рациональный базис инвариантов для соответствующих представлений, получены разложения термодинамического потенциала для ротационных фазовых переходов в слоистых перовскитах, имеющих исходные фазы с пространственными группами D_{4h}^{17} и D_{4h}^1 .

Как и в эльпасолитах совокупность кристаллографических данных для СЛПС позволяет определить параметры ТДП. Рассматривается ФП $G_0 \rightarrow G_1$ в кристаллах $Rb_3Cd_2Cl_7$ и $Rb_4Gd_3Cl_{10}$. Изменение симметрии при ФП $G_0 \rightarrow G_1$ индуцируются НП 13-4(X_3^-) в $Rb_3Cd_2Cl_7$ и 13-3(X_3^+) в $Rb_4Gd_3Cl_{10}$. В обоих случаях двухкомпонентный ПП имеет вид $(0, \eta)$. Тогда ТДП преобразуется к виду:

$$\Delta\Phi = A\eta^2 + B\eta^4 + C\eta^6, \quad (4)$$

где $A = A_T(T - T_c)$. Или ТДП (4) аналогичен уже анализированному (2).

Хорошо известно [1], что относительная интенсивность I/I_0 сверхструктурных рефлексов пропорциональна η^2 . Для удобства запишем: $I/I_0 = \frac{1}{\alpha}\eta^2$. С учётом этого

выражения (3) принимает вид:
$$\frac{T_c - T}{(I/I_0)} = 2\frac{B}{A_T}\alpha + 3\frac{C}{A_T}\alpha^2(I/I_0). \quad (5)$$

Значения коэффициентов из (5) находятся по температурным зависимостям интенсивностей сверхструктурных рефлексов (рис. 12 и 13). Отсюда получаем отношения коэффициентов ТДП (4) (табл. 21).

Данные по температурному поведению теплоёмкости $C_p(T)$ позволяют определить другие соотношения между коэффициентами ТДП (4). Всё это в совокупности даёт возможность найти численные значения ТДП (4) (табл. 21).

Надёжность полученных отношений и абсолютных значений коэффициентов ТДП для кристаллов $Rb_3Cd_2Cl_7$ и $Rb_4Gd_3Cl_{10}$ подтверждаются близостью аналогичных характеристик для Rb_2CdCl_4 , определённых из другого набора экспериментальных данных. Ещё большую уверенность вселяют сравнение значений частоты мягкой моды в Rb_2CdCl_4 и в $Rb_3Cd_2Cl_7$ при $T - T_c = 20$ К.

Таблица 21. Коэффициенты разложения термодинамического потенциала вида (4)

Параметры	Rb_2CdCl_4 [20]	$Rb_3Cd_2Cl_7$	$Rb_4Gd_3Cl_{10}$
$(B/A_T) 10^{-22}, K \cdot m^{-2}$	-2.1	1.2	2.8
$(C/A_T) 10^{-43}, K \cdot m^{-4}$	1.4	8.9	9.2
$A_T \cdot 10^{-25}, Дж \cdot K^{-1} \cdot m^{-5}$	2.3	2.4	-
$B \cdot 10^{-47}, Дж \cdot m^{-7}$	-4.7	2.9	-
$C \cdot 10^{-68}, Дж \cdot m^{-9}$	3.0	21.4	-
$\omega \cdot 10^{-12}, c^{-1}$	0.93	1.0	-

Основные результаты и выводы работы

Представленные и систематизированные в диссертации результаты являются только частью обширной области физики конденсированного состояния, которая в настоящее время интенсивно развивается. Ниже приведены основные результаты и выводы работы.

1. Проведён полный теоретико-групповой анализ возможных ФП в кристаллах с пр. группами $O_h^5, D_{4h}^1, D_{4h}^{17}$. Теоретико-групповой анализ позволил получить пр. группы диссимметричных фаз и НП, с которыми связаны соответствующие изменения симметрии. Получен полный конденсат ПП. Указана связь между критическими и некритическими ПП.

2. Для всех ПСТ пр. групп $O_h^5, D_{4h}^1, D_{4h}^{17}$ проанализирован состав механического и перестановочного представлений, построены векторные и скалярные базисы.

3. На основе анализа механического и перестановочного представлений рассмотрены модели структур диссимметричных фаз перовскитоподобных соединений: эльпасолитов, криолитов, антифлюоритов, слоистых структур типа $TlAlF_4$ и K_2MgF_4 . Показано, что в этих структурах имеются чисто либрационные ветви колебаний, которые могут при $\omega \rightarrow 0$ привести к структурным ФП с малыми ротационными искажениями. Построены наиболее вероятные последовательности ФП в перовскитоподобных кристаллах.

4. Проведённые теоретико-групповой и кристаллографический анализы позволили выделить основные структурные элементы в перовскитоподобных соединениях, которые определяют последовательности ФП и основные изменения в кристаллах. Построена схема, позволившая с единой симметричной позиции рассматривать экспериментальные данные в перовскитоподобных соединениях.

5. Проведены детальные исследования изменений кристаллографических характеристик при ФП обширных рядов галоидных перовскитоподобных соединений. Во всех искажённых фазах исследуемых кристаллах определены пр. группы диссимметричных фаз, критические ПП и критические НП. Так же указаны не критические ПП и НП.

6. Установлено, что в ряду хлоридов $Cs_2NaB^{+3}Cl_6$ ($B^{+3}=Nd, Pr, Bi$) и фторидов A_2NaDyF_6 ($A^+ = Cs, Rb, K$), имеющих толеранс-фактора от 0,915 и больше, наблюдается только один ФП $Fm\bar{3}m \xrightarrow[(00\phi)]{11-9} I4/m$ без изменения объёма примитивной ячейки. Среди фторидов $Rb_2KB^{+3}F_6$ с $B^{+3} = Sc, In, Lu$ определена следующая последовательность ФП $Fm\bar{3}m \xrightarrow[(00\phi)]{11-9} I4/m \xrightarrow[(\psi\phi\phi)]{11-9\oplus 10-3} P2_1/n$ (t-фактор от 0,901 до 0,880), а в соединениях с $B^{+3} = Ho, Dy, Tb$, имеющих t-фактор меньше 0,872, происходит триггерный ФП сразу в моноклинную фазу $Fm\bar{3}m \xrightarrow[(\psi\phi\phi)]{11-9\oplus 10-3} P2_1/n$. Кристаллы $Cs_2B^+DyF_6$ ($B^+ = K, Rb$) претерпевают с понижением температуры один и три ФП, соответственно. В кристалле Cs_2KDyF_6 ($t=0,917$) ФП сопровождается изменением симметрии $Fm\bar{3}m \xrightarrow[(00\phi)]{11-9} I4/m$, а в Cs_2RbDyF_6 ($t=0,892$) ФП проходят по схеме $Fm\bar{3}m \xrightarrow[(00\phi)]{11-9} I4/m \xrightarrow[(\phi\phi 0)]{11-9} I2/m \xrightarrow[(\phi\phi\psi)]{11-9\oplus 10-3} P2_1/n$.

7. Уточнены структуры кубической и тетрагональной фаз $Cs_2NaPrCl_6$. Структура тетрагональной фазы указывает на то, что ФП связан с поворотом типа Ф октаэдрических групп вокруг оси $(0\ 0\ 1)_0$.

8. По температурным зависимостям параметров кристаллических ячеек $Cs_2NaNdCl_6$, $Cs_2NaPrCl_6$, Cs_2RbDyF_6 , Rb_2KScF_6 , Rb_2KInF_6 получены зависимости углов поворота октаэдрических групп $B^{+3}X_6$.

9. В кубической фазе $Fm\bar{3}m$ кристалла $Cs_2NaNdCl_6$ обнаружен существенный ангармонизм в амплитудах колебаний тех атомов Cl, которые смещаются при фазовых переходах. Степень ангармонизма колебаний атомов в эльпасолите $Cs_2NaNdCl_6$ выше, чем в перовскитах.

10. По исследованиям методом неупругого рассеяния нейтронов дисперсионных кривых либрационных колебаний в кубической фазе кристалла $Cs_2NaBiCl_6$ делается вывод, что ФП с атомарными ионами из $Fm\bar{3}m$ в $I4/m$ вызваны конденсацией компоненты либрационного колебания Γ_4^+ . Обнаружено взаимодействие между либрационной и акустическими ветвями решёточных колебаний, что является следствием ангармонизма колебаний критических атомов.

11. Все наблюдающиеся при ФП искажения и симметрия диссимметричных фаз исследованных эльпасолитов $A_2BB^{+3}X_6$ описываются набором поворотов типа Ф и Ψ октаэдрических групп. Следуя результатам анализа полного конденсата ПП,

показано, что помимо критических поворотов октаэдров $V^{+3}X_6$ должны наблюдаться не критические искажения $V^{+3}X_6$ и смещения ионов А.

12. Доказано, что ФП в исследованных эльпасолитах с атомарными ионами являются переходами типа смещения и вызываются конденсацией либрационных колебаний Γ_4^+ и X_3^+ .

13. Определены симметрии всех искажённых фаз аммонийных криолитов $(NH_4)_3V^{+3}F_6$ ($V^{+3} = Ga, Sc$), аммонийного эльпасолита $(NH_4)_2KGaF_6$ и гептафторида $(NH_4)_3ZrF_7$. В гептафториде $(NH_4)_3ZrF_7$ впервые определены температуры ФП. Во всех перечисленных кристаллах надёжно установлено изменение трансляционной симметрии. В кристалле $(NH_4)_3ZrF_7$ обнаружено необычное изменение трансляционной симметрии: примитивные ячейки в диссимметричных фазах G_0, G_1, G_2, G_3 и G_4 этого кристалла содержат соответственно 1, 1, 1, 108, 216 формульных единиц

14. На основании рентгеновских и калориметрических исследований можно утверждать, что последовательность и характер ФП в аммонийных криолитах и эльпасолитах другие нежели в криолитах и эльпасолитах с атомарными ионами. Совокупность экспериментальных данных указывает на ориентационное упорядочение аммонийных тетраэдрических и фторных октаэдрических групп.

15. Определены пространственные группы и параметры ячеек Бравэ всех фаз однослойного перовскита $CsScF_4$.

Доказано, что ФП в кристалле $CsScF_4$ являются переходами типа смещения и связаны с последовательной конденсацией ротационных мод $18-3(M_3^+)$ и $15-3(X_3^+)$. Цепочка последовательности ФП в $CsScF_4$ представляется в виде:

$$D_{4h}^{17} \xleftarrow[(00\Psi_z)]{18-3} D_{4h}^{18} \xleftarrow[(\Psi_1\Psi_2,0)(00\Psi_z)]{18-3\oplus 15-3} D_{2h}^{13}$$

16. Проведены рентгеновские исследования семейства слоистых кристаллов $RbCl/CdCl_2$: однослойного Rb_2CdCl_4 , двухслойного $Rb_3Cd_2Cl_7$ и трёхслойного $Rb_4Cd_3Cl_{10}$. Определены пр. группы и параметры ячеек Бравэ всех фаз этих кристаллов.

17. Показано, что все изменения симметрии при ФП в семействе слоистых кристаллов $RbCl/CdCl_2$ индуцируются НП звезды K_{13} зоны Бриллюэна. Определены последовательности ФП, которые символически можно представить следующим образом:

$$\text{в } Rb_2CdCl_4 - \begin{matrix} D_{4h}^{17} & \xleftarrow[(\eta_1, \eta_2)]{13-3(X_3^+)} & D_{2h}^{18} \\ (000)(000) & & (\Phi_1\Phi_2,0)(\bar{\Phi}_1\bar{\Phi}_2,0) \end{matrix}$$

$$\text{в } Rb_3Gd_2Cl_7 - \begin{matrix} D_{4h}^{17} & \xleftarrow[(0,\eta)]{13-4(X_3^-)} & D_{2h}^{17} & \xleftarrow[(\eta,\eta)]{13-4(X_3^-)} & D_{4h}^{14} \\ (000)(000) & & (\Phi\Phi 0)(\Phi\Phi 0) & & (\Phi 00)(0\Phi 0) \end{matrix}$$

$$\text{в } Rb_4Cd_3Cl_{10} - \begin{matrix} D_{4h}^{17} & \xleftarrow[(0,\eta)]{13-3(X_3^+)} & D_{2h}^{18} & \xleftarrow[(\eta,\eta)]{13-3(X_3^+)} & D_{4h}^{16} & \xleftarrow[(0,\xi)(0,\zeta)]{13-3(X_3^+) \oplus 13-7(X_2^+)} & C_{2h}^5 \\ (000)(000) & & (\Phi\Phi 0)(\bar{\Phi}\bar{\Phi} 0) & & (\Phi 00)(0\bar{\Phi} 0) & & (\Phi\Phi\Psi_z)(\bar{\Phi}\bar{\Phi}\bar{\Psi}_z) \end{matrix}$$

18. Из совокупности экспериментальных данных следует, что ФП во всех исследуемых кристаллах связаны с нестабильностью кристаллических структур к либрационным колебаниям (колебаниям октаэдрических групп). Таким образом, все ФП в исследуемых слоистых перовскитоподобных структурах можно отнести к переходам типа смещения.

19. Для всех исследуемых перовскитоподобных соединений получены разложения термодинамического потенциала по компонентам ПП.

20. Определены отношения между коэффициентами разложения термодинамического потенциала для каркасных перовскитоподобных соединений $Cs_2NaPrCl_6$, $Cs_2NaNdCl_6$, Cs_2RbDyF_6 , Rb_2KInF_6 , Rb_2KScF_6 и слоистых $Rb_3Cd_2Cl_7$ и $Rb_4Gd_3Cl_{10}$.

Цитируемая литература

1. Александров К.С., Анистратов А.Т., Безносиков Б.В., Федосеева Н.В. Фазовые переходы в кристаллах галоидных соединений ABX_3 // Новосибирск: Наука. – 1981. – 264 с.
2. Александров К.С., Безносиков Б.В. Перовскиты. Настоящее и будущее(многообразиие прафаз, фазовые превращения, возможности синтеза новых соединений)// Новосибирск: Изд-во СО РАН. – 2004. – 231с.
3. Сахненко В.П., Таланов В.М., Чечин Г.М. Теоретико-групповой анализ полного конденсата, возникающего при структурных фазовых переходах// Физика металлов и металловедение.- 1986. – Т. 62, В. 5. – С.847 – 856.
4. Гуфан Ю.М. Структурные фазовые переходы// М.: Наука. – 1982. – 304 с.
5. Flerov I.N., Gorev M.V., Aleksandrov K.S., Tressaud A., Grannec J., Couzi M. Phase transitions in elpasolites (ordered perovskites)// Materials Science and Engineering. – 1998. – R24, № 3. – P.81–151.
6. Флеров И. Н., Горев М. В., Ушакова Т. В. Калориметрические исследования фазовых переходов в криолитах $(NH_4)_3Ga_{1-x}Sc_xF_6$ ($x = 1.0, 0.1, 0$)// ФТТ. – 1999. – Т. 41, В. 3. – С. 523–528.
7. Sakhnenko V.P., Chechin G.M. Symmetry Methods and Space Group Representations in the Theory of Phase Transitions// Compt.Math.Applic. – 1988. – V. 16, № 5–8. – P. 453–464.
8. Изюмов Ю.А., Сыромятников В.Н. Фазовые переходы и симметрия кристаллов// М.: Наука. – 1984. – 248 с.
9. Чернышев В.В. Определение кристаллических структур методами порошковой дифракции// Известия Академии наук.Серия химическая. – 2001, № 12. – С. 2171–2190.
10. Stokes Y.T., Hatch D.M. Isotropy subgroups of the 230 crystallographic spacegroups// London: Wold Scientific Publishing. – 1988. – 580 p.
11. Горев М.В. Теплофизические исследования фазовых переходов и фазовых диаграмм перовскитоподобных соединений: Дисс.док.физ.-мат. наук// Красноярск.-ИФ СО РАН. – 2003. – 256 с.
12. Анистратов А.Т., Безносиков Б.В., Гусар В.А. Структурные фазовые переходы в кристаллах $Cs_2NaV^{+3}Cl_6$ // ФТТ. – 1978. – Т. 19, В. 12. – С. 3699–3700.
13. Шевырёв А.А., Мурадян Л.А., Заводник В.Е., Александров К.С., Симонов В.И. Тепловые колебания атомов в кубической фазе $KMnF_3$ при 198 и 293 К// Кристаллография. – 1980. – Т. 25, № 3. – С. 555–559.
14. Флёрв, И.Н., Горев, М.В., Афанасьев М. Л., Ушакова Т. В. Термодинамические свойства эльпасолита $(NH_4)_2KGaF_6$ // ФТТ. – 2001. – Т. 43, В. 12. – С.2204–2208.
15. Hurst H.J., Taylor J.C. The Crystal Structure of Ammonium Heptafluorozirconate and the Disorder of the Heptafluorozirconate Ion// Acta Crystallogr. – 1970. –V. B26. – P. 417–421.
16. Удовенко А.А., Лапташ Н.М. Ориентационный беспорядок в кристаллических структурах $(NH_4)_3ZrF_7$ и $(NH_4)_3NbOF_6$ // ЖСХ. – 2008. – Т. 49, № 3. – С. 500–5006.
17. Александров К.С., Воронов В.Н., Круглик А.И., Мельникова С.В., Флёрв И.Н. Структурные фазовые переходы в сегнетоэластике $CsScF_4$ // ФТТ. – 1988. –Т. 30, В. 11. – С. 3325–3328.
18. Kruglik A.I., Vasilyev A.D., Aleksandrov K.S. Crystal structures of Rb_2CdCl_4 in para- and ferroelastic phases// Phase Transitions. – 1989. –V. 15, № 1. – P. 69–76.
19. Knudsen G.P. Soft mode and structural phase transition in the cubic Elpasolite $Cs_2NaNdCl_6$ // Solid State Commun. – 1984. – V. 49, № 11. – P. 1045–1047.
20. Горев М.В., Мельникова С.В., Флёрв И.Н. Теплофизические и оптические исследования сегнетоэластика Rb_2CdCl_4 // ФТТ. – 1987. – Т. 29, В. 7. – С. 2084–2088.

Основные публикации по теме диссертации

1. Безносиков Б.В., Мисюль С.В. О кристаллах галоидных соединений типа $A_2B^+V^{3+}X_6$ // Кристаллография. – 1977. – Т. 23, № 3. – С. 622–625.

2. Безносиков Б.В., Мисюль С.В. Новые соединения с эльпасолитными структурами// Красноярск. – 1977. – 10 с.(Рукопись представлена Ин-том физики им. Л.В.Киренского СО АН СССР, Деп. ВИНТИ 31.01.1977, № 378–77).
3. Зиненко В.И., Мисюль С.В. Возможные фазовые переходы в кристаллах с пространственной группой O_h^5 // Красноярск. – 1977. – 12 с.(Рукопись представлена Ин-том физики им. Л.В.Киренского СО АН СССР, Деп.ВИНИТИ 01.11.1977, № 378–78).
4. Александров К.С, Мисюль С.В. Фазовые переходы с участием ротационных искажений в кристаллах, родственных перовскиту// Красноярск. – 1980. – 45 с. (Препринт Ин-та физики им. Л.В.Киренского СО АН СССР. – № 136Ф).
5. Aleksandrov K.S., Anistratov A.T., Zinenko V.I., Iskornev I.M., Misjul S.V., Shabanova L.A. The properties of $Cs_2NaB^{3+}Cl_6$ single crystals near their curie points// *Ferroelectrics*. – 1980. – V. 26, № 5. – P. 653–656.
6. Александров К.С., Мисюль С.В. Фазовые переходы, связанные с ротационными искажениями структуры в кристаллах, родственных перовскиту// *Кристаллография*. – 1981. – Т. 26, № 5. – С. 1074–1085.
7. Мисюль С.В. Теоретико-групповой анализ решёточных колебаний в структуре эльпасолита A_2BBX_6 // Красноярск. – 1983. – 37 с. (Препринт Ин-та физики им. Л.В.Киренского СО АН СССР. – № 232Ф).
8. Beznosikov B.V., Flerov I.N., Gorev M.V., Melnikova S.V., Misjul S.V., Voronov V.N. Structural Phase Transitions in Elpasolites Rb_2NaDyF_6 and Rb_2KDyF_6 // *Ferroelectrics Letters*. – 1983. – V. 1, № 1. – P. 35–41.
9. Aleksandrov K.S., Flerov I.N., Bovina A.F. Voronov V.N., Gorev M.V., Melnikova S.V., Misjul S.V. The Study of Phase Transitions in Single Crystals with Elpasolite Structure// *Ferroelectrics*. – 1984. – V. 54, № 1/2/3/4. – P. 577–580.
10. Мисюль С.В. Симметричный анализ решёточных колебаний и искажённые фазы в структуре эльпасолита A_2BBX_6 // *Кристаллография*. – 1984. – Т. 29, № 5. – С. 941–944.
11. Makarova I. P., Misjul S. V., Muradyan L. A., Bovina A. F., Simonov V. I., and Aleksandrov K. S. Anharmonic thermal atomic vibrations in cubic phase of $Cs_2NaNdCl_6$ single crystal// *Phys.stat.sol.* – 1984. – V. B121, № 2. – P. 481–486.
12. Александров К.С, Воронов В.Н., Горев М.В., Мельникова С.В., Мисюль С. В., Прокерт Ф, Флеров И.Н. Фазовые переходы в галоидных кристаллах со структурой эльпасолита. Ч. 1// Красноярск. – 1985. – 40 с. (Препринт Ин-та физики им. Л.В.Киренского СО АН СССР. – № 345Ф).
13. Александров К.С, Воронов В.Н., Горев М.В., Мельникова С.В., Мисюль С. В., Прокерт Ф., Флеров И.Н. Фазовые переходы в галоидных кристаллах со структурой эльпасолита. Часть 2// Красноярск. – 1985. – 40 с. (Препринт Ин-та физики им. Л.В.Киренского СО АН СССР. – № 346Ф).
14. Александров К.С., Безносиков Б.В., Мисюль С.В. Последовательные структурные фазовые переходы в перовскитоподобных кристаллах. Кристаллы типа $TlAlF_4$ // Красноярск. – 1985. – 54 с. (Препринт Ин-та физики им. Л.В. Киренского СО АН СССР. – № 333Ф).
15. Flerov I.N., Bovina A.F., Voronov V.N., Gorev M.V., Misjul S.V., Melnikova S.V., Shabanova L.A. Ferroelastic phase transitions in Elpasolites// *Ferroelectrics*. – 1985. – V. 64, № 1/2/3. – P. 341–343.

16. Aleksandrov K.S., Bovina A.F. Voronov V.N., Gorev M.V., Iskornev I.M., Melnikova S.V., Misjul S.V., Prokert F., Flerov I.N. Ferroelastic Phase Transition in Elpasolites $A_2BB^{3+}X_6$ // Japanese Journal of Applied Phys. – 1985. – V. 24, Supplement 24–2. – P. 699–701.
17. Горев М.В., Искорнев И.М., Кот Л.А., Мисюль С.В., Флеров И.Н. Термодинамические свойства эльпасолитов Cs_2RbDyF_6 и Cs_2KDyF_6 // ФТТ. – 1985. – Т. 27, В. 6. – С. 1723–1729.
18. Aleksandrov K.S., Emelyanova L.S., Misjul S.V., Kokov I.T. Mn^{2+} Paramagnetic Resonance and Structural Phase Transitions in Rb_2CdCl_4 // Solid State Communications. – 1985. – V. 53, № 10. – P. 835–839.
19. Aleksandrov K.S., Emelyanova L.S., Misjul S.V., Melnikova S.V., Gorev M.V., Kokov I.T., Schafer A.D. Structural Phase Transitions in Rb_2CdCl_4 // Japanese Journal of Applied Physics. – 1985. – V. 24, Suppl. 24–2. – P. 399–400.
20. Александров К.С., Безносиков Б.В., Мисюль С.В. Последовательные структурные фазовые переходы в слоистых перовскитоподобных кристаллах. II. Кристаллы типа K_2MgF_4 // Красноярск. – 1986. – 50 с. (Препринт Ин-та физики им. Л.В.Киренского СО АН СССР. – № 381Ф).
21. Gorev M.V., Misyul S.V., Bovina A.F., Iskornev I.M., Kokov I.T., Flerov I.N. Thermodynamic properties of elpasolites $Cs_2NaNdCl_6$ and $Cs_2NaNPrCl_6$ // J.Phys.C: Solid State Phys. – 1986. – V. 19, № 14. – P. 2441–2447.
22. Aleksandrov K.S., Beznosikov B.V., Misyul S.V. Successiv phase transitions in crystals of K_2MgF_4 -type structure// Phys. stat. sol. – 1987. – V. 104a. – P. 529–543.
23. Aleksandrov K.S., Beznosikov B.V., Misyul S.V. Successiv structural phase transitions in layered crystals. I. Crystals of $TlAlF_4$ -type// Ferroelectrics. – 1987. – V. 73. – P. 201–211.
24. Aleksandrov K.S., Melnikova S.V., Misjul S.V. Successive Phase Transitions in Ferroelastic Cs_2RbDyF_6 with Elpasolite-Type Structure// Phys. stat. sol.(a). – 1987. – V. 104. – P. 545–548.
25. Александров К.С., Воронов В.Н., Мисюль С.В., Флёрв И.Н. Фазовые переходы в эльпасолитах. Проблемы кристаллографии. К столетию со дня рождения академика А.В.Шубникова// М: Наука. – 1987. – С. 247–267.
26. Александров К.С., Коков И.Т., Мельникова С.В., Мисюль С.В., Флёрв И.Н. Исследования структурных фазовых переходов в двухслойном перовскитоподобном кристалле $Rb_3Cd_2Cl_7$ // ФТТ. – 1988. – Т. 30, № 12. – С. 3652–3659.
27. Иванова Т.И., Сахненко В.П., Чечин Г.М., Мисюль С.В., Александров К.С. Теоретико-групповой анализ структурных фазовых переходов в кристаллах с пространственной группой D_{4h}^{17} . 1. Полный конденсат параметров порядка// Красноярск. – 1989. – 60 с. (Препринт Ин-та физики им. Л.В.Киренского СО АН СССР. – № 548Ф).
28. Flerov I.N., Aleksandrov K.S., Melnikova S.V., Kruglik A.I., Misjul S.V., Beznosikov B.V. Phase transitions in layered ferroelastics. New representatives: $CsScF_4$ and $Rb_3Cd_2Cl_7$ // Ferroelectrics. – 1989. – V. 96, № 4. – P. 175–179.
29. Hatch D.M., Stokes H.T., Aleksandrov K.S., Misyul S.V. Phase transitions in the perovskite-like A_2BX_4 structure// Phys.Rev.B. – 1989. – V. 39, № 13. – P. 9282–9288.
30. Aleksandrov K.S., Flerov I.N., Melnikova S.V., Kruglik A.I., Misjul S.V., Ageev O.A. Phase transitions in layered perovskite-like ferroelastics// Ferroelectrics. – 1990. – V. 104. – P. 285–297.

31. Бовина А.Ф., Коков И.Т., Мельникова С.В., Мисюль С.В. Последовательность структурных фазовых переходов в трёхслойном перовскитоподобном кристалле $\text{Rb}_4\text{Cd}_3\text{Cl}_{10}$ // ФТТ. – 1990. – Т. 32, В. 9. – С. 2677–2683.
32. Aleksandrov K.S., Misyul S.V., Ivanova T.I., Sakhnenko V.P., Chechin G.M. Group-theoretical Analysis of Possible Structural Phase Transitions in the High-temperature Superconductors// Phase Transitions. – 1990. – V. 22, № 2. – P. 245–255.
33. Иванова Т.И., Мисюль С.В., Сахненко В.П., Чечин Г.М. Теоретико-групповой анализ структурных фазовых переходов в кристаллах с пространственной группой D_{4h}^1 . 1. Полный конденсат параметров порядка// Красноярск. – 1990. – 56 с. (Препринт Ин-та физики им. Л.В.Киренского СО РАН. – № 628Ф).
34. Воронов В.Н., Горев М.В., Мельникова С.В., Мисюль С.В., Флеров И.Н. Структурные фазовые переходы в эльпасолитах Rb_2KHoF_6 и Rb_2KTbF_6 // ФТТ. – 1991. – Т. 33, В. 10. – С. 2945–2947.
35. Chechin G.M., Sakhnenko V.P., Misyul S.V., Aleksandrov K.S. Improper ferroelectric phase due to condensation of two order parameters in crystals of high-temperature superconductors// Ferroelectrics. – 1992. – V. 130. – P. 155–162.
36. Флеров И.Н., Горев М.В., Мельникова С.В., Мисюль С.В., Воронов В.Н., Александров К.С. Фазовые переходы в эльпасолите Rb_2KScF_6 // ФТТ. – 1992. – Т. 34, В. 7. – С. 2185–2195.
37. Флеров И.Н., Горев М.В., Мельникова С.В., Мисюль С.В., Воронов В.Н., Александров К.С., Трессо А., Гранек Ж., Шаминад Ж.-П., Рабардель Л., Гэнгар Х. Исследование последовательности фазовых переходов $\text{Fm}\bar{3}\text{m} \rightarrow \text{I}4/\text{m} \rightarrow \text{P}2_1/\text{n}$ в эльпасолитах Rb_2KInF_6 и Rb_2KLuF_6 // ФТТ. – 1992. – Т. 34, В. 11. – С. 3493–3500.
38. Горев М.В., Флеров И.Н., Воронов В.Н., Мисюль С.В., Фазовые р-Т диаграммы эльпасолитов $\text{Rb}_2\text{KB}^{3+}\text{F}_6$ ($\text{B}^{3+} = \text{Ho}, \text{Dy}, \text{Tb}$)// ФТТ. – 1993. – Т. 35, В. 4. – С. 1022–1027.
39. Горев М.В., Флёргов И. Н., Мельникова С. В., Мисюль С. В., Бовина А.Ф., Афанасьев М. Л., Трессо А. Сегнетоэластические фазовые переходы в криолите $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$ // Известия РАН сер. физич. – 2000. – Т. 64, В. 6. – С. 1104–1110.
40. Мельникова С.В., Мисюль С.В., Бовина А.Ф., Афанасьев М.Л. Оптические и рентгеновские исследования симметрии искажённых фаз аммонийного криолита $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$ // ФТТ. – 2000. – Т. 42, В. 2. – С. 336–340.
41. Мельникова С.В., Мисюль С.В., Бовина А.Ф., Афанасьев М.Л. Оптические и рентгеновские исследования структурного фазового перехода в криолите $(\text{NH}_4)_3\text{GaF}_6$ // ФТТ. – 2001. – Т. 43, В. 8. – С. 1533–1535.
42. Мельникова С.В., Мисюль С.В., Бовина А.Ф., Афанасьев М.Л. Оптические и рентгеновские исследования симметрии искажённых фаз кристалла $(\text{NH}_4)_2\text{KGaF}_6$ // ФТТ. – 2002. – Т. 44, В. 10. – С. 1876–1880.
43. Мисюль С.В., Мельникова С.В., Бовина А.Ф., Афанасьев М.Л. Искажения структуры кристалла $(\text{NH}_4)_2\text{KGaF}_6$ при последовательных фазовых переходах// Вестник Красноярского государственного аграрного университета. – 2002. – С. 88–94.
44. Мисюль С.В., Степаненко В.А. Решение уравнений состояния в задаче о фазовых переходах второго рода в кристаллах// Вестник Красноярского государственного аграрного университета. – 2006. – В. 11. – С. 211–213.
45. Мисюль С.В., Батуринец Е.Е., Александров К.С. Возможные фазовые переходы и атомные смещения в кристаллах с пространственной группой O_h^5 . 1. Анализ

- перестановочного представления// Красноярск. – 2007. – 44 с. (Препринт Ин-та физики им. Л.В.Киренского СО РАН. – № 841Ф).
46. Aleksandrov K.S., Misyul S.V. and Baturinets E.E. Symmetrical Analysis of Structural Phase Transitions in Crystals with the O_h^5 Space Group// Ferroelectrics. – 2007. – V. 354. – P. 60–68.
47. Мисюль С.В., Мельникова С.В., Бовина А.Ф., Лапташ Н.М. Оптические и рентгеновские исследования симметрии искажённых фаз кристалла $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$ // ФТТ. – 2008. – Т. 50, В. 10. – С. 1871–1876.

На правах рукописи

МИСЮЛЬ Сергей Валентинович

СИММЕТРИЙНЫЕ И РЕНТГЕНДИФРАКЦИОННЫЕ
ИССЛЕДОВАНИЯ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ
В ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук
по специальности
01.04.07 – физика конденсированного состояния

Подписано в печать 29.06.09

Формат 60×85/16. Гарнитура Таймс. Уч. изд. л.1.5.

Усл. печ. л. 2. Тираж 100. Заказ № 27.

Отпечатано в типографии Института физики СО РАН.
660036, Красноярск, Академгородок.
