

УДК 548.1:537.226.4

## Изменения структуры при фазовых переходах, критические и не критические параметры порядка в эльпасолите $\text{Cs}_2\text{RbDyF}_6$

Сергей В. Мисюль\*

Институт инженерной физики и радиоэлектроники,  
Сибирский федеральный университет,  
Свободный, 79, Красноярск, 660041,  
Россия

Максим С. Молокеев†

Институт физики им. Л.В.Киренского СО РАН,  
Академгородок, 50/38, Красноярск, 660036,  
Россия

Лилия В. Осокина‡

Иван Н. Сафонов§

Институт инженерной физики и радиоэлектроники,  
Сибирский федеральный университет,  
Свободный, 79, Красноярск, 660041,  
Россия

Получена 28.05.2012, окончательный вариант 05.07.2012, принята к печати 10.08.2012

По данным рентгеновского эксперимента от порошкового образца определены структуры исходной кубической и низкотемпературной моноклинной фаз кристалла  $\text{Cs}_2\text{RbDyF}_6$ . Уточнение профильных и структурных параметров проводилось по методике, реализованной в программе DDM, ориентированной на минимизацию по всему профилю рентгенограммы разности между значениями производных от расчетной и экспериментальной интенсивностей рентгеновского излучения. Обсуждение полученных результатов ведётся с привлечением теоретико-группового анализа полного конденсата параметров порядка, учитывающего критические и не критические смещения атомов и позволяющего интерпретировать полученные экспериментальные данные. Надежно установлено, что цепочку изменений симметрии при фазовых переходах в  $\text{Cs}_2\text{RbDyF}_6$  можно представить в виде  $Fm\bar{3}m \xrightarrow{(\varphi, 0, 0)} I4/m \xrightarrow{(\varphi, \varphi, 0)} I2/m \xrightarrow{(\varphi, \varphi, \psi)} P2_1/n$ .

Ключевые слова: эльпасолиты, рентгеновский эксперимент, структурные данные, полный конденсат параметров порядка, неприводимые представления, критические и не критические искажения, фазовый переход.

## Введение

Галоидные соединения семейства эльпасолита  $\text{A}_2\text{B}^+\text{B}^{+3}\text{X}_6$  ( $\text{A} = \text{Cs}, \text{Rb}$ ;  $\text{B}^+ = \text{Na}, \text{K}$ ;  $\text{B}^{+3} = \text{Ga}, \text{Sc}, \text{In}, \text{Lu}, \text{Ho}, \text{Dy}, \text{Tb}, \text{Nd}, \text{Pr}, \text{Bi}$ ;  $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ ) относятся к обширной группе кристаллов, решетка которых представляет собой трехмерный каркас связанных вершинами разновеликих  $\text{B}^{+3}\text{X}_6$  и  $\text{B}^+\text{X}_6$  октаэдров [1, 2]. В высокотемпературной исходной фазе  $G_0$  они имеют

\* misjul@akadem.ru

† msmolokeev@mail.ru

‡ osokina.lily@gmail.com

§ isaf21@yandex.ru

кубическую симметрию  $Fm\bar{3}m$ , а при понижении температуры испытывают многочисленные сегнетоэластические фазовые переходы (ФП). Большинство исследованных переходов в соединениях с атомарными катионами связано с ротационной неустойчивостью каркаса, образованного октаэдрами [1, 2].

В работах [3–5] проанализированы возможные ротационные искажения в структуре эльпасолита. Следуя [3–5], можно утверждать, что в трехмерном каркасе из связанных октаэдров возможны два типа поворотов. Если соседние октаэдры вдоль любого из направлений типа  $[001]$  исходной фазы поворачиваются вокруг этой оси в фазе, то такой поворот обозначается  $(00\psi)$ , если в противофазе, то  $(00\varphi)$  [3–5] (рис. 1). Положения углов  $\varphi$  и  $\psi$  в приведённой символикe искажения указывает на повороты октаэдров  $VX_6$  вокруг оси  $[001]$  исходной ячейки. Оба типа поворотов октаэдров могут появляться в искажённой структуре вокруг разных осей исходной фазы  $G_0$ . И, как показано во многих экспериментальных работах (см., например, [1, 2]), ФП, связанные с малыми ротационными искажениями, чаще всего являются переходами типа смещения, т. е. связаны с конденсацией мод либрационных колебаний октаэдрических групп.

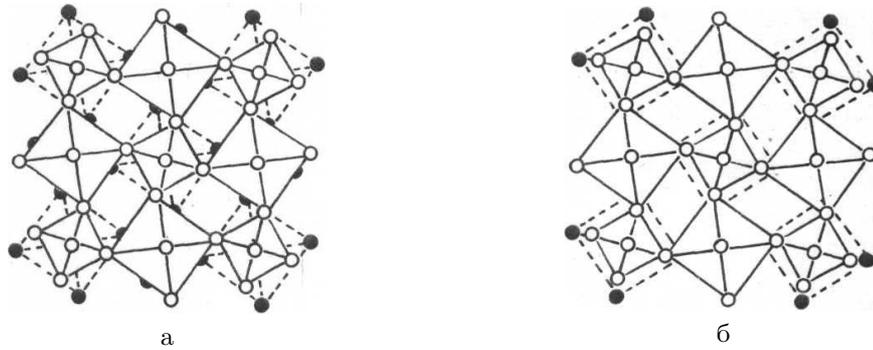


Рис. 1. Простейшие ротационные искажения в эльпасолитах: а — искажение  $(00\varphi)$ , б — искажение  $(00\psi)$

Теоретико-групповой анализ решёточных колебаний и кристаллографический анализ структуры эльпасолита [3–5] показывают, что параметры порядка (ПП), соответствующие либрационным колебаниям октаэдров, преобразуются по неприводимым представлениям (НП) 11–9 ( $\Gamma_4^+$ ) и 10–3 ( $X_3^+$ ) центра, точка  $\Gamma$  и границы, точка  $X$ , зоны группы Бриллюэна  $Fm\bar{3}m$  (обозначения НП согласно справочникам [6, 7]). Искажения, связанные с конденсацией либрационных мод 11–9 ( $\Gamma_4^+$ ) и 10–3 ( $X_3^+$ ), есть упомянутые выше искажения  $\varphi$  и  $\psi$  типов соответственно. НП и ПП, индуцирующие изменения симметрии, принято называть критическими или первичными.

Однако искажение структуры исходной фазы в ряде случаев невозможно описать только критическими ПП. В искажённой (диссимметричной) фазе могут осуществляться смещения или упорядочения атомов, совместимые с симметрией этой фазы и которые задаются некритическими (вторичными) ПП и НП. Вся совокупность ПП, критических и некритических, возникающих в ходе ФП, образует полный конденсат ПП [8]. Недавняя работа [9] по теоретико-групповому анализу полного конденсата ПП в кристаллах с исходной фазой  $Fm\bar{3}m$  показала, что с критическими искажениями  $\varphi$  и  $\psi$  типов в некоторых фазах должны осуществляться некритические искажения октаэдрических групп и некритические смещения атомов, расположенных в межоктаэдрических пустотах. Такие смещения и искажения носят вторичный характер и незначительны вблизи точек ФП. Симметричный анализ указывает только на наличие и вид некритических ПП. Численные же значения как критических, так и некритических искажений и ПП, участвующих в полном конденсате,

определяются из экспериментальных, лучше из структурных, данных.

Соединение  $\text{Cs}_2\text{RbDyF}_6$  имеет в высокотемпературной фазе  $G_0$  кубическую структуру эльпасолита  $Fm\bar{3}m$  ( $Z = 4$ ). Последовательность фазовых переходов (ФП) в кристалле  $\text{Cs}_2\text{RbDyF}_6$  исследовалась ранее в работах [10, 11] поляризационно-оптическим, калориметрическим и рентгеновским методами. Калориметрические исследования  $\text{Cs}_2\text{RbDyF}_6$  [10] уточнили температуры трёх ФП и род переходов (табл. 1). Малые энтропии переходов ( $\Delta S/R \approx 0.20$ ) свидетельствовали о ФП типа смещения (табл. 1), а изменения картин двойникования под действием напряжений указывали на сегнетоэластичность диссимметричных фаз [11]. Структурные исследования позволили установить симметрии и параметры кристаллических ячеек всех четырёх фаз  $\text{Cs}_2\text{RbDyF}_6$  [11]. Изменение симметрии при понижении температуры по данным работ [10, 11] можно представить символически в виде  $Fm\bar{3}m \rightarrow I4/m \rightarrow I2/m \rightarrow P2_1/n$ , а наиболее вероятная последовательность критических искажений в структуре при ФП в  $\text{Cs}_2\text{RbDyF}_6$  есть  $(000) \rightarrow (\varphi 00) \rightarrow (\varphi\varphi 0) \rightarrow (\varphi\varphi\varphi)$ . При этом сверхструктурные рентгеновские рефлексы, свидетельствующие об изменении объёма примитивной кристаллической ячейки, обнаружены только в самой низкосимметричной, моноклинной фазе  $G_3 - P2_1/n$ .

Таблица 1. Основные термодинамические характеристики  $\text{Cs}_2\text{RbDyF}_6$  [10, 11]

Характеристика	$G_0$	$G_1$	$G_2$	$G_3$
Температура ФП — $T_i$ , К		251	205	196
Гистерезис температуры ФП — $\delta T_i$ , К		—	0,1	—
Изменение энтропии — $\Delta S/R$		0,20	0,47	
Пространственная группа — $G_i$	$Fm\bar{3}m$	$I4/m$	$I2/m$	$P2_1/n$
Число формульных единиц в ячейке Бравэ — $Z$	4	2	2	2

Однако вывод о смещениях атомов (и то только критических) и виде искажений при ФП в [11] был получен по косвенным данным — температурному поведению параметров кристаллической ячейки. Не был решён вопрос о составе полного конденсата ПП, т. е. о набором и величинами не критических смещений.

Для ответов на возникшие вопросы необходимо прямое определение структур искажённых фаз. Однако установление структур таких фаз по эксперименту от монокристалла  $\text{Cs}_2\text{RbDyF}_6$  сталкивается с рядом трудностей. Основная из них — при ФП кристалл удваивается со сложной картиной расположения двойников. По этой причине в настоящей работе определение структур фаз кристалла  $\text{Cs}_2\text{RbDyF}_6$  проведено по рентгеновскому эксперименту от порошкового образца. Ниже представлены результаты определения структур двух фаз  $\text{Cs}_2\text{RbDyF}_6$ , исходной кубической  $G_0$  и самой низкосимметричной моноклинной  $G_3$ . Из-за слишком размытой и нечёткой картины расщепления рентгеновских рефлексов такая работа оказалась неосуществимой для двух других промежуточных фаз  $G_1 - I4/m$  и  $G_2 - I2/m$ .

## 1. Экспериментальные результаты

Прозрачный бесцветный монокристалл  $\text{Cs}_2\text{RbDyF}_6$  диаметром 9–10 мм и длиной 10–15 мм был выращен методом Бриджмена в вакуумированной и запаянной платиновой ампуле.

Образец для рентгеновских исследований в виде порошка приготавливался из монокристалла. Рентгенограммы  $\text{Cs}_2\text{RbDyF}_6$  получены с использованием температурной камеры ТТК450 Anton Paar, установленной на рентгеновский дифрактометр D8-ADVANCE ( $Cu - K_\alpha$ -излучение,  $\Theta - 2\Theta$  сканирование, линейный детектор VANTEC). В качестве хладагента применялся жидкий азот. Шаг сканирования по углу  $2\Theta$  равен  $0,016^\circ$ , экспозиция 3 секунды в каждой точке. Рентгенограммы исходной кубической  $G_0$  и искажённой моноклинной  $G_3$  фаз получены в двух температурных точках: 293 и 130 К (рис. 2, 3).

При сравнении рентгенограмм кубической (293 К) и фазы  $G_3$  при 130 К на рентгенограмме последней обнаружены очень малой интенсивности сверхструктурные рефлексы. Один из них с индексами миллера (1, 2, 3) приведён на рис. 4 (здесь и далее индексы всех рентгеновских рефлексов даются согласно параметрам кубической ячейки). Кроме этого, на рентгенограмме низкотемпературной фазы наблюдались расщепления рефлексов (рис. 5). Все эти экспериментальные данные свидетельствовали в пользу моноклинной симметрии фазы  $G_3$ , что подтверждало данные работы [11]. Дальнейшие уточнения структуры кристалла  $\text{Cs}_2\text{RbDyF}_6$  при 293 и 130 К доказали состоятельность таких выводов.

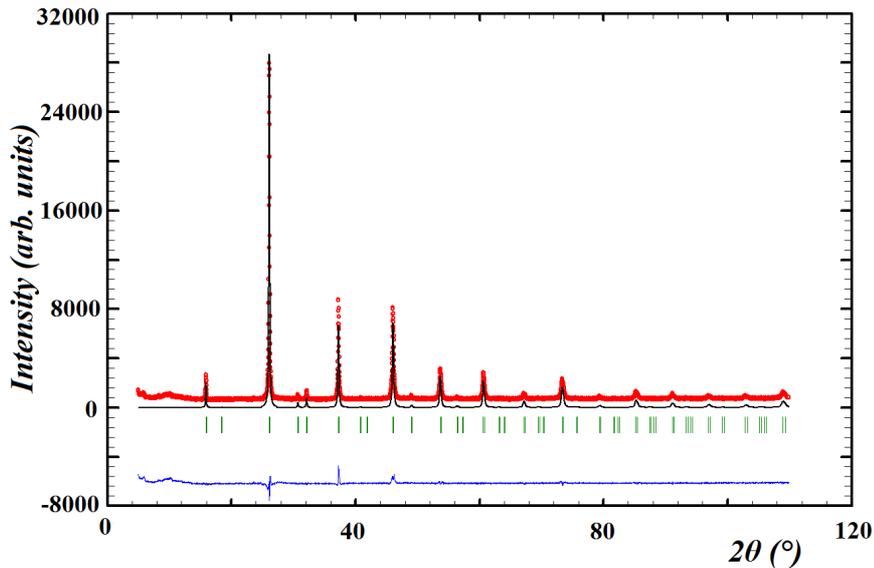


Рис. 2. Рентгенограмма кубической фазы соединения  $\text{Cs}_2\text{RbDyF}_6$  при температуре 293 К. Красные точки — экспериментальные данные, черная линия — теоретическая рентгенограмма, синяя линия внизу — разность между ними, зелёными штрихами отмечены положения рефлексов

Уточнение профильных и структурных параметров проводилось по новой, не имеющей пока широкого распространения, методике, реализованной в программе DDM [12, 13]. В отличие от метода Ритвельда [14], который основан на использовании всего профиля рентгенограммы от порошка и ориентирован на минимизацию разности между расчетной и экспериментальной интенсивностями отраженного рентгеновского излучения по всему рельефу порошкограммы, в программе DDM проводится минимизация разности между значениями производных от расчетной и экспериментальной интенсивностям рентгеновского излучения, что даёт ряд преимуществ по сравнению с методом Ритвельда. Во-первых, позволяет практически исключить влияние фона на ход уточнения, так как фон, являясь медленно осциллирующей функцией от угла  $2\Theta$ , имеет производную по углу  $2\Theta$ , близкую к нулю. Во-вторых, программа DDM позволяет более корректно учитывать экспериментальные интенсивности рефлексов, расположенных на больших углах  $2\Theta$  и имеющих интенсивности на уровне фона. А так как именно эти рефлексы наиболее чувствительны к значениям структурных параметров, то это открывает возможность получать более реальные значения координат атомов и их температурных факторов. Подробное описание программы DDM и сравнение результатов уточнения структур кристаллов методами Ритвельда и DDM приводится в публикации [13].

На первом этапе обработки экспериментальных данных проводилась процедура подгон-

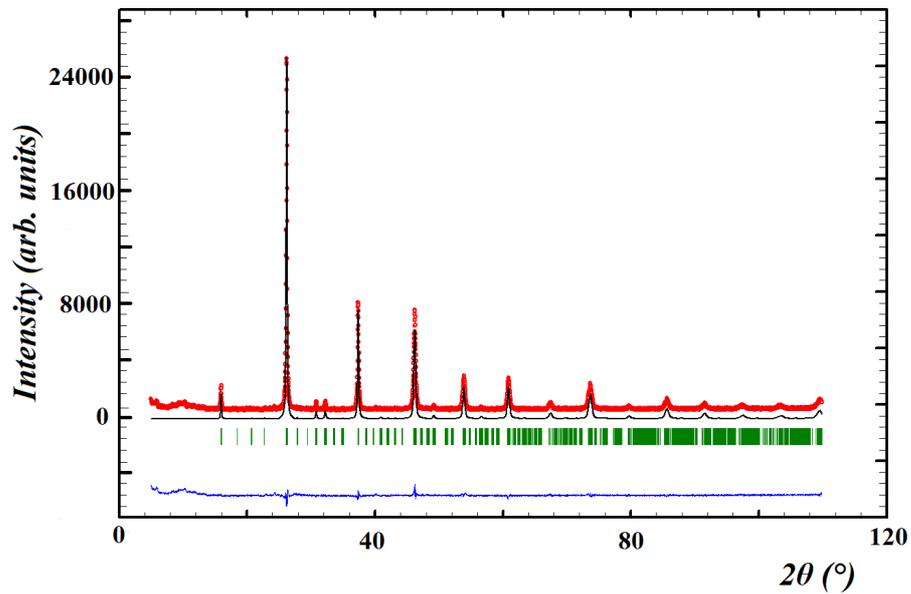


Рис. 3. Рентгенограмма моноклинной фазы соединения  $\text{Cs}_2\text{RbDyF}_6$  при температуре 130 К. Красные точки — экспериментальные данные, черная линия — теоретическая рентгенограмма, синяя линия внизу — разность между ними, зелёными штрихами отмечены положения рефлексов

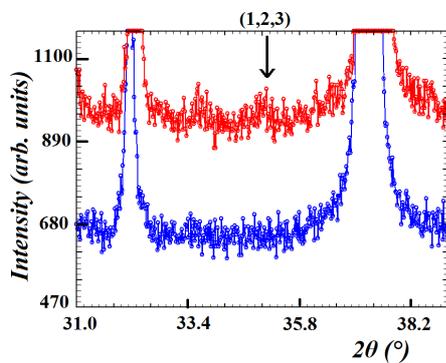


Рис. 4. Фрагменты рентгенограмм соединения  $\text{Cs}_2\text{RbDyF}_6$  при 130 К (красная линия) и при 293 К (синяя линия). Стрелкой отмечен сверхструктурный рефлекс (1, 2, 3), возникающий в моноклинной фазе

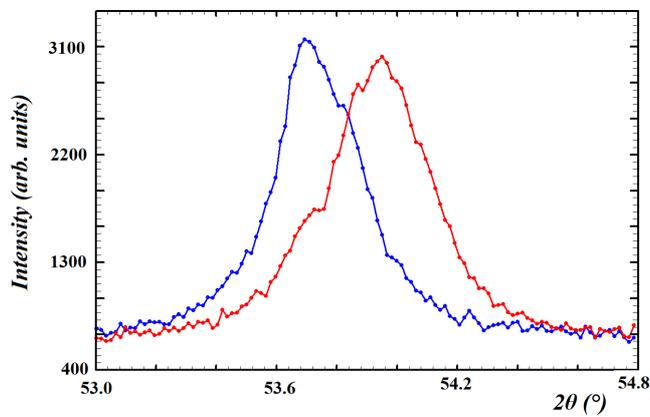


Рис. 5. Профиль рефлекса (4, 4, 0) на рентгенограмме соединения  $\text{Cs}_2\text{RbDyF}_6$  при 130 К (красная линия) и при 293 К (синяя линия)

ки профиля и формы рентгеновских пиков. Для описания формы пиков выбрана функция псевдо-Войгт. Пространственные группы, ориентация и начальные параметры ячеек Бравэ фаз кристалла взяты из работы [11]. В табл. 2 представлены основные параметры сбора данных и уточнения структуры. На рис. 2, 3 приведены экспериментальные и теоретические рентгенограммы двух фаз кристалла  $\text{Cs}_2\text{RbDyF}_6$ .

Таблица 2. Параметры сбора данных и уточнения структуры  $\text{Cs}_2\text{RbDyF}_6$ 

Температура эксперимента, К	293	130
Пространственная группа	$Fm\bar{3}m$	$P2_1/n$
$a_i, \text{Å}$	$\mathbf{a}_0, 9,659(4)$	$\frac{1}{2}(\mathbf{a}_0 - \mathbf{b}_0), 6,8072(8)$
$b_i, \text{Å}$	$\mathbf{b}_0, 9,659(4)$	$\frac{1}{2}(\mathbf{a}_0 + \mathbf{b}_0), 6,8012(9)$
$c_i, \text{Å}$	$\mathbf{c}_0, 9,659(4)$	$\mathbf{c}_0, 9,6379(2)$
$\beta, ^\circ$	90	90,356(7)
$Z$	4	2
$V, \text{Å}^3$	901,2(3)	446,2(1)
Интервал углов $2\Theta, ^\circ$	5–110	5–110
Число брэгговских рефлексов	40	1111
Число уточняемых параметров	6	20
$R_B$	2,4%	4,8%
$R_{DDM}$	11,6%	11,8%

На втором этапе проводилось уточнение координат и тепловых параметров атомов структур исследуемых фаз.

В структуре исходной кубической фазы при 293 К уточнялись шесть параметров: координата  $x$  атома F и изотропные тепловые параметры всех атомов (табл. 3). Начальные координаты атомов в моноклинной фазе  $G_3 - P2_1/n$  определены паттерсоновским методом. Затем проведена процедура уточнения этих координат вместе с тепловыми параметрами атомов. Результаты расчётов представлены в табл. 3. В табл. 4 приведены основные длины связей в структурах и углы октаэдрической группировки  $\text{DyF}_6$ .

## 2. Обсуждение результатов

На рис. 6, 7 представлены проекции структур уточнённых фаз кристалла  $\text{Cs}_2\text{RbDyF}_6$ . Для удобства сравнения проекции моноклинной фазы  $G_3$  сделаны вдоль координатных осей исходной кубической фазы  $G_0$ . Из табл. 3, 4 и рис. 6, 7 видно, что основные изменения при ФП происходят с координатами и тепловыми параметрами атомов F. Тепловые факторы атомов Cs, Rb и Dy изменяются от температуры обычным образом, чего не скажешь о тепловых параметрах атомов F. Смещения атомов F в фазе  $G_3$  можно представить в виде  $\varphi$  и  $\psi$  типов поворотов октаэдров  $\text{DyF}_6$  (рис. 6, 7). Символ искажения структуры, соответствующий таким поворотам, будет  $(\varphi, \varphi, \psi)$ .

О том, что происходит с атомами структуры в промежуточных фазах  $G_1$  и  $G_2$ , можно судить только из косвенных экспериментов [10,11], а не из прямого определения структуры. Итак, по данным [10,11] в тетрагональной фазе  $G_1$  атомы F смещаются таким образом, что эти смещения можно представить как повороты октаэдров типа  $\varphi$  вокруг оси четвёртого порядка (рис. 1). ФП из  $G_0$  в тетрагональную  $G_1$  осуществляется вторым родом. При этом октаэдры практически не искажаются. На это указывает температурное поведение параметров кристаллической ячейки  $\text{Cs}_2\text{RbDyF}_6$  [10]. Символ искажения —  $(\varphi, 0, 0)$ . В следующей моноклинной фазе  $G_2$  к уже существующему повороту скачком добавляется поворот  $\varphi$ , но

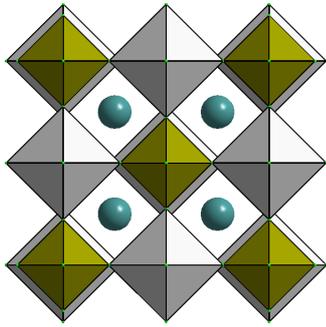


Рис. 6. Структура исходной кубической фазы  $\text{Cs}_2\text{RbDyF}_6$  при температуре  $T = 293$  К. Проекция вдоль оси четвёртого порядка. Октаэдры  $\text{DyF}_6$  меньшего размера, чем  $\text{RbF}_6$ , в пустотах между октаэдрами находятся ионы Cs

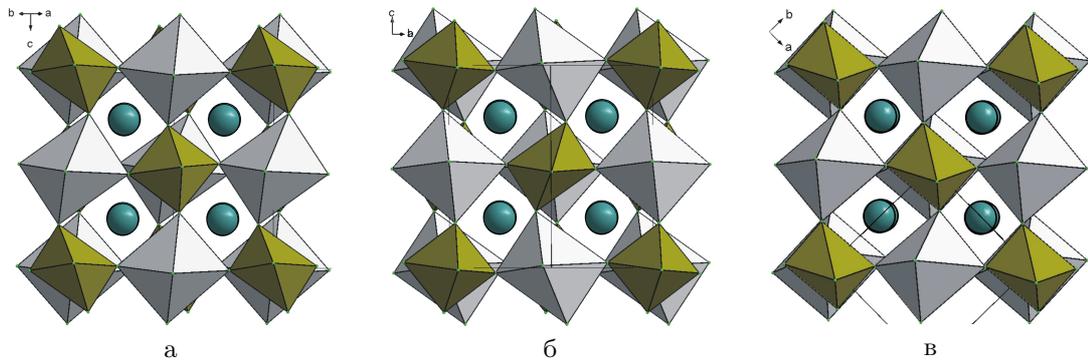


Рис. 7. Структура моноклинной фазы  $\text{Cs}_2\text{RbDyF}_6$  при температуре  $T = 130$  К: а, б, в — проекции вдоль осей  $a_0$ ,  $b_0$ ,  $c_0$  исходной кубической фазы соответственно. Символ искажения —  $(\varphi, \varphi, \psi)$

только вокруг другой тетрагональной оси. ФП есть переход первого рода. Результирующий символ искажения структуры для фазы  $G_2$  будет  $(\varphi, \varphi, 0)$  [11].

Итак, судя по уточнённым структурам фаз  $G_0$  и  $G_3$ , критическими ПП во всех ФП  $\text{Cs}_2\text{RbDyF}_6$  являются повороты типа  $\varphi$  и  $\psi$  октаэдров  $\text{DyF}_6$ . Их значения при температуре 130 К следующие:  $\varphi \sim 8^\circ$ ,  $\psi \sim 5^\circ$ . Они преобразуются по критическим НП  $11 - 9 (\Gamma_4^+)$  и  $10 - 3 (X_3^+)$ . Как показано в [9], с этими критическими НП связаны не критические НП  $11 - 5 (\Gamma_3^+)$ ,  $11 - 7 (\Gamma_5^+)$ ,  $10 - 5 (X_2^+)$  и  $10 - 9 (X_5^+)$ . Действие ПП, преобразующихся по этим не критическим представлениям, сводится к различным искажениям октаэдрических групп и смещениям атома Cs. Как видно из рис. 6, 7 и табл. 4, искажения октаэдров в фазе  $G_3$  значительны. Отметим смещение атома Cs, которое в основном зависит от НП  $10 - 9 (X_5^+)$  и суммарно составляет  $\sim 0,1$  Å практически вдоль диагонали грани кубической ячейки. Многочисленные структурные данные по галоидным эльпасолитам показывают [15 – 20], что интенсивности сверхструктурных рефлексов в большей степени зависят от смещений атомов, находящихся в пустотах, образованных октаэдрами. В кристалле  $\text{Cs}_2\text{RbDyF}_6$  смещения атома Cs незначительны. Поэтому, несмотря на то, что Cs обладает значительной рассеивающей способностью, интенсивности сверхструктурных рефлексов малы (см. рис. 4). К сказанному добавим, вся картина смещений в  $G_3$  получена при температуре  $T = 130$  К, т. е. на 66 К ниже, чем температура ФП  $T_3 = 196$  К, и на 121 К ниже, чем температура ФП  $T_1 = 251$  К. То есть можно считать, все искажения, как критические, так и не критические, при такой температуре имеют значения, близкие к максимальным.

Таблица 3. Координаты и изотропные тепловые параметры ионов кристалла Cs<sub>2</sub>RbDyF<sub>6</sub> кубической G<sub>0</sub> и моноклинной G<sub>3</sub> фаз. В скобках указаны стандартные отклонения

Пр. группа		<i>Fm</i> $\bar{3}$ <i>m</i>			
Параметры ячейки		$a = 9.659(4) \text{ \AA}, T = 293 \text{ K}$			
$R_{DDM}, R_B$		11.6%, 2.4%			
Атом	Позиция	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{iso}, \text{ \AA}^2$
Cs	8c	0.25	0.25	0.25	0.039(1)
Rb	4b	0	0	0.5	0.022(2)
Dy	4a	0	0	0	0.015(1)
F	24e	0.230(2)	0	0	0.086(2)
Пр. группа		<i>P2</i> <sub>1</sub> / <i>n</i>			
Параметры ячейки		$a = 6.8072(8) \text{ \AA}, b = 6.8012(9) \text{ \AA}, c = 9.6379(2) \text{ \AA},$			
$R_{DDM}, R_B$		$\beta = 90.356(7)^\circ, T = 130 \text{ K}$			
		11.8%, 4.8%			
Атом	Позиция	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{iso}, \text{ \AA}^2$
Cs	4e	0.497(2)	0.009(1)	-0.249(2)	0.016(2)
Rb	2b	0	0	0.5	0.008(4)
Dy	2a	0	0	0	0.004(2)
F <sub>1</sub>	4e	-0.103(6)	-0.009(7)	-0.209(6)	0.013(2)
F <sub>2</sub>	4e	0.267(1)	0.225(1)	-0.002(1)	0.013(2)
F <sub>3</sub>	4e	0.217(9)	-0.193(1)	-0.052(1)	0.013(2)

Таблица 4. Основные расстояния и углы структуры кубической и моноклинной фаз Cs<sub>2</sub>RbDyF<sub>6</sub>

Расстояния, \AA	293 K	130 K	Углы, °	293 K	130 K
Dy — F <sub>1</sub>	2.222(5)	2.13(6)	F1 — Dy — F <sub>3</sub>	90	89(2)
Dy — F <sub>2</sub>	2.222(5)	2.38(9)	F2 — Dy — F <sub>3</sub>	90	82(3)
Dy — F <sub>3</sub>	2.222(5)	2.04(8)	F1 — Dy — F <sub>2</sub>	90	75(3)
Rb — F <sub>1</sub>	2.608(5)	2.90(6)			
Rb — F <sub>2</sub>	2.608(5)	2.45(9)			
Rb — F <sub>3</sub>	2.608(5)	2.88(8)			

## Заключение

Уточнённая структура моноклинной фазы G<sub>3</sub> убедительно доказывает, что во всех ФП критическими искажениями исходной кубической эльпасолитной структуры Cs<sub>2</sub>RbDyF<sub>6</sub> являются повороты октаэдрических групп DyF<sub>6</sub>. Однако для объяснения совокупности экспериментальных данных необходим учёт не критических смещений атомов, которые сводятся к искажениям октаэдров и смещениям атомов Cs.

Итак, всю цепочку ФП в кристалле Cs<sub>2</sub>RbDyF<sub>6</sub> символически можно представить в виде  $Fm\bar{3}m \xrightarrow[(\varphi, 0, 0)]{11-9(\Gamma_4^+)} I4/m \xrightarrow[(\varphi, \varphi, 0)]{11-9(\Gamma_4^+)} I2/m \xrightarrow[(\varphi, \varphi, \psi)]{11-9(\Gamma_4^+) \oplus 10-3(X_3^+)} P2_1/n$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ для поддержки ведущих научных школ РФ (НШ-4828.2012.2).

## Список литературы

- [1] К.С.Александров, Б.В.Безносиков, Перовскитоподобные кристаллы, Новосибирск, Наука, 1997.
- [2] К.С.Александров, Б.В.Безносиков, Перовскиты. Настоящее и будущее. (Многообразие прафаз, фазовые превращения, возможности синтеза новых соединений), Новосибирск, Изд-во СО РАН, 2004.
- [3] С.В.Мисюль, Симметричный анализ решёточных колебаний и искажённые фазы в структуре эльпасолита  $A_2BB'X_6$ , *Кристаллография*, **29**(1984), №5, 941–944.
- [4] К.С.Александров, С.В.Мисюль, Фазовые переходы, связанные с ротационными искажениями структуры в кристаллах, родственных перовскиту, *Кристаллография*, **26**(1981), №5, 1074–1085.
- [5] K.S.Aleksandrov, J.Bartolome, Structural Distortions in Families of Perovskite — like Crystals, *Phase Transitions*, **74**(2001), 255–336.
- [6] О.В.Ковалёв, Неприводимые и индуцированные представления и копредставления Федоровских групп, М., Наука, Гл. ред. физ.-мат. лит., 1986.
- [7] S.C.Miller, W.F.Love, Tables of Irreducible Representations of The Space Groups and Corepresentations of Magnetic Space Groups, USA, Colorado, Boulder: Pruett Press Boulder, 1967.
- [8] В.П.Сахненко, В.М.Таланов, Г.М.Чечин, Теоретико-групповой анализ полного конденсата, возникающего при структурных фазовых переходах, *Физика металлов и металловедение*, **62**(1986), В. 5, 847–856.
- [9] K.S.Aleksandrov, S.V.Misyul, E.E.Baturinets, Symmetrical Analysis of Structural Phase Transitions in Crystals with the  $O_h^5$  Space Group, *Ferroelectrics*, **354**(2007), 60–68.
- [10] М.В.Горев, И.М.Искорнев, Л.А.Кот, С.В.Мисюль, И.Н.Флеров, Термодинамические свойства эльпасолитов  $Cs_2RbDyF_6$  и  $Cs_2KDyF_6$ , *ФТТ*, **27**(1985), В. 6, 1723–1729.
- [11] K.S.Aleksandrov, S.V.Melnikova, S.V.Misjul, Successive Phase Transitions in Ferroelastic  $Cs_2RbDyF_6$  with Elpasolite-Type Structure, *Phys. stat. sol. (a)*, **104**(1987), 545–548.
- [12] L.A.Solovyov, Full-profile refinement by derivative difference minimization, *J. Applied Crystallography*, **37**(2004), 1–7.
- [13] L.A.Solovyov, A.M.Astachov, M.S.Molokeev, A.D.Vasiliev, Powder diffraction crystal structure analysis using derivative difference minimization: example of the potassium salt of 1-(tetrazol-5-yl)-2-nitroguanidine, *Acta Crystallographica*, **B61**(2005), 435–442.
- [14] H.M.Rietveld, A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, *J. Appl. Crystallogr.*, **32**(1999), 115–119.
- [15] И.Н.Флеров, М.В.Горев, С.В.Мельникова, С.В.Мисюль, В.Н.Воронов, К.С.Александров, Фазовые переходы в эльпасолите  $Rb_2KScF_6$ , *ФТТ*, **34**(1992), В. 7, 2185–2195.
- [16] И.Н.Флеров, М.В.Горев, С.В.Мельникова, С.В.Мисюль, В.Н.Воронов, К.С.Александров, А.Трессо, Ж.Граннек, Ж.-П.Шаминад, Р.Лабардель, Х.Гэнгар, Исследование последовательности фазовых переходов  $Fm\bar{3}m \rightarrow I4/m \rightarrow P2_1/n$  в эльпасолитах  $Rb_2KInF_6$  и  $Rb_2KLuF_6$ , *ФТТ*, **34**(1992), В. 11, 3493–3500.

- [17] В.Н.Воронов, М.В.Горев, С.В.Мельникова, С.В.Мисюль, И.Н.Флеров, Структурные фазовые переходы в эльпасолитах  $\text{Rb}_2\text{KHoF}_6$  и  $\text{Rb}_2\text{KTbF}_6$ , *ФТТ*, **33**(1991), В. 10, 2945–2947.
- [18] М.В.Горев, И.Н.Флеров, В.Н.Воронов, С.В.Мисюль, Фазовые р-Т диаграммы эльпасолитов  $\text{Rb}_2\text{KB}^{3+}\text{F}_6$  ( $\text{B}^{3+} = \text{Ho}, \text{Dy}, \text{Tb}$ ), *ФТТ*, **35**(1993), В. 4, 1022–1027.
- [19] H.Faget, J.Grannec, A.Tressaud, V.Rodriguez, T.Roisnel, I.N.Flerov, M.V.Gorev, Neutron powder refinements of three allotropic varieties of  $\text{Rb}_2\text{KScF}_6$ , *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry*, **33**(1996), №4, 893–905.
- [20] К.С.Александров, С.В.Мисюль, М.С.Молокеев, В.Н.Воронов, Структуры искажённых фаз, критические и некритические смещения атомов эльпасолита  $\text{Rb}_2\text{KInF}_6$  при фазовых переходах, *ФТТ*, **51**(2009), В. 12, 2359–2364.

## Structural Changes during Phase Transitions, Critical and Noncritical Order Parameters in the Elpasolite $\text{Cs}_2\text{RbDyF}_6$

Sergey V. Misjul  
Maksim S. Molokeev  
Liliya V. Osokina  
Ivan N. Saphonov

According to X-ray experiment on the powder sample determined the structure of the initial cubic and the low-temperature monoclinic phases of the crystal  $\text{Cs}_2\text{RbDyF}_6$ . The refinement of the profile and structural parameters has been carried out by the technique implemented in the DDM program, which minimizes the differences between the derivatives of the calculated and measured X-rays intensities over the entire profile of the X-ray diffraction pattern. The results obtained have been discussed using the group-theoretical analysis of the complete order parameters condensate, which takes into account the critical and noncritical atomic displacements and permits the interpretation of the experimental data obtained previously. It has been reliably established that the sequence of changes in the symmetry during phase transitions in  $\text{Cs}_2\text{RbDyF}_6$  can be represented as  $Fm\bar{3}m \xrightarrow[(\varphi, 0, 0)]{11-9(\Gamma_4^+)} I4/m \xrightarrow[(\varphi, \varphi, 0)]{11-9(\Gamma_4^+)} I2/m \xrightarrow[(\varphi, \varphi, \psi)]{11-9(\Gamma_4^+) \oplus 10-3(\chi_3^+)} P2_1/n$ .

Keywords: elpasolite, X-ray experiment, structural data, a complete condensate of order parameters, irreducible representations, critical distortion, phase transition.