

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК  
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ  
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ им. Л. В. КИРЕНСКОГО

Препринт № 000-Ф

**ИОННАЯ ПОДВИЖНОСТЬ И  
СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ  $ABX_3$   
ТИПА ПЕРОВСКИТА**

В.Н.ВОРОНОВ

Красноярск 2006

**Ионная подвижность и свойства соединений  $ABX_3$  типа перовскита /  
Воронов В.Н.: Препринт №000Ф.- Красноярск: Институт физики СО РАН,  
2006.-64 с.**

Рассматривается строение ионных соединений со структурой перовскита и влияние на полиморфные превращения, диэлектрические и электропроводные свойства ионной подвижности, а также состава, условий кристаллизации, температуры. Предложенные зависимости для фтористых и окисных составов уменьшают затраты средств и времени в процессе прогнозирования и получения новых материалов.

## О ГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
1. Кристаллохимический анализ	6
2. Получение образцов	10
3. Исследование кристаллов	13
4. Анализ известных соединений и прогнозы	16
4.1. Модель полиморфных превращений	16
4.2. Параметр пропускания	23
5. Ионная подвижность	26
6. Твердые растворы	33
Заключение	35
Литература	38

© Институт физики им. Л. В. Киренского СО РАН

Работа выполнена в рамках программы ОФН РАН (проект 2.6) в лаборатории кристаллофизики Института физики им. Л.В. Киренского СО РАН и при финансовой поддержке Гранта Президента РФ для поддержки ведущих научных школ РФ (грант НШ – 939.2003.2).

## ВВЕДЕНИЕ

В физике конденсированного состояния существует класс явлений, обусловленный малыми смещениями, вращениями или поступательными движениями ионов и атомов внутри кристалла. Примерами таких явлений могут выступать полиморфные и сегнетоэлектрические превращения, ионная проводимость. Исследования внутренних движений позволяют лучше понять природу межатомных взаимодействий.

Еще в 1914 году Перси Вильям Бриджмен впервые исследовал необратимый полиморфный переход в фосфоре из желтой модификации в черную (12 кбар и 200°C). Черный фосфор резко отличался от желтой модификации своими свойствами. Фактически, был открыт неизвестный ранее физический способ создания новых материалов. Наиболее известным материалом, полученным Р. Уинторфом в результате необратимого полиморфного превращения нитрида бора из гексагональной фазы в кубическую модификацию со структурой алмаза, является боразон или, как иногда еще его называют, эльбор. По твердости эльбор сравним с алмазом, а по некоторым параметрам даже превосходит его.

При теоретическом анализе химических соединений иногда возможно пренебречь ковалентной составляющей химической связи, что значительно упрощает вычисления. Минимальный ковалентный, а соответственно максимальный ионный вклад в химическую связь [1] наблюдается в кристаллах с хлором, фтором и кислородом.

К составам с химической формулой  $ABX_3$  относят соединения с разной кристаллической структурой, в том числе и переменного состава, такие как вольфрамовые бронзы [2]. Благодаря своим замечательным электрическим и магнитным свойствам особый интерес представляют составы со структурой типа перовскита. К этому структурному типу относятся многие сегнетоэлектрики (СЭ), которые используются в самой быстро развивающейся отрасли - электронике. В настоящее время интенсивно исследуются композитные сегнетоэлектрические перовскиты - релаксоры, которые интересны большими диэлектрическими, пьезоэлектрическими, электромеханическими и пироэлектрическими постоянными. Релаксоры используются как материалы для устройств памяти, сенсоров, пьезотрансформаторов, головок для принтеров, ультразвуковых моторов, многослойных конденсаторов и приводов.

В литературе описаны разные подходы к прогнозированию критических точек, в которых происходят полиморфные превращения. Например, Ю.Н. Веневцев в работе [3] предлагает формулу  $T_c = T_0 N$  ( $T_0 = 12.5\text{K}$ ,  $N = 1, 2, 3\dots$ ), полученную из соотношения  $k_B T_c = n \hbar \nu / d$ , где  $\nu$  - скорость продольной упругой волны вдоль направления наибольшей спонтанной деформации в момент полиморфного превращения со стороны низкотемпературной формы, независимо от свойств конкретных веществ.

При статических смещениях атомов, меньших, чем амплитуды тепловых колебаний  $\sqrt{u_s^2}$ , эти атомы будут разупорядочены тепловыми колебаниями. Если статические смещения больше  $\sqrt{u_s^2}$ , тогда образуются упорядоченные смещения с сохранением дальнего порядка. Для поиска сегнетоактивных соединений в окисных перовскитах и твердых растворах с перовскитовой структурой Веневцев предлагает использовать три критерия. Возникновению сегнетоактивности способствуют, по мнению Веневцева, наличие свободы для ионов А и В в кристаллической решетке, высокий эффективный заряд и большая поляризуемость ионов А и В, наличие неподеленных пар электронов в позициях А и Ян-Теллеровских катионов в позициях В.

Известно, что в кристаллах без центра симметрии возможно существование пьезоэффеクта и сегнетоэлектричества. Пространственные группы, в которых наиболее вероятны сегнетоэлектрические и сегнетоупругие свойства, были опубликованы K. Aizu [4].

S.C. Abrahams [5], вначале делал прогноз соединений, кристаллизующихся в определенную пространственную группу, с дальнейшим экспериментальным исследованием конкретных материалов. Зная координаты атомов, определяли их смещение вдоль полярной оси ( $\Delta z$ ). Для всех рассматриваемых соединений вычислялась  $T_c(K) = (K/2k_B)(\Delta z)^2 = 2 \cdot 10^4 (\Delta z)^2$  и  $P_s$ .

В случае отсутствия информации о пространственной группе соединения можно пользоваться «генетическим принципом поиска», предложенным И. Резом [6]. Этот принцип заключается в том, что «новые пьезоэлектрики целесообразно искать среди семейств веществ, в которых хотя бы один из представителей обладает явно выраженным пьезоэффектом». Благодаря такому подходу Рез установил наличие пьезоэлектрических свойств у сотен новых соединений. Им были выявлены такие факторы, которые способствуют возникновению пьезоэффеクта. Положительными факторами являются наличие в решетке пирамид, тетраэдров, октаэдров - легко деформируемых элементов структуры. Химические связи должны быть как можно более ковалентными.

Е.Г. Фесенко и А.Т. Шуваеву удалось выделить области существования сегнетоактивных окисных перовскитов на двухмерной диаграмме в координатах  $\Delta q$  (степень ковалентности сегнетоактивного катиона) и  $\Delta L_{kp}$  (величина напряженности связей, показывающая превышение межатомных расстояний над суммой соответствующих ионных радиусов) [7, 8]. Однако, они не предлагают критерии выбора направлений, в которых следует анализировать напряженность связей.

Кроме размеров образующих атомов на свойства кристалла влияют и их поляризуемости. Электронная и ионная поляризуемости использовались Г.А. Смоленским с соавторами для поиска новых сегнетоактивных

материалов в окисных системах [9]. Упрощенным критерием сегнетоэлектрической активности является условие  $a\gamma_L/v_0 > 1$ , где  $a$  – поляризуемости атомов,  $\gamma_L$  – фактор Лоренца,  $v_0$  – объем элементарной ячейки

Структуру кристаллов для наглядности принято представлять составленными из выделенных группировок атомов. Этот прием облегчает восприятие как высокосимметричного кристалла, так и его низкосимметричных модификаций. В структуре типа перовскита традиционно выделяют октаэдры  $[BX_6]$ . Каждый из атомов  $X$  принадлежит одновременно двум различным октаэдрам, поэтому разворот одного звена вызывает движение всех звеньев решетки в плоскости ортогональной к оси вращения. В результате получаем новую структуру с изменившимися межатомными расстояниями. Анализ возможных искажений, образующихся при вращении жестких октаэдров  $[BX_6]$  вокруг выделенных направлений, проводился в работах [10-12].

Наиболее интересными представляются работы [7, 8, 10, 13], авторы которых предлагают рассматривать напряженность связей в некотором выделенном направлении как феноменологический параметр, определяющий устойчивость структуры и зависящий от размеров элементарной ячейки, а также от размеров образующих атомов. Увеличение напряженности связи  $B - X$  или, другими словами, превышение суммы ионных радиусов над расстоянием между атомами  $B$  и  $X$  приводит к резкому возрастанию сил отталкивания в потенциале межатомного взаимодействия и тем самым понижению относительной устойчивости исходной структуры.

Материалы с повышенной ионной проводимостью - суперионные проводники или твердые электролиты используются в конденсаторах огромной емкости, таймерах, чрезвычайно надежных (хоть и медленных) запоминающих устройствах, селективных датчиках, батареях, топливных элементах, ионоселективных мембранах, преобразователях информации. Все твердотельные электрические и электрохимические устройства отличаются малыми размерами и высокой механической прочностью.

Поиск новых твердых электролитов проводят с использованием качественных оценок влияния различных параметров на подвижность ионов в рассматриваемых веществах. Повышенная подвижность обычно связывается с выполнением следующих эмпирических правил [14]:

- в кристаллической решетке должно быть достаточное число промежуточных, приблизительно эквивалентных позиций для каждого подвижного иона;
- координационное число для подвижного иона должно быть как можно ниже;
- большая ковалентность жесткой подрешетки сопутствует высокой подвижности;
- размер подвижного иона должен быть достаточно мал;

- пониженная температура плавления и малое изменение энтропии при плавлении.

Авторы работы [15] обнаружили связь между подвижностью ионов данного размера для соединений типа флюорита и величиной свободного пространства между ионами жесткой подрешетки без учета каких-либо других параметров. Корреляция между подвижностью ионов и такими термодинамическими характеристиками как энталпия плавления, энталпия образования собственных дефектов в кристалле обнаружена авторами [16].

Решение как научных, так и прикладных задач подразумевает поиск, получение и изучение материалов с требуемыми свойствами в удобном интервале температур. В настоящее время набор таких материалов явно недостаточен. В связи с этим обстоятельством разработка поисковых методов для новых веществ с заранее заданными свойствами представляет актуальную задачу физики конденсированного состояния. Объектами нашего исследования являются окисные и фтористые соединения типа перовскита. В работе используются кристаллохимические параметры (ионные радиусы, межатомные расстояния и поляризуемости ионов) для целенаправленного поиска новых соединений, в которых физические явления связаны с локальной и диффузионной подвижностью ионов.

## 1. КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Соединения с обобщенной формулой  $ABX_3$  могут кристаллизоваться в структурный тип перовскита (родоначальник - минерал  $\text{CaTiO}_3$ ), где  $A$ ,  $B$  - катионы,  $X$  - анионы  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\Gamma$ . Перовскитовая элементарная ячейка может быть кубической, с пространственной группой  $Pm\bar{3}m$  ( $O_h^1$ ), №221,  $z = 1$ ,  $B$  - (1a)  $(000)$ ,  $A$  - (1b)  $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ ,  $X$  - (3d)  $(\frac{1}{2}00,0\frac{1}{2}0,00\frac{1}{2})$ , [2]. Шесть ионов  $X$  образуют кристаллографический полигон в виде правильного октаэдра вокруг меньшего катиона  $B$ , а восемь крупных катионов  $A$  – правильный куб, рис. 1а. Двенадцать ионов  $X$ , удаленные на одинаковые расстояния от иона  $A$ , образуют кубооктаэдр, рис. 1б. Для каждого  $X$  ближайшими соседями будут как  $A$ , так и  $B$ , расположенные в виде тетрагональной бипирамиды и имеющие разные размеры и свойства, рис. 1с. Четыре  $A$  образуют квадратное основание бипирамиды со стороной, равной параметру элементарной ячейки  $a$ . Два  $B$  ( $R_B < R_A$ ), расположены на перпендикуляре к центру основания бипирамиды по обеим сторонам на расстояниях  $a/2$ .

Согласно [17], на гранях, ребрах и внутри рассмотренных полигонов свободное пространство будет иметь разную форму и размеры. Такие промежутки количественно характеризуются параметром  $R_j$ . Это радиус

сферы, которую можно разместить в промежутке типа  $j$ , и которая будет касаться атомов, ограничивающих этот промежуток.

Перовскитовая структура может быть составлена как из полиэдров, содержащих внутри  $X$ , так и из полиэдров, содержащих  $A$  и  $B$ , рис. 1. В первом случае пространство полностью заполнено бипирамидами, которые имеют общие ребра и грани, рис. 1c. Во втором случае пространство заполняется кубооктаэдрами и октаэдрами, содержащими  $A$  и  $B$ , рис. 1a, b. В кубооктаэдр, образованный атомами  $X$  вокруг  $A$ , может быть вписана одна сфера до касания со всеми  $X$ . В таком случае говорим о существовании одного типа позиций для  $A$ . Для ионов  $B$  в октаэдре из  $X$  также существует только один тип позиций. При рассмотрении тетрагональной бипирамиды из атомов  $A$  и  $B$  вокруг  $X$ , рис. 1c, в общем случае не удается вписать одну сферу, которая бы касалась всех шаров.

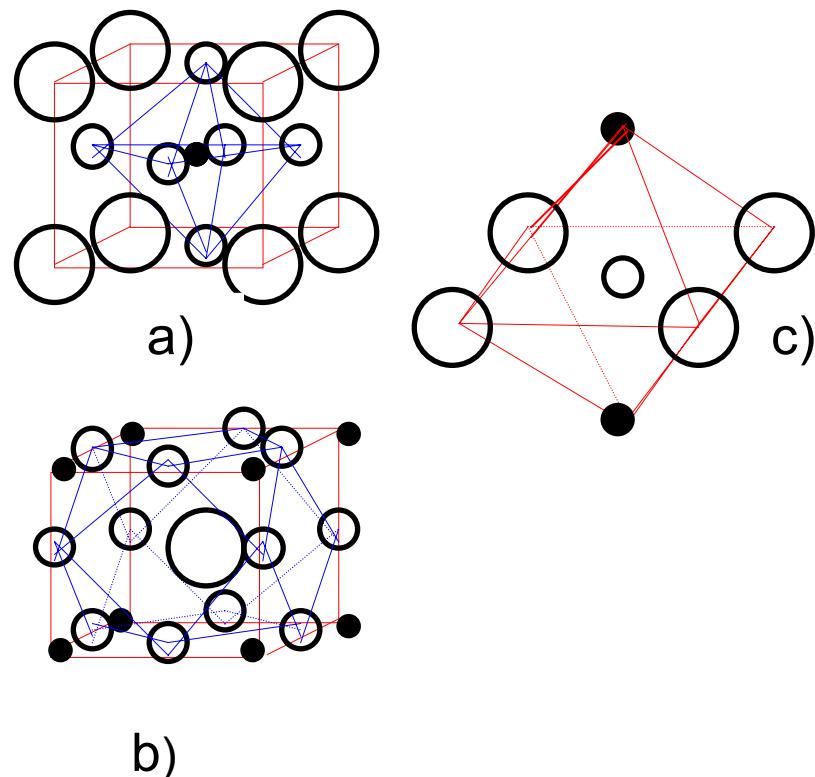


Рис. 1.

**Элементарная ячейка перовскита: а - с ионом  $B$  в центре, б - ячейка с централизованным ионом  $A$ , с – элементарная бипирамида из  $A$  и  $B$  вокруг  $X$ , (большие кружки -  $A$ , черные кружки -  $B$ , маленькие кружки –  $X$ ).**

Форма полости внутри бипирамиды характеризуется параметром  $P$ , равным отношению расстояния между внешними поверхностями двух  $B$  к расстоянию между поверхностями двух транс- $A$  (расположенными на концах диагоналей основания):

$$P = \frac{\frac{a}{2} - R_B}{\frac{a}{\sqrt{2}} - R_A}. \quad (1)$$

Только при  $P = 1$  в рассматриваемую бипирамиду можно поместить одну сферу, которая будет касаться всех шести ионов  $A$  и  $B$ , несмотря на

различия в их размерах, и ее центр будет совпадать с центром многогранника. Когда  $P \neq 1$ , в бипирамиду можно вписать сферы  $R_j$ , касающиеся только части катионов  $A$  и  $B$ . Теперь центры сфер могут и не совпадать с центром полиэдра, а число позиций, в которые можно мысленно поместить сферы, будет больше единицы.

При  $P < 1$ , внутри бипирамиды не могут быть вписаны сферы, касающиеся шести и пяти шаров. Среди различных четверок шаров только между двумя  $A$  принадлежащими одной стороне основания, и двумя  $B$ , расположенными в вершинах бипирамиды, может быть размещена сфера радиусом  $R_{ABAB}$  (тетраэдрическая позиция). Нижние индексы показывают количество и тип ионов, ограничивающих размер сферы, которую можно вписать в данный промежуток. Из всех возможных троек только между двумя  $B$  и одним  $A$  может быть внедрена сфера ( $R_{BAB}$ ). Между парами ионов только между двумя  $B$  можно вписать сферу ( $R_{BB}$ ), где

$$R_{BB} = \frac{a}{2} - R_B \quad (2)$$

$$R_{BAB} = \frac{3\left(\frac{a}{2}\right)^2 - a\sqrt{2}R_A + R_A^2 - R_B^2}{a\sqrt{2} - 2(R_A - R_B)} \quad (3)$$

$$R_{ABAB} = \frac{a}{4} \sqrt{\left(\frac{a}{2}\right)^2 - (R_A - R_B)^2} + 1 - \frac{R_A + R_B}{2}. \quad (4)$$

На рис. 2 показано расположение вписанных сфер  $R_{BB}$ ,  $R_{BAB}$  и  $R_{ABAB}$  в бипирамиде из  $A$  и  $B$  вокруг  $X$ . Все указанные позиции ограничены двумя одинаковыми атомами  $B$ , и поэтому их центры лежат в плоскости основания бипирамиды, рис. 2d. Вокруг одной позиции  $R_{BB}$ , с центром в середине основания, группируются по четыре позиции  $R_{BAB}$  и  $R_{ABAB}$ .

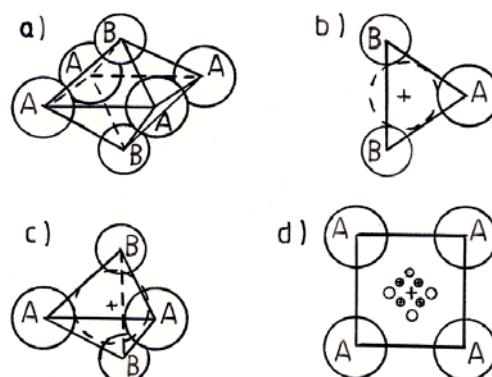


Рис. 2.

Элементарная тетрагональная бипирамида, образованная ионами  $A$  и  $B$  вокруг  $X$  (а), и ее элементы с расположенными в них позициями: б -  $R_{BAB}$ ; в -  $R_{ABAB}$ ; д - основание бипирамиды с центрами позиций  $R_{ABAB}$  - (O),  $R_{BAB}$  - ( $\otimes$ ),  $R_{BB}$  - (+). В пространственной группе  $O_h^1$  позициям  $R_{ABAB}$  соответствуют положения  $12h$ ,  $R_{BAB}$  -  $12j$ ,  $R_{BB}$  -  $3d$ .

Смещение от центра основания позиций  $R_{BAB}$  (на величину  $x_{BAB}$ ) происходит в сторону иона  $A$ , а  $R_{ABAB}$  - к середине расстояния между ионами  $A$  (на величину  $x_{ABAB}$ ), где

$$x_{BAB} = \frac{a}{\sqrt{2}} - R_A - R_{BAB}, \quad (5)$$

$$x_{ABAB} = \sqrt{\left(R_B + R_{ABAB}\right)^2 - \left(\frac{a}{2}\right)^2}. \quad (6)$$

При  $P > 1$ , внутри каждой бипирамиды может быть вписано по две сферы  $R_{4A-B}$ , ограниченных четырьмя ионами  $A$  и одним из ионов  $B$ . Центры позиций смещены из плоскости основания и их размеры вычисляются по следующей формуле:

$$R_{4A-B} = \frac{3\left(\frac{a}{2}\right)^2 - aR_B + R_B^2 - R_A^2}{a + 2(R_A - R_B)} \quad (7)$$

Еще одна сфера с центром в середине плоскости основания ограничена четырьмя ионами  $A$  с радиусом

$$R_{4A} = \frac{a}{\sqrt{2}} - R_A. \quad (8)$$

Центр позиции  $R_{4A-B}$  смещен от середины основания бипирамиды на величину

$$x_{4A-B} = \pm \sqrt{\left(R_A + R_{4A-B}\right)^2 - \frac{a^2}{4}} \quad (9)$$

Промежутки между ионами на поверхности полиэдров вычисляются по следующим формулам:

$$R_{2X} = \frac{a}{2\sqrt{2}} - R_X, \quad (10)$$

$$R_{3X} = \frac{a}{\sqrt{6}} - R_X, \quad (11)$$

$$R_{4X} = \frac{a}{2} - R_X, \quad (12)$$

$$R_{2A} = \frac{a}{2} - R_A, \quad (13)$$

$$R_{AB} = \frac{1}{2} \left( \frac{a\sqrt{3}}{2} - R_A - R_B \right), \quad (14)$$

$$R_{ABA} = \frac{3\left(\frac{a}{2}\right)^2 - a\sqrt{2}R_B - (R_A^2 - R_B^2)}{a\sqrt{2} + 2(R_A - R_B)}. \quad (15)$$

Как показали расчеты, проведенные для соединений типа перовскита с известными параметрами кубической ячейки, в случае  $P < 1$  выполняются следующие неравенства:

$$R_{BB} \leq R_{BAB} \leq R_{ABAB} \leq R_X. \quad (16)$$

Эти неравенства достаточно неожиданы. Получается, что в кубической фазе в большинстве соединений заселяются позиции  $3d$ , являющиеся минимальными позициями из всех рассмотренных.

Прецизионные структурные исследования, проведенные на ряде кристаллов фтористых перовскитов [18-20] показали, что ионы фтора имеют аномально высокие амплитуды тепловых колебаний. В то же время эти исследования не позволили надежно разделить модель, связанную с появлением мягких мод за счет ангармонизма тепловых колебаний, и модель порядок - беспорядок. Однако ряд косвенных данных (малое изменение энтропии при структурном превращении, экспериментальное обнаружение мягких мод решеточных колебаний) свидетельствуют в пользу модели ангармонизма и полиморфных превращений типа смещения. Для выяснения роли стерических параметров на свойства соединений в структурном типе перовскита необходимо проведение целенаправленных исследований как новых, так и уже известных материалов.

## 2. ПОЛУЧЕНИЕ ОБРАЗЦОВ

Из-за высокой ионности химической связи и поэтому максимальной применимости к ним формализма ионных радиусов, а также технологичности, устойчивости к внешним воздействиям, замечательным электрическим и магнитным свойствам (что позволяет использовать их во многих передовых отраслях науки и техники) оптимальными модельными кристаллами являются фториды и оксиды.

Большая часть окисных и фтористых соединений  $ABX_3$  может быть получена при нагреве исходных компонентов (в растворе, расплаве, твердофазном синтезе). Для промышленного производства окисных материалов чаще всего используются керамические технологии, которые благодаря использованию современных методов автоматического регулирования позволяют проводить многостадийные с использованием предшественников (прекурсоров) синтезы. При получении неустойчивых составов возможно применение механоактивации в планетарной мельнице при комнатной температуре. Возможно полиморфное превращение окисных дефицитных по анионам пирохлоров в перовскиты при повышении температуры синтеза и (или) давления. В результате термодинамического рассмотрения [3] обнаружено, что превращение может осуществляться в соединениях, для которых выполняется условие  $a_{\text{перовскита}}/a_{\text{пирохлора}} < 0.40$ .

Фторсодержащие соединения  $KMeF_3$  ( $Me = Mn, Co, Ni, Fe, Zn, Cr, Cu$ ) [21],  $BaLiF_3$  [22] синтезировались в растворе фтористоводородной кислоты. При этом часто возникают проблемы, связанные с трудностями удаления влаги и окислов из полученного реактива. Многие составы  $ABF_3$  ( $A$  - одновалентный катион,  $B$  – двухвалентный катион) синтезировались из реактивов  $AF$  и  $BF_2$  в расплаве [10]. Соединение  $NH_4FeF_3$  получали в герметичной платиновой бомбе при повышенном давлении и температуре 573К из  $NH_4F$  и  $FeF_2$  [23]. Чаще всего синтез фторсодержащих соединений производился твердофазным методом и из расплава [24], табл. 1.

Аммонийные фториды ( $NH_4)BF_3$  ( $B = Ni, Fe, Co, Zn, Cr, Mn, Cu, Cd$ ) при нормальном давлении разлагаются выше 473К. Поэтому для получения монокристаллов таких соединений, как правило, расплавные методы не годятся, хотя в качестве исключения из расплава получали кристаллы аммонийного хлорида марганца [25]. Малая растворимость аммонийных фторидов в воде не позволяет выращивать их и из водных растворов. Метод кристаллизации с помощью агар-агарового геля при температуре 308К (силикатный гель не пригоден из-за образования сложных силикатных фторидов) дает слишком маленькие кристаллы (до 2 мм) [26]. В конических платиновых заваренных тиглях из стехиометрических расплавов методом Бриджмена-Стокбаргера получены кристаллы  $CsCdF_3$ ,  $RbCdF_3$ ,  $TiCdF_3$ . В тигель входило по 200 г шихты, а из полученных образцов выбирались монокристаллические блоки хорошего оптического качества размером до полутора кубических сантиметров [27].

Нами были выращены монокристаллы  $CsCaF_3$ ,  $CsCdF_3$ ,  $CsMgF_3$ ,  $CsMnF_3$ ,  $CsPbF_3$ ,  $CsSrF_3$ ,  $KCaF_3$ ,  $KCdF_3$ ,  $KMgF_3$ ,  $KMnF_3$ ,  $KZnF_3$ ,  $NaMgF_3$ ,  $NaMnF_3$ ,  $RbCaF_3$ ,  $RbCdF_3$ ,  $RbPbF_3$ ,  $TiCdF_3$ ,  $TiCoF_3$ ,  $TiNiF_3$ ,  $TiPbF_3$ , пригодные по размеру и качеству для исследований. Кристаллы росли из расплава в тонкостенных платиновых ампулах, в вертикальных графитовых тиглях, направленной кристаллизацией в неподвижной платиновой лодочке и методом зонной плавки в подвижной платиновой лодочке [24].

Таблица 1

Получение фторсодержащих кристаллов  $ABF_3$ .

Хим. ф-ла	Лит-ра	Метод	Тигель	Размеры, мм	Условия роста
$\text{LiBaF}_3$	28 29	Чохральск. Бриджм.		$\varnothing 30$ , h 50	20 град/см 1.5 мм/час
$\text{NaMgF}_3$	30 31 32	Бриджм. Бриджм. раств.-распл.	графит графит	$\varnothing 16$ , h 48 7x10x12	Ar, 5 мм/час, 115 град/см 10-20 мм/час 20-50 град/час
$\text{KZnF}_3$	33 34 31 35 21 36	Чохр. гидротерм. Бридж. раств.-распл. Бридж. Бридж.	Cu Ag графит граф., Pt графит	$150 \text{ см}^3$ $8 \times 8 \times 8$ $1.5 \times 1.5 \times 10$ $1 \text{ мм}^3$	Ar 573К, 20 град/см, Фторагент, атм. Ar, $\text{F}_2$ , $\text{H}_2$ Ar, 3 мм/час
$2\% \text{Cr}$					
$\text{KMgF}_3$	30 28 31 32 37	Бридж. Стокб. Бридж. раств.-распл. Бридж.	графит графит графит графит	$\varnothing 16$ , h 30 $\varnothing 16$ , h 20 7x10x12	Ar, $\text{F}_2$ , $\text{H}_2$ , 100 град/см, 5-10 мм/час 20-50 град/час Ar, от 1023К
$\text{KCrF}_3$	21	Бридж.	граф., Pt	$1 \text{ мм}^3$	
$\text{KCuF}_3$	21	Бридж.	граф., Pt	$1 \text{ мм}^3$	
$\text{KNiF}_3$	21 38 39 40 41 35 37	Бридж. раств.-распл. раств.-распл. раств.-распл. раств.-распл. раств.-распл. Бридж.	граф., Pt Pt Pt графит	$1 \text{ мм}^3$ $8 \times 8 \times 8$ $4 \times 4 \times 4$ $5 \times 5 \times 5$ $0.9 \times 7.7 \times 11$	2-3.5 град/час, 1383-923К 2 град/час, 1233-573К 4 град/час, 1173-613К Ar, HF, 15 град/час, от 1073К 2 град/час, 1233-573К Ar, от 1023К, 2 град/час
$\text{KFeF}_3$	40 42 21	раств.-распл. раств.-распл. Бридж.	Mo, граф. Mo, граф. Pt, граф.	ребра 3 мм $1 \text{ мм}^3$	1.5 град/час, 1223-773К
$\text{KCoF}_3$	21 38 43 40 41 35 39	Бридж. раств.-распл. Бридж. раств.-распл. раств.-распл. раств.-распл. Бридж.	Pt, граф. графит Mo, Pt Pt Pt графит	$1 \text{ мм}^3$ 8x8x8 $1 \times 1.5 \times 5.7$	1 мм/час 4 град/час, 1323-673К Ar, HF, 15 град/час, от 1073К Ar, HF, 10 град/час, от 1173К Ar, от 1023К, 2 град/час
$\text{KMnF}_3$	30 44 45 46 41 35 47 21 37 41	Бридж. раств.-распл. раств.-распл. Бридж. раств.-распл. раств.-распл. Из геля Бридж. Бридж. раств.-распл.	графит Mo Pt графит Pt Pt Pt, граф. графит	$\varnothing 16$ , h 44 $3 \times 3 \times 2$ $5 \times 5 \times 8$ 0.1 большие	Ar, HF, 2-10 мм/час, 56 град/см $\text{N}_2$ , 1093-673К 5 град/час 1 мм/час Ar, HF, 15 град/час, от 1073К Ar, HF, 10 град/час, от 1173К Ar, от 1023К, 2 град/час Ar, HF, 15 град/час, от 1073К
c Co, Ni					
$\text{KCaF}_3$	32	раств.-распл.		$3 \times 3 \times 2$	(20-50) град/час
$\text{KCdF}_3$	32 31	раств.-распл. Бридж.	графит	$3 \times 3 \times 2$	(20-50) град/час Фторагент
$\text{AgNiF}_3$	48	раств.-распл.	стеклоуглер.	ребра 3 мм	Ar, от 973К, 0.8 град/час
$\text{NH}_4\text{MnF}_3$	47	из геля		до 2 мм	
$\text{NH}_4\text{SnF}_3$	49	из раствора	орг.стекло	неск. $\text{cm}^3$	
$\text{TiMnF}_3$	47	из геля		0.8	
$\text{TICdF}_3$	50	Бридж.	Pt	$1-15 \text{ см}^3$	15-20 мм/сутки, 8 град/см
$\text{RbFeF}_3$	51 42	Бридж. раств.-распл.	графит Mo, граф.	$\varnothing 13$ , h 50	Ar, $\text{F}_2$ , $\text{H}_2$
$\text{RbNiF}_3$	52	Бридж.	графит	$\varnothing 15$ , h 80	Ar, 5 мм/час
$\text{RbCoF}_3$	53	Бридж.	Pt	$8 \times 5 \times 3$	
$\text{RbMnF}_3$	44 47	раств.-распл. из геля	Mo	$3 \times 3 \times 2$ 0.2	$\text{N}_2$ , 1053-673К, 5 град/час
$\text{RbVF}_3$	44	раств.-распл.	Mo		$\text{N}_2$ , $\text{H}_2$ , 1073-673К, 3 град/час
$\text{RbCaF}_3$	54	Бридж.	Pt	$1 \text{ см}^3$	1-3 мм/час, 20 град/см
$\text{RbCdF}_3$	50	Бридж.	Pt	$1-1.5 \text{ см}^3$	15-20 мм/сутки, 8 град/см
$\text{CsFeF}_3$	51	Бридж.	Графит	$\varnothing 13$ , h 50	Ar, $\text{F}_2$ , $\text{H}_2$
$\text{CsMnF}_3$	55 47	Бридж. из геля	Pt	0.15	4 мм/час
$\text{CsCdF}_3$	50	Бридж.	Pt	$1-1.5 \text{ см}^3$	15-20 мм/сутки, 8 град/см

### 3. ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ

Для идентификации образцов и изучения их физических свойств использовались все доступные методы физики конденсированного состояния: рентгеновские, поляризационно-оптические, спектроскопия КР твердых тел, ДТА, калориметрические, ЯГР, ЯМР, ЭПР. Определение возможных траекторий движения ионов по кристаллической решетке может быть осуществлено с помощью метода EXAFS [56]. Рентгенофазный анализ проводился на порошковых образцах с помощью дифрактометра ДРОН 2.0. Высоко и низкотемпературные измерения проводились с помощью приставок ГПВТ-1500 и УРНТ-180. При этом контролировалось отсутствие отражений, характерных для исходных реагентов. При наличии посторонних рефлексов образцы квалифицировались как многофазные и в дальнейших исследованиях не использовались. Параметры элементарных ячеек известных соединений согласуются с результатами других исследователей [10, 57].

Свойства некоторых фторсодержащих перовскитов изучались в работах [58] - CsCaF<sub>3</sub>, [59] - CsCdF<sub>3</sub>, [60] - CsMnF<sub>3</sub>, [61-71] - CsPbF<sub>3</sub>, [58] – KCaF<sub>3</sub>, [59] - KCdF<sub>3</sub>, [72] - NaMnF<sub>3</sub>, [58] - RbCaF<sub>3</sub>, [59] - RbCdF<sub>3</sub>, [73] - RbPbF<sub>3</sub>, [59] - TiCdF<sub>3</sub>, [74] - TiCoF<sub>3</sub>, [75] - TiNiF<sub>3</sub>, [73] - TiPbF<sub>3</sub>, а также [17, 24, 76-78].

Так как в высокотемпературной фазе структура перовскитоподобных соединений кубическая, а значит оптически изотропная, то наиболее простым и точным способом определения их искажений является наблюдение кристаллов в поляризованном свете при разных температурах. Нами проводились поляризационно-оптические наблюдения кристаллических пластинок в интервале температур от 100 до 700 К. С помощью поляризационно-оптических и ДТА методов были обнаружены полиморфные превращения, связанные с изменением симметрии кристаллов в CsPbF<sub>3</sub>, RbPbF<sub>3</sub> и CsSrF<sub>3</sub>, соответственно, при 174 К, 478 К, 247 К.

В работе [79] для кубической формы RbPbF<sub>3</sub> авторы дают пространственную группу  $O_h^9$  и параметр ячейки  $a = 4.79 \text{ \AA}$  выше 623 К. Наши исследование RbPbF<sub>3</sub> на дериватографе методом ДТА показало наличие при 478 К тепловыделения примерно равному тепловому эффекту при плавлении. Других тепловых аномалий до температуры плавления (833 К) не обнаружено. Установлена кубическая модификация, типа перовскита,  $O_h^I$ ,  $a = 4.725 \text{ \AA}$ , 593 К.

Структура CsSrF<sub>3</sub> определялась ранее при комнатной температуре как кубическая с параметром  $a = 4.446 \text{ \AA}$  [79]. Для этого соединения нами были определены параметры элементарной ячейки как для высокотемпературной кубической ( $O_h^I$ , типа перовскита,  $a = 4.72 \text{ \AA}$ , 293 К), так и

низкотемпературной тетрагональной ( $a = 5.19 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.74 \text{ \AA}$ , при 223 К) модификации.

Соединение  $\text{CsPbF}_3$  исследовалось ранее в работе [80] и было обнаружено, что оно после высокотемпературного синтеза обладает кубической симметрией ( $a = 4.80 \text{ \AA}$ ). Длительный отжиг при 573 К переводит образец в низкотемпературное тетрагональное состояние. Нашиими исследованиями, проведенными на монокристаллах, установлено существование кубической модификации (типа перовскита,  $O_h^I$ ,  $a = 4.79 \text{ \AA}$ , [63]) от комнатной температуры до 174 К. Тетрагональная симметрия при комнатной температуре получалась в тех образцах, при изготовлении которых исходная шихта бралась в нестехиометрическом соотношении (с избытком фтористого цезия). Температура полиморфного превращения, измеренная вначале методом ДТА, уточнена с помощью адиабатического калориметра в интервале температур (90-300) К с использованием монокристаллического образца (отожженного в течение 50 часов при 600 К и давлении 1 Па) [81]. Аномалия  $C_p$ , рис.3, обнаружена при температуре  $T_c = 174.42 \pm 0.25$  К.

В кубической форме выше  $T_c$  спад теплоемкости проходит в два этапа: 174.4-180.0 К и 180-187.5 К. Изменение энтропии ( $\Delta S/R$ ), связанное с переходом, оказалось равным 0.73. Такое изменение энтропии оказывается необычайно большим для переходов типа смещения установленных в других перовскитах, в которых обычно  $\Delta S/R$  порядка 0.1. Аналогичное изменение энтропии было обнаружено в суперионном проводнике  $\text{Ag}_3\text{SI}$  [82], который в высокотемпературной форме имеет структуру кубического перовскита и подвижные ионы серебра занимают такие же положения, как и ионы фтора в  $\text{CsPbF}_3$ .

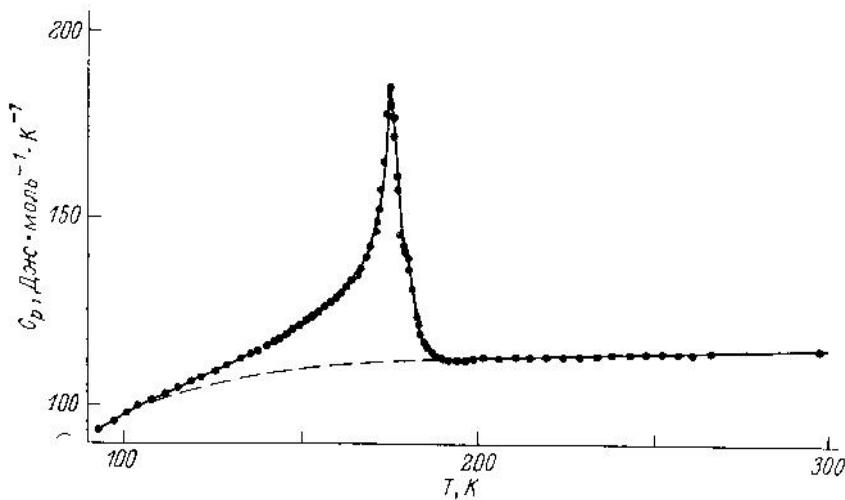


Рис. 3.

Температурная зависимость теплоемкости кристалла  $\text{CsPbF}_3$

В работах [83] высказывается гипотеза, объясняющая возникновение ионной проводимости резким увеличением числа дефектов в ионных кристаллах. Принципиальная возможность обнаружения изменения

концентрации дефектов при измерении объема образца была обоснована работами [84-91]. В работе [63] методом ЯМР появление подвижности ионов фтора наблюдалось при 220 К. Дифракция нейтронов в  $\text{CsPbF}_3$  [92] показала ромбоэдрические искажения ниже 187 К с изменением объема 0.113%. Нами была предпринята попытка экспериментальной проверки предложенной гипотезы о скачкообразном изменении концентрации точечных дефектов в кристаллах при возникновении ионной проводимости. С этой целью дилатометрическим методом был исследован образец  $\text{CsPbF}_3$  вдоль направления [100] в интервале температур 131-311 К. На зависимости коэффициента теплового расширения от температуры обнаружена аномалия при 174.42 К, которая соответствует аномалии в теплоемкости обусловленной полиморфным превращением при этой температуре. При 220 К аномалии теплового расширения не наблюдалось, хотя и был наибольший разброс точек, рис. 4. Таким образом, проводимость в  $\text{CsPbF}_3$ , по-видимому, не обусловлена предложенным в работах [83] механизмом умножения дефектов.

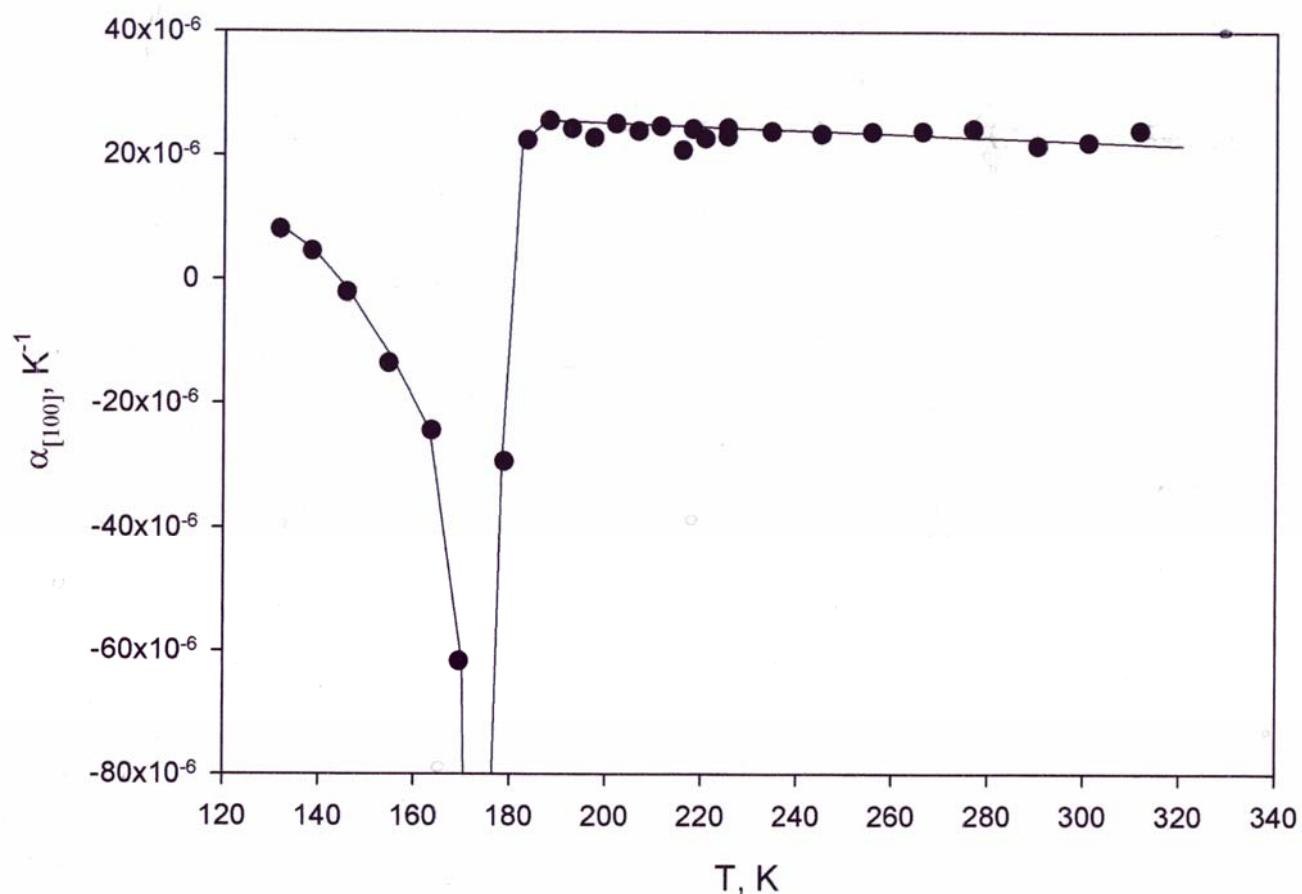


Рис. 4.

Температурная зависимость коэффициента теплового расширения кристалла  $\text{CsPbF}_3$  вдоль направления [100].

В разных полиморфных модификациях соединения могут обладать разными структурами и физическими свойствами. В соединении  $\text{RbCaF}_3$  [93] полиморфное превращение при 198К  $O_h^1 \rightarrow D_{4h}^{18}$  оказывает влияние на люминесценцию (изменение расстояний между ионами, участвующими в основно-валентных переходах влияет на спектральные и кинетические

характеристики люминесценции кристаллов). В этом составе также отмечено изменение угла поворота фторных октаэдров от температуры в тетрагональной фазе от 4 (190К) до 8 градусов (80К) (наши расчеты, табл. 3, дают 6.9 градусов).

Структурные превращения могут быть обусловлены не только разворотами октаэдров, но и их искажениями. Соединения  $\text{KCuF}_3$  ( $a = 4.13\text{\AA}$ ,  $c = 3.92 \text{\AA}$ ) и  $\text{KCrF}_3$  ( $a = 4.27\text{\AA}$ ,  $c = 4.01 \text{\AA}$ ) с пространственной группой  $P4/mmm$  исследовались в работе [94]. Тетрагональное искажение кубической структуры обоих соединений в результате эффекта Яна-Теллера приводит к сплющиванию октаэдров так, что две связи между фтором и переходным металлом оказываются короче четырех других.

## 4. АНАЛИЗ ИЗВЕСТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И ПРОГНОЗЫ

### 4.1. Модель полиморфных превращений

Кристаллохимический анализ был проведен нами для известных соединений и все они были разбиты на два подмножества с  $P < 1$  и  $P > 1$  по формуле 1. Расчетные параметры окисных соединений со структурой перовскита ( $P < 1$ ) приведены в таблице 2, а для  $P > 1$  – в таблице 5. Расчетные параметры галоидных соединений приведены в таблицах 3, 4 ( $P < 1$ ) и 6 ( $P > 1$ ).

Для соединений  $ABX_3$  типа перовскита с  $P < 1$  предполагается [24], что ионы  $X$  в высокотемпературной кубической фазе движутся внутри своего координационного полиэдра по траекториям, объединяющим позиции  $R_{BB}$ ,  $R_{BAB}$ ,  $R_{ABAB}$ , а при охлаждении кристалла ниже некоторой критической температуры ( $T_c$ ) ионы  $X$  "замерзают" в одном из четырех положений максимальной позиции ( $R_{ABAB}$ ). Такое изменение координат ионов  $X$  и, соответственно, симметрии решетки при охлаждении ниже  $T_c$  позволяет моделировать структурные превращения типа порядок-беспорядок с большим изменением энтропии, до  $R\ln 4$ . Для катионов в кубической модификации такая локальная подвижность не предполагается, так как для каждого из этих ионов имеется только по одной максимальной позиции, рис. 1a, b.

Ранее в  $\text{KMnF}_3$ ,  $\text{TiCdF}_3$ ,  $\text{RbCdF}_3$ ,  $\text{RbCaF}_3$  наблюдалась полиморфные превращения,  $O_h^I \Leftrightarrow D_{4h}^{18}$ , сопровождающиеся искажениями кристаллической решетки [95-97]. Такая пространственная группа может реализовываться, как установили авторы [10], в случае разворота связанных октаэдров  $\text{BF}_6$  таким образом, что октаэдры повернуты в противоположные стороны в соседних слоях, ортогональных оси вращения. Классификация различных поворотов октаэдров, связанных с фазовыми переходами в перовскитах проведена в работе [11].

Измеренные углы поворотов элементарных октаэдров  $[BX_6]^4-$ , достаточно хорошо согласуются с вычисленными значениями, полученными в предлагаемой модели, табл. 3, 4. Для всех кристаллов в низкотемпературных фазах прогнозируются координаты атомов, углы поворота октаэдров и асимметрия тепловых колебаний ионов X.

В кристаллах  $TiMnF_3$ ,  $CsCaF_3$  с  $P \approx 1$  (табл. 3) искажения кубической решетки в изученном интервале температур не обнаружены. Действительно, в случае если  $P = 1$ , все ионы находятся в единственных максимальных позициях, и тогда в таких соединениях не должно быть полиморфных превращений связанных с анализируемым влиянием стерических факторов. Тепловые колебания анионов должны приближаться к изотропным колебаниям, а их амплитуды должны линейно уменьшаться с понижением температуры.

Таблица 2

**Расчетные параметры окисных соединений со структурой перовскита ( $P < 1$ ) вычислялись по формулам (1-6, 20), где  $a$  - параметры кубической ячейки,  $T_c$  - температуры искажений кубической модификации,  $\varphi_{изм}$  - углы разворота октаэдров. Ионные и кристаллические радиусы (расчеты на основе кристаллических радиусов приведены в скобках) взяты из таблиц [98], ICDD – международный банк дифракционных данных.**

Хим. ф - ла	$a$ , Å	$T_c$ , K	$R_{BB}$ , Å	$R_{BAB}$ , Å	$R_{ABAB}$ , Å	$x_{ABAB}$ , Å	$\varphi_{выч.}$ , град.	$P$	$\rho_{ABAB} - \rho_{BAB}$
BaPbO <sub>3</sub>	4.261 [ICDD]	673, [8].	1.356 (1.216)	1.356 (1.216)	1.357 (1.217)	0.07 (0.07)	1.8 (1.8)	0.966 (0.962)	0.002 -0.002
CaTiO <sub>3</sub>	3.895 [ICDD]		1.343 (1.203)	1.344 (1.204)	1.345 (1.205)	0.10 (0.10)	2.9 (2.9)	0.949 (0.944)	0.006 (0.006)
CaZrO <sub>3</sub>	4.020 [ICDD]		1.290 (1.150)	1.300 (1.160)	1.310 (1.170)	0.28 (0.28)	8.0 (8.0)	0.859 (0.844)	0.006 (0.007)
CdTiO <sub>3</sub>	3.750 [ICDD]		1.270 (1.130)	1.271 (1.131)	1.273 (1.133)	0.10 (0.10)	3.0 (3.0)	0.947 (0.940)	0.010 (0.010)
LaCrO <sub>3</sub>	3.880 [ICDD]	1303 [8]	1.325 (1.185)	1.326 (1.186)	1.327 (1.187)	0.08 (0.08)	2.4 (2.4)	0.958 (0.953)	0.087 (0.087)
LaFeO <sub>3</sub> (L) (H)	3.926 [ICDD]		1.413 (1.273)	1.413 (1.273)	1.413 (1.273)	0.004 (0.004)	0.12 (0.1)	0.998 (0.998)	0.069 (0.069)
			1.318 (1.178)	1.320 (1.180)	1.323 (1.183)	0.13 (0.13)	3.9 (3.9)	0.931 (0.923)	0.066 (0.066)
LaNiO <sub>3</sub> (L) (H)	3.861 [ICDD]		1.371 (1.231)	1.371 (1.231)	1.371 (1.231)	0.0005 (0.0005)	0.01 (0.01)	1.000 (1.000)	0.097 (0.097)
			1.331 (1.191)	1.331 (1.191)	1.331 (1.191)	0.055 (0.055)	1.6 (1.6)	0.971 (0.968)	0.095 (0.094)
LaScO <sub>3</sub>	4.129 [ICDD]	1223	1.319 (1.179)	1.332 (1.192)	1.344 (1.204)	0.318 (0.318)	8.8 (8.8)	0.846 (0.831)	0.063 (0.064)
NaNbO <sub>3</sub>	3.906 [ICDD]	913 [126]	1.313 (1.173)	1.314 (1.174)	1.315 (1.175)	0.082 (0.08)	2.4 (2.4)	0.957 (0.952)	-0.045 (-0.044)
NaTaO <sub>3</sub>	3.889 [8]	748	1.304 (1.164)	1.305 (1.165)	1.306 (1.166)	0.077 (0.077)	2.3 (2.3)	0.959 (0.955)	-0.056 (-0.056)
PrAlO <sub>3</sub>	3.799 [ICDD]		1.365 (1.224)	1.365 (1.225)	1.365 (1.225)	0.031 (0.017)	0.9 (0.5)	0.984 (0.990)	0.106 (0.105)
SmAlO <sub>3</sub>	3.71 [8]	1073	1.320 (1.180)	1.321 (1.181)	1.322 (1.182)	0.088 (0.088)	2.7 (2.7)	0.954 (0.949)	0.095 (0.094)

Таблица 3

**Расчетные параметры фтористых соединений со структурой перовскита ( $P<1$ ) вычислялись по формулам (1-6, 20) на основании данных из [10, 24, 99], где  $a$  - параметры кубической ячейки,  $T_c$  - температуры искажений кубической модификации,  $\varphi_{изм}$  - углы разворота октаэдров. Ионные и кристаллические радиусы (расчеты на основе кристаллических радиусов приведены в скобках) взяты из таблиц [98].**

Хим. ф - ла	$a$ , Å	$T_c$ , K	$R_{BB}$ , Å	$R_{BAB}$ , Å	$R_{ABAB}$ , Å	$X_{ABAB}$ , Å	$\varphi_{выч.}$ , град.	$\varphi_{изм.}$ , град	$P$	$\rho_{ABAB} - \rho_{BAB}$
NaMgF <sub>3</sub>	3.955	1173	1.258 (1.118)	1.263 (1.123)	1.268 (1.128)	0.200 (0.202)	5.8 (5.8)		0.894 (0.882)	0.020 (0.020)
KMnF <sub>3</sub> (H)	4.190	189	1.265 (1.125)	1.266 (1.126)	1.267 (1.127)	0.08 (0.08)	2.2 (2.2)	8	0.956 (0.951)	0.025 (0.025)
KCaF <sub>3</sub>	4.375		1.188 (1.048)	1.202 (1.062)	1.216 (1.076)	0.352 (0.352)	9.1 (9.1)		0.817 (0.797)	0.026 (0.027)
KCdF <sub>3</sub>	4.334	485	1.217 (1.077)	1.226 (1.088)	1.235 (1.095)	0.28 (0.28)	7.3 (7.3)	8	0.854 (0.838)	0.016 (0.017)
AgMgF <sub>3</sub>	3.918		1.239 (1.099)	1.240 (1.100)	1.240 (1.101)	0.072 (0.10)	2.1 (2.9)		0.960 (0.939)	
AgZnF <sub>3</sub>	3.972		1.106 (1.246)	1.109 (1.248)	1.111 (1.249)	0.14 (0.11)	4.0 (3.3)		0.915 (0.938)	
AgCoF <sub>3</sub> (L) (H)	3.983		1.341 (1.202)	1.342 (1.202)	1.342 (1.202)	0.01 (0.02)	0.2 (0.6)		0.994 (0.988)	
AgMnF <sub>3</sub> (L) (H)	4.03		1.345 (1.205)	1.345 (1.205)	1.345 (1.206)	0.03 (0.06)	1.0 (1.8)		0.982 (0.964)	
1.185 (1.045)	1.193 (1.054)	1.200 (1.063)	0.25 (0.27)	7.0 (7.7)		0.865 (0.836)				
TiCdF <sub>3</sub>	4.395	191	1.247 (1.107)	1.253 (1.113)	1.258 (1.118)	0.22 (0.22)	5.7 (5.6)	8	0.886 (0.874)	0.064 (0.064)
TiMnF <sub>3</sub> (H)	4.250		1.295 (1.155)	1.295 (1.155)	1.295 (1.155)	0.01 (0.01)	0.3 (0.4)		0.992 (0.991)	0.077 (0.077)
TiHgF <sub>3</sub>	4.475		1.217 (1.077)	1.230 (1.09)	1.241 (1.101)	0.33 (0.33)	8.3 (8.3)		0.831 (0.814)	
RbCdF <sub>3</sub>	4.398	124	1.249 (1.109)	1.253 (1.113)	1.257 (1.117)	0.19 (0.19)	4.9 (4.9)	4.6	0.899 (0.887)	0.036 (0.036)
RbCaF <sub>3</sub>	4.452	198	1.226 (1.086)	1.234 (1.094)	1.242 (1.102)	0.27 (0.27)	6.9 (6.9)	6.8	0.859 (0.843)	0.044 (0.040)
RbPbF <sub>3</sub>	4.725	478	1.172 (1.032)	1.209 (1.068)	1.242 (1.102)	0.59 (0.58)	13.9 (13.7)		0.723 (0.697)	0.021 (0.027)
RbHgF <sub>3</sub>	4.47		1.215 (1.075)	1.225 (1.085)	1.235 (1.095)	0.30 (0.30)	7.7 (7.7)		0.843 (0.826)	
CsSrF <sub>3</sub>	4.72	247	1.180 (1.040)	1.194 (1.055)	1.208 (1.068)	0.37 (0.37)	8.9 (8.9)		0.810 (0.789)	0.058 (0.060)
CsHgF <sub>3</sub>	4.57		1.265 (1.125)	1.266 (1.127)	1.268 (1.128)	0.12 (0.12)	3.0 (3.0)		0.936 (0.929)	
CsEuF <sub>3</sub>	4.77		1.215 (1.075)	1.229 (1.090)	1.243 (1.103)	0.37 (0.37)	8.8 (8.8)		0.814 (0.795)	0.051 (0.052)
CsCaF <sub>3</sub>	4.523		1.261 (1.121)	1.262 (1.122)	1.263 (1.123)	0.08 (0.08)	2.0 (2.0)		0.957 (0.952)	0.066 (0.066)
CsPbF <sub>3</sub>	4.80	174	1.210 (1.070)	1.227 (1.087)	1.243 (1.103)	0.40 (0.40)	9.5 (9.5)		0.799 (0.779)	0.030 (0.032)

Причиной возникновения множественных позиций для ионов  $X$  (рис. 2d), является несоответствие межатомных расстояний  $A - X$ ,  $B - X$  соответствующим суммам ионных радиусов. Таким образом, предлагаемый механизм полиморфных превращений логически вытекает из развития и конкретизации идей, предложенных в работах [10, 13]. Для каких-либо кристаллохимических прогнозов необходимо знание параметра кубической элементарной ячейки ( $a$ ) изучаемых соединений. В соединениях, для которых известны кубические параметры, установлено соответствие между вычисленными и наблюдаемыми углами поворотов октаэдров  $BX_6$  приструктурной перестройке с понижением симметрии. Параметры неизвестных кубических ячеек могут быть спрогнозированы на основании

их зависимостей от размеров образующих атомов. Подобные зависимости для фторидов приведены на рис. 5 [24].

Наличие таких зависимостей позволяет предложить для синтеза малоизученные вещества, в которых  $P$  должно быть меньше единицы, и, соответственно, полиморфные превращения связаны с разворотами октаэдров.

Таблица 4

**Расчетные параметры хлористых и бромистых соединений со структурой перовскита ( $P < 1$ ) вычислялись по формулам (1-6, 20) на основании данных из [10], где  $a$  - параметр кубической ячейки,  $T_c$  - температуры искажений кубической модификации,  $\varphi_{изм}$  - измеренные углы разворота октаэдров. Ионные и кристаллические радиусы (расчеты на основе кристаллических радиусов приведены в скобках) взяты из таблиц [98].**

Хим. ф - ла	$a$ , Å	$T_c$ , K	$R_{BB}$ , Å	$R_{BAB}$ , Å	$R_{ABAB}$ , Å	$\chi_{ABAB}$ , 1	$\varphi_{выч.}$ , град.	$\varphi_{изм.}$ , град	$P$
KMgCl <sub>3</sub>	5.00	448	1.780 (1.640)	1.783 (1.643)	1.785 (1.645)	0.159 (0.159)	3.6 (3.6)		0.939 (0.939)
NH <sub>4</sub> MnCl <sub>3</sub> (H)	5.057	258	1.699 (1.559)	1.703 (1.563)	1.708 (1.568)	0.214 (0.214)	4.8 (4.8)		0.915 (0.908)
TiMnCl <sub>3</sub> (L) (H)	5.01	296	1.835 (1.695) 1.675 (1.535)	1.835 (1.695) 1.680 (1.540)	1.835 (1.695) 1.685 (1.545)	0.011 (0.011) 0.228 (0.228)	0.2 (0.2) 5.2 (5.2)	6	0.996 (0.996) 0.909 (0.902)
RbHgCl <sub>3</sub>	5.219		1.590 (1.450)	1.614 (1.474)	1.637 (1.497)	0.498 (0.498)	10.8 (10.8)		0.807 (0.792)
CsCaCl <sub>3</sub>	5.396	95	1.698 (1.558)	1.708 (1.568)	1.717 (1.577)	0.32 (0.32)	6.8 (6.8)	8	0.877 (0.868)
CsSrCl <sub>3</sub>	5.606	385	1.623 (1.483)	1.656 (1.516)	1.686 (1.546)	0.60 (0.60)	12.1 (12.1)	6	0.779 (0.763)
CsPbCl <sub>3</sub>	5.605	320	1.612 (1.473)	1.646 (1.506)	1.678 (1.538)	0.61 (0.61)	12.3 (12.3)	6	0.774 (0.758)
CsEuCl <sub>3</sub>	5.627		1.643 (1.503)	1.675 (1.535)	1.705 (1.565)	0.59 (0.59)	11.9 (11.9)		0.783 (0.768)
CsSmCl <sub>3</sub>	5.643		1.671 (1.531)	1.701 (1.561)	1.729 (1.589)	0.57 (0.57)	11.5 (11.5)		0.792 (0.777)
CsYbCl <sub>3</sub>	5.460		1.710 (1.570)	1.722 (1.582)	1.734 (1.594)	0.36 (0.36)	7.6 (7.6)		0.863 (0.853)
CsTmCl <sub>3</sub>	5.467		1.703 (1.563)	1.717 (1.577)	1.729 (1.589)	0.38 (0.38)	7.8 (7.8)		0.858 (0.847)
CsPbBr <sub>3</sub>	5.874	403	1.747 (1.607)	1.787 (1.647)	1.824 (1.685)	0.68 (0.68)	13.0 (13.0)		0.768 (0.753)

Действительно, такие соединения (RbPbF<sub>3</sub>, CsSrF<sub>3</sub>, CsPbF<sub>3</sub>) удалось обнаружить и исследовать. Подобные превращения прогнозируются и в ряде других соединений, также попадающих в область значений  $P$  меньше единицы.

Для соединений с  $P > 1$ , считая катионы  $A$  и  $B$  зафиксированными в позициях 1a, 1b, ионы  $X$  в высокотемпературной форме в результате тепловых колебаний перескакивают из одной позиции  $R_{4A-B}$  в другую с центрами выше и ниже плоскости основания бипирамиды 4A через меньший промежуток  $R_{4A}$ . При понижении температуры ионы  $X$  должны фиксироваться в одной из двух максимальной позиции ( $R_{4A-B}$ ).

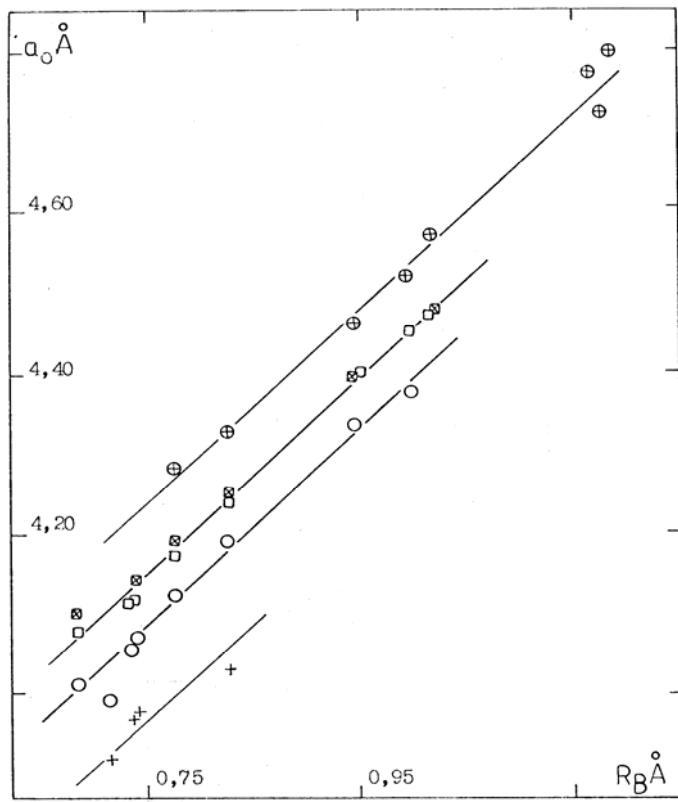


Рис. 5.

Зависимость размеров кубических элементарных ячеек соединений  $\text{ABF}_3$  от величины образующих ионов, где ● – соединения с цезием, ■ – с рубидием, □ – с таллием, о – с калием, + - с серебром.

При коррелированном распределении ионов в позициях  $R_{4A-B}$  для разных элементарных ячеек может оказаться, что среднее положение ионов  $X$  изменилось. В этом случае можно говорить о произошедшем структурном полиморфном превращении типа порядок-беспорядок со смещениями  $X$  по направлениям, соединяющим атомы  $B$ , с сильной анизотропией тепловых колебаний и с изменением энтропии до  $R\ln 2 = 5.8$  дж./моль·град. В титанате бария мы имеем 0.2-0.5 дж./моль·град. на все три перехода [3], что значительно меньше  $R\ln 2$ , хотя эксперимент дает наличие двух возможных позиций для ионов кислорода в соединениях  $\text{PbTiO}_3$  и  $\text{BaTiO}_3$ , рис. 6.

Изменение координат анионов  $X$  приведет к искажению полиздротов, окружающих атомы  $A$  и  $B$ , что должно привести к изменению координат и этих атомов. В предлагаемой работе пока не анализируется такое изменение.

Полиморфизм в соединениях со структурой первовскита интенсивно исследуется в связи с сегнетоэлектрическими свойствами, обнаруженными в ряде окисных соединений, в которых исследованы изменения структуры и свойств в зависимости от температуры, давления и состава [3-9, 100, см. также обзоры в журнале Ferroelectrics].

В таблице 5 мы собрали окисные соединения, в которых  $P > 1$ . Большинство из них оказались сегнетоэлектриками. По аналогии с окисными сегнетоэлектриками можно предположить сегнетоэлектрическую

активность и для галоидных перовскитов с  $P > 1$ . В основном это фториды, табл. 6. Действительно, единственный известный галоидный сегнетоэлектрик  $\text{CsGeCl}_3$  находится в этой таблице.

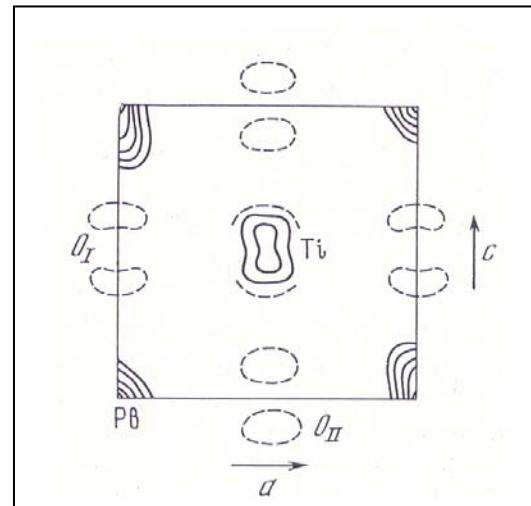


Рис. 6.

### Электронографический анализ структуры $\text{PbTiO}_3$ [100].

Таблица 5

Стерические параметры окисных соединений типа перовскита с  $P > 1$ , где параметры кубической ячейки ( $a$ ), температуры структурных искажений кубической модификации ( $T_c$ ) - экспериментальные данные из [9, 100]. Остальные параметры вычислены по формулам (1, 7-9). Ионные и кристаллические радиусы (расчеты на основе кристаллических радиусов приведены в скобках) взяты из таблиц [98], поляризуемости – из [102].

Хим. ф-ла	$a$ , Å	$T_c$ , K	$R_{4A}$	$R_{4A-B}$	$x_{4A-B}$	$P$	$\Delta\rho$
$\text{BaSnO}_3(\text{Te})$ (СЭ)	4.108 ICDD	[127]	1.295 (1.155)	1.296 (1.156)	0.068 (0.068)	1.053 (1.060)	-0.064
$\text{KNbO}_3$ (СЭ)	4.024	708 [8]	1.205 (1.065)	1.210 (1.070)	0.162 (0.162)	1.138 (1.156)	0.007
	4.015 ICDD		1.199 (1.059)	1.204 (1.064)	0.164 (0.164)	1.141 (1.159)	
$\text{SrTiO}_3$	3.904	110 [8]	1.321 (1.181)	1.321 (1.181)	0.026 (0.026)	1.02 (1.022)	-0.028
	3.901 ICDD		1.318 (1.178)	1.319 (1.179)	0.027 (0.027)	1.021 (1.023)	
$\text{LaAlO}_3$ (СЭ)	3.788		1.299 (1.179)	1.299 (1.179)	0.060 (0.040)	1.047 (1.034)	-0.134
$\text{BaTiO}_3$ (СЭ)	4.01	406	1.225 (1.085)	1.231 (1.091)	0.169 (0.169)	1.142 (1.161)	-0.054
$\text{PbTiO}_3$ (СЭ)	3.97	773	1.317 (1.177)	1.318 (1.178)	0.062 (0.062)	1.048 (1.053)	-0.065
$\text{KTaO}_3$ (СЭ)	3.988	13	1.180 (1.040)	1.185 (1.045)	0.169 (0.169)	1.148 (1.167)	0.020

Таблица 6

**Стерические параметры галоидных соединений типа перовскита с  $P>1$ , где экспериментальные данные из [10]. Остальные параметры вычислены по формулам (1, 7-9). Ионные и кристаллические радиусы (расчеты на основе кристаллических радиусов приведены в скобках) взяты из таблиц [98], поляризуемости – из [102].**

Хим. ф-ла	$a$ , Å	$T_c$ , K	$R_{4A}$	$R_{4A-B}$	$X_{4A-B}$	$P$	$\rho_{4A}$	$\rho_{4A-B}$	$\Delta\rho$
$KFeF_3$ (L)	4.122		1.275 (1.135)	1.280 (1.144)	0.171 (0.227)	1.138 (1.208)	1.277	1.240	-0.037
(H)			1.275 (1.135)	1.275 (1.138)	0.006 (0.138)	1.005 (1.125)	1.277	1.235	-0.042
$KMnF_3$ (L)	4.190	189	1.323 (1.183)	1.324 (1.184)	0.101 (0.101)	1.077 (1.086)	1.325	1.296	-0.029
$NH_4MgF_3$	4.07		1.158 (1.018)	1.162 (1.022)	0.153 (0.153)	1.136 (1.154)			
$NH_4ZnF_3$	4.118	115	1.192 (1.052)	1.195 (1.055)	0.124 (0.124)	1.107 (1.121)			
$NH_4CoF_3$ (L)	4.129	101	1.200 (1.060)	1.207 (1.067)	0.207 (0.207)	1.179 (1.203)			
(H)			1.200 (1.060)	1.202 (1.062)	0.117 (0.117)	1.100 (1.113)			
$NH_4FeF_3$ (L)	4.176	143	1.233 (1.093)	1.242 (1.102)	0.236 (0.236)	1.199 (1.224)			
(H)			1.233 (1.093)	1.234 (1.094)	0.074 (0.074)	1.061 (1.069)			
$NH_4MnF_3$ (L)	4.241		1.279 (1.139)	1.283 (1.143)	0.167 (0.167)	1.134 (1.151)			
(H)			1.279 (1.139)	1.279 (1.139)	0.012 (0.012)	1.009 (1.010)			
$RbMnF_3$ (L)	4.236		1.275 (1.135)	1.280 (1.140)	0.168 (0.168)	1.135 (1.152)	1.423	1.369	-0.054
(H)			1.275 (1.135)	1.275 (1.135)	0.013 (0.013)	1.008 (1.011)	1.423	1.364	-0.059
$TlMnF_3$ (L)	4.25		1.305 (1.165)	1.309 (1.169)	0.146 (0.146)	1.115 (1.129)	1.619	1.531	-0.089
$CsCdF_3$	4.465		1.277 (1.137)	1.277 (1.137)	0.005 (0.005)	1.004 (1.005)	1.596	1.522	-0.073
$BaLiF_3$	3.996		1.216 (1.076)	1.216 (1.076)	0.022 (0.022)	1.018 (1.021)	1.445	1.321	-0.123
$KCoF_3$ (L)	4.069	135	1.237 (1.097)	1.241 (1.101)	0.144 (0.144)	1.119 (1.134)	1.239	1.182	-0.057
(H)			1.237 (1.097)	1.238 (1.098)	0.052 (0.052)	1.042 (1.048)	1.239	1.179	-0.060
$RbFeF_3$ (L)	4.172	101	1.230 (1.090)	1.240 (1.100)	0.236 (0.236)	1.200 (1.226)	1.372	1.304	-0.068
(H)			1.230 (1.090)	1.231 (1.091)	0.075 (0.075)	1.062 (1.070)	1.372	1.313	-0.059
$KNiF_3$	4.014		1.198 (1.058)	1.201 (1.074)	0.116 (0.303)	1.099 (1.301)	1.200	1.127	-0.073
$KMgF_3$	3.987		1.179 (1.039)	1.181 (1.041)	0.093 (0.093)	1.080 (1.091)	1.181	1.112	-0.069
$KZnF_3$	4.055		1.227 (1.087)	1.228 (1.088)	0.060 (0.060)	1.049 (1.055)	1.229	1.183	-0.046
$TlCoF_3$ (L)	4.138		1.226 (1.086)	1.232 (1.092)	0.187 (0.187)	1.157 (1.178)	1.521	1.409	-0.112
(H)			1.226 (1.086)	1.228 (1.088)	0.096 (0.096)	1.080 (1.090)	1.521	1.404	-0.117
$TlFeF_3$ (L)	4.188		1.261 (1.121)	1.269 (1.129)	0.215 (0.215)	1.177 (1.199)	1.565	1.472	-0.093
(H)			1.261 (1.121)	1.262 (1.122)	0.052 (0.052)	1.042 (1.047)	1.565	1.464	-0.101
$RbZnF_3$	4.110		1.186 (1.046)	1.189 (1.049)	0.126 (0.126)	1.109 (1.123)	1.323	1.254	-0.069
$RbCoF_3$ (L)	4.116		1.190 (1.050)	1.198 (1.058)	0.210 (0.21)	1.183 (1.207)	1.328	1.250	-0.078
(H)			1.190H (1.050)	1.193 (1.053)	0.120 (0.120)	1.103 (1.117)	1.328	1.245	-0.083
$CsGeCl_3$ (СЭ)	5.475	428	1.991 (1.851)	1.991 (1.851)	0.016 (0.016)	1.008 (1.009)			
$NH_4MnCl_3$	5.057		1.856 (1.716)	1.856 (1.716)	0.002 (0.002)	1.001 (1.002)			

Из анализа структуры перовскита следует, что в зависимости от величины стерического параметра  $P$  множество соединений разбивается на три подмножества. Этот результат согласуется с наблюдаемым распределением соединений в двухмерном пространстве  $R_A$ ,  $R_B$  [7, 10, 101], в котором линия раздела задана условием  $t = 1$ , где

$$t = \frac{R_A + R_X}{\sqrt{2}(R_B + R_X)}. \quad (17)$$

Почти всегда размеры промежутков между атомами в кристаллической решетке меньше размеров подвижных ионов. Следовательно, для анализа возможности перемещения атомов или ионов по разным позициям необходимо учитывать способность ионов к деформации.

## 4.2. Параметр пропускания

Для более полного описания кристаллической решетки кроме ионного радиуса необходимо учитывать и физические свойства ионов. Каждый из ионов является сложной системой. Электронные оболочки могут смещаться относительно ядер. Сферическая форма ионов при этом искажается. Такие искажения в первом приближении можно учесть с помощью электронной поляризуемости.

Поляризуемость количественно описывает деформацию, приводящую к образованию дипольного момента, и имеет размерность объема ( $\text{м}^3$ ). Для нахождения электронной поляризуемости атомов используют связь ее с такими макроскопическими характеристиками вещества как коэффициент преломления и диэлектрическая проницаемость. Эта связь выражена, например, в уравнении Клаузиса - Моссотти:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} N \alpha, \quad (18)$$

где  $\varepsilon$  - коэффициент диэлектрической проницаемости,  $N$  - число частиц в кубическом сантиметре,  $\alpha$  - поляризуемость. Встречается и другая запись этого соотношения:

$$\frac{M(\varepsilon - 1)}{\rho(\varepsilon + 2)} = \frac{4\pi}{3} N_a \alpha, \quad (18^*)$$

где  $M$  - молекулярная масса вещества,  $\rho$  - плотность,  $N_a$  - постоянная Авогадро. Правая часть последней формулы называется рефракцией и обозначается буквой  $R$ . На сегодняшний день наиболее полная таблица поляризуемостей приведена в работе [102].

В то же время для каждого элемента таблицы Менделеева в работе [103] приведены значения рефракций, что позволяет вычислить поляризуемости по формуле (18<sup>\*</sup>):

$$\alpha = 3R / 4\pi N_a \approx R / 2.52 \cdot 10^{24}. \quad (19)$$

Сравнение поляризуемостей по [102] и из уравнений 18,19 значительно отличаются. В данной работе расчеты проводились на основании таблицы из работы [102], хоть и она не полная. При анализе хлоридов, бромидов, йодидов, соединений с углеродом, азотом, серой, селеном, молибденом, вольфрамом и некоторых других элементов, отсутствующих в таблице, можно использовать предлагаемый метод расчета поляризуемостей по формуле 19.

Для количественного анализа способности разных ионов к подвижности необходимо учитывать размер промежутков в решетке и способность ионов к деформации. С этой целью позиции типа  $j$  между ионами одной подрешетки по отношению к ионам другой подрешетки типа  $i$  характеризуем безразмерным параметром  $\rho_{ij}$ :

$$\rho_{ij} = R_j \sum_{l=1}^n \sqrt[3]{\alpha_{lj}} / n R_i \sqrt[3]{\alpha_i}, \quad (20)$$

где  $R_j$  - характеризует промежутки типа  $j$ ,  $R_i$  - радиус иона типа  $i$ ,  $n$  - число ионов, ограничивающих позицию типа  $j$ . Таким образом, параметр пропускания  $\rho_{ij}$  численно равен отношению радиуса деформированной промежуточной позиции, образованной ионами одного заряда, к радиусу деформируемого иона противоположного заряда [17]. При замене в (20) поляризуемостей ионов на их рефракции значение  $\rho_{ij}$  не меняется, так как  $\alpha$  отличается от  $R$  на постоянную величину и находится в одинаковой степени, как в числителе, так и в знаменателе.

При рассмотрении конкретных соединений (табл. 3) в семействе  $ACdF_3$  ( $A = K, Tl, Rb$ ) прослеживается обратная линейная зависимость  $T_c$  от  $R_A$  ( $T_c = 7885 - 4512R_A$ ). В семействе  $RbBF_3$  ( $B = Cd, Ca, Pb$ ) зависимость прямо пропорциональна размерам  $R_B$  ( $T_c = 1475R_B - 1277$ ). Такое разное влияние двух параметров затрудняет их использование в целях прогнозирования. Попытки построить зависимость  $T_c$  от  $R_{BAB}$ ,  $R_{BB}/R_X$ ,  $R_{BAB}/R_X$ ,  $R_{ABAB}/R_{BB}$ ,  $R_{ABAB}/R_{BAB}$ ,  $\rho_{BAB}$ ,  $\rho_{BAB}/\rho_{BAB}$ ,  $\rho_{BAB}/\rho_{BB}$  дали беспорядочное размещение точек на диаграммах.

Наилучшая диаграмма получается при поиске зависимости  $T_c$  от  $\rho_{BAB} - \rho_{BVB}$  (приведена на рис. 7). В этом случае связываем температуру полиморфного превращения кубической модификации с разностью параметров пропускания между максимальными позициями  $\rho_{BAB}$  и параметром пропускания промежуточных (седловых) точек  $\rho_{BVB}$ , разделяющих эти максимальные позиции. Три соединения ( $KCdF_3$ ,  $NaMgF_3$ ,  $RbPbF_3$ ) с самыми малыми различиями в параметрах пропускания ( $\Delta\rho$  от нуля до 0.2) выбиваются из линейной зависимости. Этот факт позволяет предположить либо более сложную зависимость ( $T_c, K = \frac{1}{|\Delta\rho - 0.2|} + 3236\Delta\rho$ ), либо в этих веществах реализуется другой тип полиморфного превращения, отличный от рассматриваемой модели.

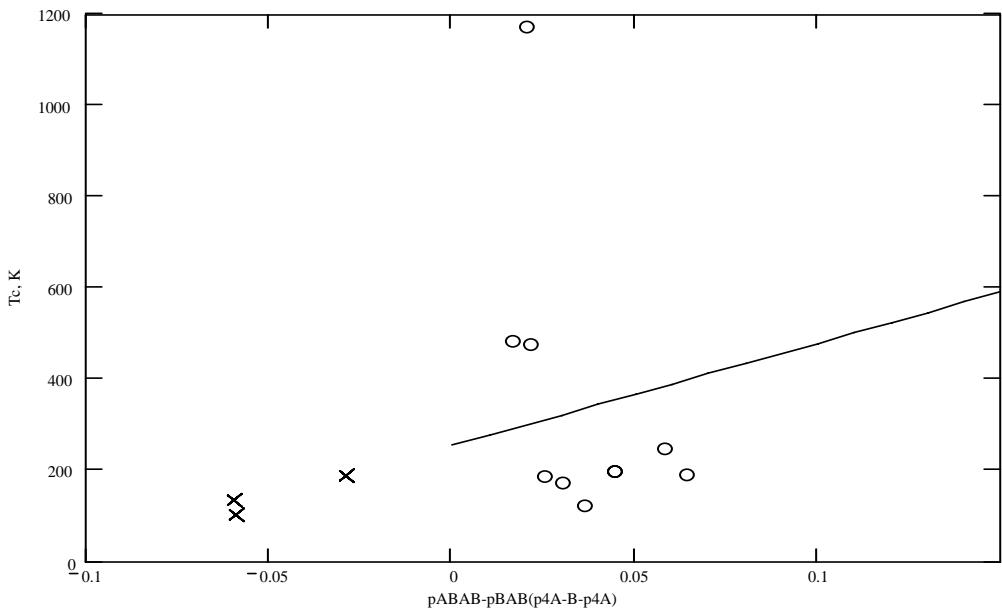


Рис. 7.

**Зависимость температуры, при которой происходит искажение кубической симметрии, от разности параметров пропускания. Обозначения (о) использованы для фтористых соединений, в которых  $P < 1$  (Табл. 3) и  $T = f(\rho_{ABAB} - \rho_{BABA})$ ,  $x$  – для фтористых соединений с  $P > 1$  (Табл. 6) и  $T = f(\rho_{3A-B} - \rho_{4A})$ .**

Значения температур перехода  $T_c$  из кубической фазы от разности параметров пропускания  $\rho_{4A-B} - \rho_{4A}$  для окисных сегнетоэлектриков ( $P > 1$ ) за исключением  $\text{KNbO}_3$ , которое попадает в область малых  $\Delta\rho$ , рис. 8, можно связать квадратичной зависимостью с разностью параметров между максимальными позициями  $R_{4A-B}$  и промежуточными положениями  $R_{4A}$ .

Авторы [104] анализировали возможное соединение  $\text{NaCaF}_3$ , используя парные потенциалы Гордона-Кима, и ожидали получить в этом составе сегнетоэлектрическое состояние. Попытки проверить теорию экспериментально остановились из-за отсутствия образцов. Наша работа по синтезу ряда  $\text{NaMF}_3$  ( $M=\text{Na, K, Rb, Cs}$ ) [58] показала, что при кристаллизации расплава смеси  $\text{NaF}$  и  $\text{CaF}_2$  соединение не образуется (получается эвтектический сплав). Предварительное исследование двулучепреломления имеющихся соединений, перспективных на сегнетоактивность, таких как  $\text{KZnF}_3$ ,  $\text{KMgF}_3$ ,  $\text{KMgF}_3$  с добавками кобальта показало, что эти соединения остаются кубическими от комнатной температуры до 80К. Соединение  $\text{TINiF}_3$  оставалось гексагональным от комнатной температуры до 573К.

Как уже говорилось во введении, предлагаемая модель пренебрегает ковалентным вкладом в химические связи. Малость ковалентной составляющей, отсутствие высокого эффективного заряда, неподеленных пар электронов и Ян-Теллеровских катионов по сложившимся представлениям не способствуют сегнетоактивности. Вполне вероятно, что именно по

этой причине сегнетоэлектрики среди фтористых перовскитов до сих пор не обнаружены.

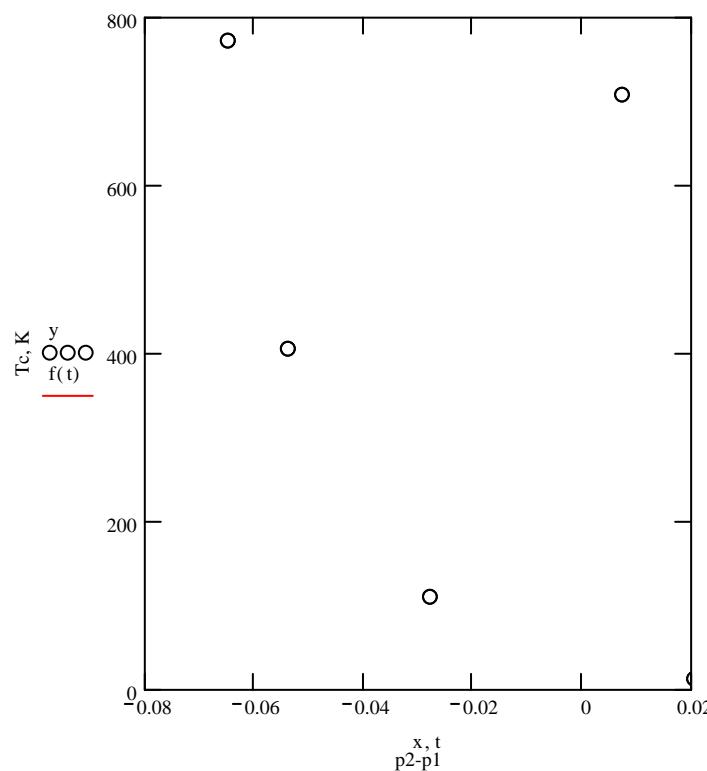


Рис. 8.

Значения температур перехода  $T_c$  из кубической фазы от разности параметров пропускания  $\rho_{A-B} - \rho_{A-A}$  для окисных соединений, в которых  $P > 1$  (Табл. 5).

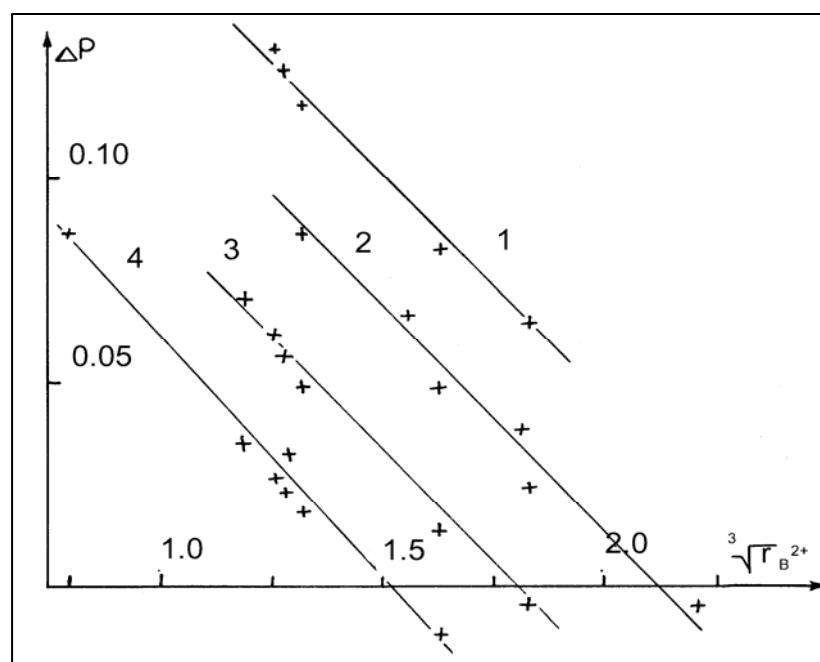


Рис. 9.

Зависимости разности параметров пропускания  $\rho_{ABAB} - \rho_{BABA}$  для рядов соединений типа перовскита с различными ионами А от поляризуемости иона  $B^{2+}$ , выраженные через рефракции, где 1 –  $TlBF_3$ , 2 –  $CsBF_3$ , 3 –  $RbBF_3$ , 4 –  $KBF_3$ .

На рис. 9 представлены зависимости  $\Delta\rho = \rho_{\text{ABA}} - \rho_{\text{BAA}}$  от размеров составляющих атомов, которые могут быть использованы для поиска новых фтористых материалов с полиморфными превращениями в требуемой области температур.

## 5. ИОННАЯ ПОДВИЖНОСТЬ

Рассмотренные выше полиморфные превращения анализировались с точки зрения локальной подвижности. Однако, известна и диффузионная подвижность ионов, приводящая к электрической проводимости. Ионная проводимость в соединениях с перовскитовой структурой была известна ранее только для  $\text{Ag}_3\text{S}\text{J}$ ,  $\text{Ag}_3\text{SBr}$  [82, 105, 106]. В  $\text{CsPbCl}_3$  на 20 кГц наблюдали скачок проводимости при 319К. При этой температуре энергия активации менялась от 0.33 (в низкотемпературной модификации) до 0.16 эВ (в кубической высокотемпературной модификации) [107].

Расчеты показали, что из всего многообразия галоидных соединений с перовскитоподобными структурами наиболее благоприятные условия для анионной подвижности имеются во фторидах. Так, для группы кристаллов  $\text{CsPbX}_3$ , где X=F, Cl, Br, I, величины параметра  $\rho_{\text{X},\text{ABA}}$  оказались соответственно равными 1.07, 0.75, 0.67 и 0.59. Рассчитанное тем же способом значение параметра пропускания для ионов серебра в известном ионном проводнике  $\alpha\text{-AgI}$  составляет 0.57. Значения параметров пропускания для катионов оказываются значительно меньшими, чем для ионов фтора, но наблюдается тенденция роста их параметров пропускания при увеличении размеров анионов X и уменьшении радиусов катионов [17].

Впервые диффузионная подвижность ионов фтора была нами обнаружена среди фтористых перовскитов при исследовании методом ЯМР  $^{19}\text{F}$  соединений  $\text{APbF}_3$  (A = Rb, Cs, Tl). Наиболее полно исследования проведены на  $\text{CsPbF}_3$  [63]. Спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$  низкотемпературной фазы поликристаллического образца представляются одиночной широкой линией с заметной асимметрией, рис. 10. Возможная причина асимметрии спектра – структурная неэквивалентность фторов или асимметрия магнитного экранирования ядра.

Неизменность ширины линии и второго момента спектра при температурах ниже 132К свидетельствует о “жесткости” кристаллической решетки. Выше 145К спектральная линия начинает сужаться и одновременно появляется узкая компонента, рис.10.

Интенсивность узкой компоненты растет, а широкой убывает, исчезая при 180К. Одновременное существование узкой и широкой компонент соответствует двум типам фторов, которые различаются динамическими свойствами. Различие химических сдвигов узкой и широкой компонент указывает на структурную неэквивалентность подвижных и малоподвиж-

ных фторов. Скачкообразное исчезновение широкой компоненты при 180К связано со структурным полиморфным превращением, существование которого подтверждено калориметрическими исследованиями [81].

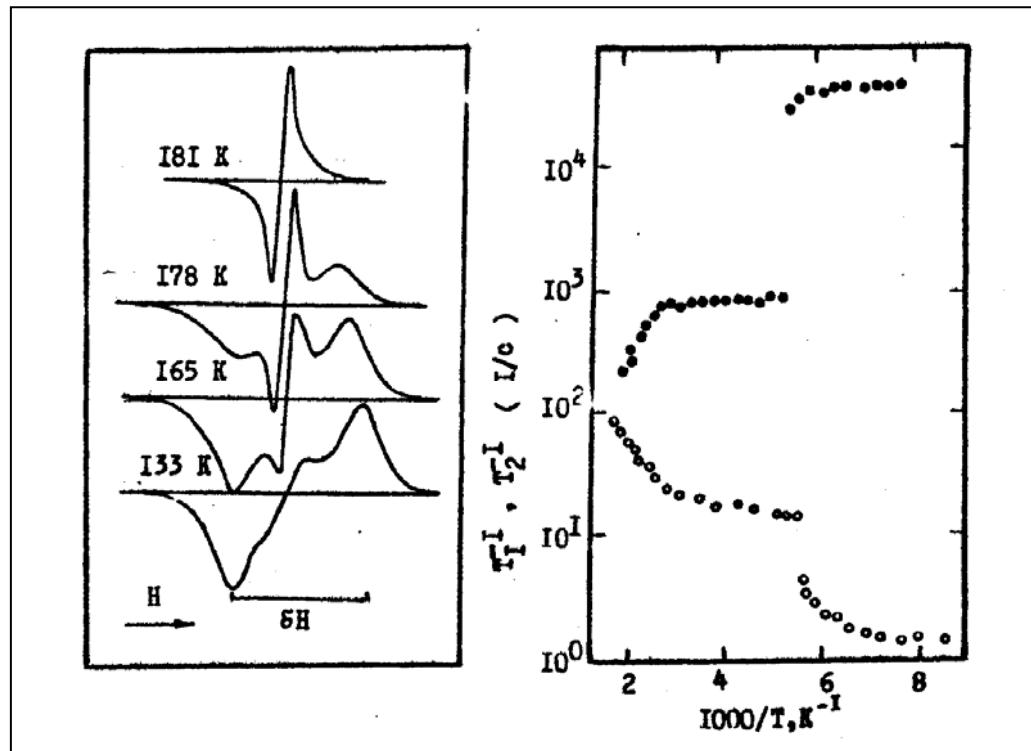


Рис. 10.

Температурное поведение спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  и температурная зависимость скоростей спин-решеточной (○) и спин-спиновой (●) релаксаций в  $\text{CsPbF}_3$  [63].

Наблюдающееся поведение спектров можно интерпретировать следующим образом: в тетрагональной модификации выше 145К начинает двигаться только часть ионов фтора. Кубическая модификация оказывается более благоприятной для движения, все фторы в ней диффундируют и широкая компонента исчезает скачком. Большую подвижность ионов фтора в кубической структуре обнаруживают и релаксационные измерения [63]. Это согласуется с выводами, полученными при исследовании электропроводности в  $\text{CsPbCl}_3$  [107], где переход в кубическую модификацию сопровождается скачкообразным увеличением электропроводности и уменьшением энергии активации.

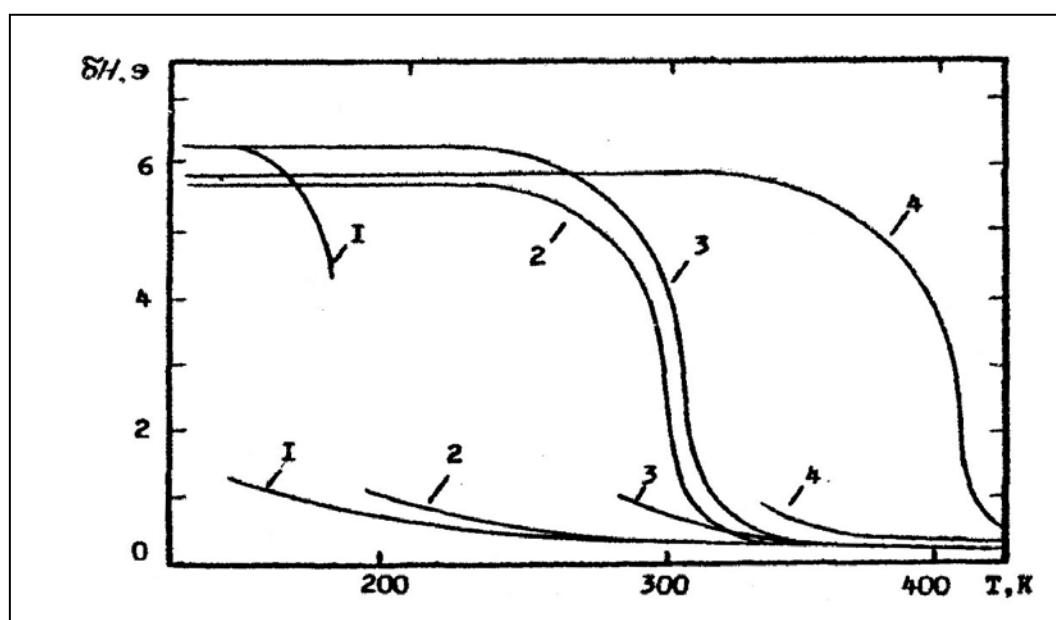
Энергия активации ионов фтора в  $\text{CsPbF}_3$  найденная из релаксационных измерений, равна  $(0.23 \pm 0.02)$  эВ для тетрагональной модификации и  $(0.11 \pm 0.02)$  эВ в кубической [64, 65]. Следует отметить ряд факторов, указывающих на то, что в кубической фазе движение носит суперионный характер. Большая энтропия полиморфного превращения является особенностью, характерной для переходов в суперионное состояние [81]. Движение ионов фтора идет большей частью, по-видимому, по междоузлиям (по результатам дилатометрических измерений). Вакансационный механизм движения ионов также существует. Об этом свидетельствует уменьшение температуры сужения спектров и времен

спин-решеточной релаксации при введении в кристалл катионов  $\text{La}^{3+}$ . Введение катионов  $\text{Na}^+$  существенно не сказывается на подвижности, по-видимому, из-за того, что они занимают позиции  $\text{Cs}^+$ , и в этом случае не происходит образование дополнительных дефектов.

Помимо  $\text{CsPbF}_3$  исследовались и другие фториды перовскитового ряда -  $\text{RbPbF}_3$  и  $\text{TlPbF}_3$ , рис. 11 [58]. Согласно данным структурного анализа и ДТА,  $\text{RbPbF}_3$  при низких температурах имеет структуру типа перовскита с тетрагональнымискажением, переходящую при 479К в кубическую. Фториды  $\text{Cs}_{0.5}\text{Rb}_{0.5}\text{PbF}_3$  и  $\text{TlPbF}_3$  остаются кубическими во всем температурном интервале исследований.

С увеличением температуры до значения  $T_d$  в спектрах ЯМР  $^{19}\text{F}$  всех исследовавшихся образцов появляется узкая компонента, соответствующая появлению диффузии в анионной подрешетке. На примере  $\text{CsPbF}_3$  и  $\text{RbPbF}_3$  можно сделать заключение, что кубические структуры оказываются более предпочтительными к диффузии фтора, чем тетрагональные. При введении в  $\text{CsPbF}_3$  ионов рубидия ( $\text{Cs}_{0.5}\text{Rb}_{0.5}\text{PbF}_3$ ) температура сужения спектральной линии повышается, рис. 11.

Для выяснения влияния замещения ионов фтора на хлор нами проведено исследование систем  $\text{CsPbF}_2\text{Cl}$  и  $\text{CsPbFCl}_2$  [64, 68, 108]. Рентгеноструктурный анализ показал для этих соединений структуру типа перовскита со слабыми ромбическимиискажениями. Из анализа спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  следует, что увеличение доли атомов хлора в структуре перовскита ухудшает подвижность ионов фтора: диффузия в анионной подсистеме появляется при более высоких температурах, чем в  $\text{CsPbF}_3$ .



**Рис. 11.**  
Зависимость ширины линии спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  от температуры: 1- $\text{CsPbF}_3$ , 2 -  $\text{TlPbF}_3$ , 3 -  $\text{Cs}_{0.5}\text{Rb}_{0.5}\text{PbF}_3$ , 4 -  $\text{RbPbF}_3$ , [58].

Стимулирующее действие свинца на диффузию ионов фтора, проявляется не только в кристаллах, но и в аморфных материалах [68]. Из

сказанного следует, что двухвалентный катион свинца способствует повышению подвижности фтора независимо от типа кристаллической решетки. Активирующее действие свинца может быть обусловлено его высокой электронной поляризуемостью.

При нагревании кристаллов выше температуры  $T_d$  ширина линии не меняется, а увеличение подвижности может быть зафиксировано в релаксационных измерениях ЯМР. Изменение времени спин-решеточной релаксации  $T_1$  от температуры выше 330К позволило получить точное значение  $E_a$  для  $\text{CsPbF}_3$ , равное 0.11 эВ. Допиривание  $\text{CsPbF}_3$  ионами  $\text{Mn}^{2+}$  позволило нам с помощью электронного парамагнитного резонанса проследить за движением ионов фтора до 573К, а из экстраполяции зависимости ширины линии суперсверхтонкой структуры можно предположить частоту перескоков около 30МГц в области 670К [70]. Вид температурного поведения спектров ЯМР<sup>19</sup>F позволяет определить энергию активации для ионов фтора [109].

Ионная проводимость на монокристаллах  $\text{NaMgF}_3$ ,  $\text{KMgF}_3$ ,  $\text{KZnF}_3$  исследовалась до температуры 1273К [110]. Во всех изученных соединениях суперионная проводимость не была обнаружена.

Для фтористых перовскитов меньшие катионы (обычно это двухвалентные катионы) размещаются в центрах фторных октаэдров. Если размер двухвалентного катиона больше размеров одновалентного, тогда меньший одновалентный катион садится в центр октаэдра. В таком случае структура называется антипировской. Примером такого соединения будет  $\text{BaLiF}_3$  ( $a = 3.995\text{\AA}$ ) [111]. Известны также соединения с общей формулой  $\text{MMn}_3\text{X}$  ( $\text{M}$  = металл,  $\text{X}$  = N, C;) со структурой перовскита [112].

Возможно образование обратного перовскита, когда анионы и катионы меняются местами как в соединениях  $\text{Ag}_3\text{SBr}$ ,  $\text{Ag}_3\text{SI}$ , табл. 7. Эти соединения являются одними из лучших ионных проводников [113, 114]. Порошковые образцы  $\text{Ag}_3\text{SI}$  получали твердофазным синтезом при 823К в течение пяти дней с последующим двухдневным отжигом при 493К, а кристаллы - методом Бриджмена. Выше 519К проводимость этого соединения по серебру порядка  $1\text{ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ .

Структура  $\text{Ag}_3\text{SI}$  [114] в высокотемпературной полиморфной модификации (α) образует объемноцентрированную элементарную ячейку благодаря тому, что анионы S и I разупорядочены по позициям 000,  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ . Исследование β- $\text{Ag}_3\text{SI}$  показало, что анионы S и I занимают позиции 000 и  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ , соответственно. Для этих ионов, находящихся в позициях с точечной симметрией  $t3m$ , достаточно учитывать обычные изотропные факторы. Три иона серебра распределены случайным образом по 12h позициям в пространственной группе  $O_h^1$  (соответствует промежуточным

позициям  $R_{ABAB}$ , рис. 2) с точечной симметрией  $mm2$ :  $x\frac{1}{2}0$ ,  $0x\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}0x$ ,  $x0\frac{1}{2}$ ,  $0\frac{1}{2}x$ ,  $\bar{x}\frac{1}{2}0$ ,  $0\bar{x}\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}0\bar{x}$ ,  $\bar{x}0\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}\bar{x}0$ ,  $0\frac{1}{2}\bar{x}$ , где  $x = 0.390$ . Отклонение от центра грани около  $0.5\text{\AA}$  (расчеты по формуле 6 дают  $0.57\text{\AA}$ ).

Таблица 7

**Характеристики некоторых обратных перовскитов**

	$\alpha$		$\beta$		$\gamma$
$\text{Ag}_3\text{SBr}$		$> 703\text{K}$ разлага- ется	$O_h^1 - Pm3m$ (295K) $a = 4.806 \text{\AA}$	128 K	$D_{2h}^{17} - Cmcm(C_{2v}^{12,16})$ (118 K) $a \approx b = 9.423 \pm 0.008$ , $c = 9.711 \pm 0.009$
$\text{Ag}_3\text{Si}$	$O_h^9 - Im3m$	519K	$O_h^1 - Pm3m$ (295K) $a = 4.890 \text{\AA}$	157 K	$C_3^4 - R3$ (88 K) $a \approx 4.869 \text{\AA}$

В низкотемпературной  $\gamma$ -модификации ионы серебра занимают одну из  $12h$  позиций на каждой грани элементарной ячейки, определенной для  $\beta$ -модификации. Размеры ионов серебра не позволяют расположить на грани более одного атома. Вычисленные тепловые параметры для  $\text{Ag}^+$  максимальны по направлению к центрам четырех граней тетраэдра из катионов серы и йода ( $R_{BAB}$  и  $R_{ABA}$ ). Ион серебра расположен ближе к катионам серы. Поэтому авторы предполагают, что ионы серебра на грани (100) движутся по направлению к двум ближайшим соседним позициям  $12h$  ( $R_{ABAB}$ ). Гармоническое приближение для катионов дает значение R-фактора 0.048. Учет ангармонических членов третьего порядка приводит к уменьшению R-фактора до 0.033. Полученные тепловые параметры свидетельствуют о колебаниях ионов серебра с максимальной амплитудой к центрам четырех граней тетраэдра, образованного анионами серы и йода ( $R_{ABAB}$ ). При этом ионы серебра расположены не в центре тетраэдра, а ближе к атомам серы, имеющим меньший размер, чем атомы йода. Изменение теплоты и энтропии при полиморфном превращении  $\gamma$ - $\beta$  – 0.23 ккал/моль и 1.44 кал/моль·град;  $\beta$ - $\alpha$  – 1.14 ккал/моль и 2.71 кал/моль·град.

В суперионном проводнике  $\text{Ag}_3\text{SBr}$  [113, 115] (при комнатной температуре проводимость  $0.01 \text{ om}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) обнаружено полиморфное превращение при 128K. Образец получен в результате твердофазного синтеза из стехиометрической смеси  $\text{AgBr}$  и  $\text{Ag}_2\text{S}$  при 523K в течении 30 дней (температура разложения 703K). Теплота перехода и изменение энтропии 0.23 ккал/моль и 1.77 кал/моль·град, соответственно. Температурная зависимость интегральной интенсивности 200 отражений оказалась с гистерезисом. Поэтому, несмотря на характерный ( $\lambda$ ) вид зависимости  $c_p(T)$ , переход первого рода, но близок к второму. Структура  $\beta$ -фазы подобна  $\beta$ - $\text{Ag}_3\text{Si}$ . Координаты атомов Br и S 000 и  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ , соответственно,

3Ag статистически распределены по позициям 12h (*mm2*):  $x\frac{1}{2}0$ ,  $0x\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}0x$ ,  $x0\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}x0$ ,  $0\frac{1}{2}x$ ,  $\bar{x}\frac{1}{2}0$ ,  $0\bar{x}\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}0\bar{x}$ ,  $\bar{x}0\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}\bar{x}0$ ,  $0\frac{1}{2}\bar{x}$ , где  $x = 0.385$ . В  $\gamma$ -фазе ионы серебра занимают одну из позиций на каждой грани элементарной ячейки, определенной для  $\beta$ -фазы. Отклонение от центра грани около  $0.5\text{\AA}$ . Размеры ионов серебра не позволяют расположить на грани более одного атома. Вычисленные тепловые параметры для  $\text{Ag}^+$  максимальны по направлению к центрам четырех граней тетраэдра из катионов серы и брома. Ион серебра расположен ближе к катионам серы. Поэтому авторы предполагают, что направление движения для ионов серебра на грани (100) к двум ближайшим соседним позициям 12h.

В соединениях  $\alpha\text{-Ag}_3\text{Si}$  и  $\alpha\text{-AgI}$  ионы серебра распределены по позициям 12d ( $\bar{4}2m$ ). Для этих позиций ближайшими соседями являются не только позиции на данной грани, но и на соседней. Вот почему проводимость в  $\alpha\text{-AgI}$ ,  $\alpha\text{-Ag}_3\text{Si}$  много больше, чем в  $\beta\text{-Ag}_3\text{Si}$ ,  $\beta\text{-Ag}_3\text{SBr}$ . Симметрия  $\gamma\text{-Ag}_3\text{Si}$  ниже ромбоэдрической с полярной осью третьего порядка вдоль направления (111). Обнаружены пироэлектрические свойства. Положение анионов почти такое, как в  $\beta$ -фазе, а катионы серебра локализованы в одной из четырех позиций  $\beta$ -фазы.

Исследованию твердого электролита AgI было посвящено много работ. Представляется перспективным использовать разработанные для йодистого серебра методики вычисления изменения энтропии при полиморфных превращениях и для перовскитов.

*Структура высокотемпературного йодистого серебра  $\alpha\text{-AgI}$  от 420К до температуры плавления (828К) определена в работе [116] как  $I\bar{m}3.$ , Ниже полиморфного превращения первого рода  $\beta\text{-AgI}$  принадлежит к структурному типу вюрцита с пространственной группой  $P\bar{6}_3mc$ . Параметры решетки гексагональной фазы:  $a = 4.599\text{\AA}$ ,  $c = 7.520\text{\AA}$ . Координаты атомов низкотемпературной модификации определяются с большим  $R$  - фактором. Параметр кубической элементарной ячейки при 433К равен  $5.067\text{\AA}$ . Анионы йода располагаются в узлах кубической объемоцентрированной решетки, в позициях 2a (0,0,0), а два катиона серебра статистически заселяют тетраэдрические позиции 12d  $\left(\frac{1}{4}, 0, \frac{1}{2}\right)$ . Уточнение*

*структурь проводилось с учетом третьего и четвертого порядка теплового тензора.*

*Движение ионов серебра происходит из одной тетраэдрической позиции в другую, обеспечивая ионную проводимость с резонансной частотой 30 ГГц [117]. Исследование EXAFS – методом дает такое смещение тетраэдрических позиций для ионов серебра в высоко-*

температурной фазе, что расстояние до трех ионов йода становится  $2.78 \pm 0.01\text{\AA}$ , а для одного –  $2.93 \pm 0.01\text{\AA}$  [118]. Таким образом, на каждый ион серебра приходится по шесть позиций. В случае  $N$  ионов получим  $C_N^{6N}$  возможных конфигураций, и  $\Delta s = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{k}{N} \ln C_N^{6N} = 2.7k$ .

Если учесть силы отталкивания между одноименными ионами тогда количество конфигураций значительно уменьшится. Темпера-та перехода  $\beta$ -а для  $\text{AgI}$  1500 кал/моль [119].

Изменение энтропии ( $\Delta s$ ) при этом вычисляется из формулы  $T_c = \frac{\Delta H}{\Delta s}$ , и будет равно  $1.8k$  на каждый ион. Исключая конфигурации, в которых ионы серебра занимают ближайшие позиции на расстоя-нии  $1.79\text{\AA}$ , получают  $1.87k$ , что очень близко к расчетному значе-нию. Такой расчет проводился для одной элементарной ячейки с четырьмя ионами серебра на 24 позициях.

Как показали проведенные исследования в большинстве соединений, отобранных по наибольшим значениям параметра пропускания, удалось обнаружить подвижность анионов фтора в доступном диапазоне температур (140-550 К).

Установлена аналитическая зависимость ( $T_{ij} = T_{пл.} - 770\rho_{ij}$ ) [17] темпе-ратуры появления движения ионов типа  $i$  по промежуточным позициям типа  $j$  от температуры плавления вещества и параметров пропускания, характеризующих промежутки типа  $j$  на полиэдрах между ионами одной подрешетки по отношению к ионам другой подрешетки, типа  $i$ .

Предложенная формула для температурной зависимости от соотве-тствующего параметра пропускания и температуры плавления вещества оказалась пригодной не только к фтористым перовскитам, но и по отношению к ряду других соединений ( $\alpha\text{-AgI}$ ,  $\text{CsPbCl}_3$ ,  $\text{CdF}_2$ ).

## 6. ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ

Заселение позиции  $B$ , находящейся в центре элементарной ячейки перовскитовой структуры (в октаэдре из  $X$ ), возможно атомами разных типов или одного типа, но в разных валентных состояниях как в соединении  $\text{Tl}^+(\text{Tl}^+_{0.5}\text{Tl}^{3+}_{0.5})\text{F}_3$  [120],  $\text{Cs}_2\text{Au}^+\text{Au}^{II}\text{Cl}_6$  [121]. Перспективные композиты могут быть созданы из смеси тонкозернистой сегнетоэлектри-ческой керамики и полупроводниковых или проводящих материалов с полимерным связующим [122].

Много материалов для электроники (сегнетоэлектрики, пьезоэлектри-ки, ионные проводники) были созданы при частичной замене части атомов одного сорта на атомы другого при сохранении перовскитовой структуры.

Для некоторых тройных оксидов семейства перовскита обнаружено существование полиморфного превращения типа порядок-беспорядок в размещении ионов В разного типа по одинаковым кристаллографическим положениям. В  $\text{PbSc}_{1/2}^{3+}\text{Ta}_{1/2}^{5+}\text{O}_3$  (PST) такое превращение происходит при 1723-1773К, в  $\text{PbSc}_{1/2}^{3+}\text{Nb}_{1/2}^{5+}\text{O}_3$  (PSN) – при 1483К. Степень упорядочения  $s$  определяется по рентгенографическим данным. Кроме того, возможно для сегнетоэлектриков оценивать значение  $s$  по температуре Кюри, поскольку между  $s$  и  $T_c$  существует однозначная связь [123]. В процессе роста кристаллов степень упорядоченности тем меньше, чем меньше разница между температурой кристаллизации и температурой полиморфного превращения порядок-беспорядок. Однако, при низких температурах кристаллизации часто растет не полностью упорядоченный кристалл из-за низкого коэффициента диффузии при низких температурах, то есть характерное время упорядочения превышает скорость кристаллизации. В результате роста кристалла при снижении температуры внутренние области растут при более высоких температурах, а внешние при меньшей температуре. Эти разные части будут обладать разной степенью упорядочения. Именно этим фактом в работе [123] объясняют наличие двух аномалий в зависимости диэлектрической постоянной от температуры. Таким образом, условия кристаллизации в некоторых случаях оказывают большее влияние на степень упорядочения, чем длительный отжиг. Авторы работы [124] проводили синтез образцов в запечатанной капсуле из платины в атмосфере кислорода (PSN-1523К, а PST-1773К.). Кроме того, окись свинца сразу закладывалась в избытке (2% в PSN и 8% PST.) При синтезе PST потери очень велики, поэтому спрессованные таблетки окружили порошком PST и время уменьшили до 14400 с. Образцы, полученные при таких условиях, оказались полностью разупорядоченными и были использованы для отжига. Отжиг керамик PSN-1213К, PST-1273-1323К проводили в тигле из окиси алюминия, в котором в засыпке из  $\text{PbZrO}_3$  находился меньший тигель также из окиси алюминия с образцом для уменьшения потерь на испарение окиси свинца. Отжиг может ко всему прочему еще нарушить стехиометрию кристалла. После отжига PST появляются новые линии (111) и (131). Для полностью упорядоченного материала  $I_{111}/I_{200} = 1.33$ ,  $I_{131}/I_{222} = 0.59$ . Предполагается, что степень упорядочения  $s$  линейно зависит от реального соотношения интенсивностей этих отражений. Кроме того, увеличивается размер доменов ( $D$ ) при увеличении времени отжига (время отжига варьировалось от нуля до двух месяцев).

Подробнее всего процессы упорядочения изучены в PSN, PST,  $\text{PbIn}_{1/2}^{3+}\text{Nb}_{1/2}^{5+}\text{O}_3$  (PIN) [125]. Степень дальнодействующего порядка ( $s$ ) менялась в этих составах нагревом выше 1273К (соответствующему фазовому превращению порядок-беспорядок) с последующей закалкой. PSN и PST обладают СЭ как в упорядоченном, так и разупорядоченном

состоянии. PIN является СЭ в разупорядоченном состоянии с  $T_c = 333\text{K}$ . Рост  $s$  приводит к понижению температуры Кюри. При достижении  $s$  критического значения, PIN становится АСЭ. Дальнейшее увеличение  $s$  приводит к росту  $T_c$ , которая становится  $473\text{K}$  в упорядоченном кристалле. Недостатком нагрева является возможное превращение структуры перовскита в пирохлорную структуру.

Добавка  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (2 весовых %) в керамику  $\text{PbB}_{1/2}^{3+}\text{B}_{1/2}^{5+}\text{O}_3$  резко увеличивает скорость упорядочения для исследованных составов  $\text{PbYb}_{1/2}^{3+}\text{Nb}_{1/2}^{5+}\text{O}_3$  (PYN),  $\text{PbLu}_{1/2}^{3+}\text{Nb}_{1/2}^{5+}\text{O}_3$  (PLN),  $\text{PbTm}_{1/2}^{3+}\text{Nb}_{1/2}^{5+}\text{O}_3$  (PTN),  $\text{PbEr}_{1/2}^{3+}\text{Nb}_{1/2}^{5+}\text{O}_3$  (PEN),  $\text{PbYb}_{1/2}^{3+}\text{Ta}_{1/2}^{5+}\text{O}_3$  (PYT),  $\text{PbLu}_{1/2}^{3+}\text{Ta}_{1/2}^{5+}\text{O}_3$  (PLT),  $\text{PbTm}_{1/2}^{3+}\text{Ta}_{1/2}^{5+}\text{O}_3$  (PTT). Для сравнения выращены кристаллы PST и PIN из раствора в расплаве. Образцы изготавливались из смеси окиси свинца с предшественником вольфрамитом  $\text{B}^{3+}\text{B}^{5+}\text{O}_4$ . Диэлектрические свойства керамик допированных  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  очень сильно зависят от температуры синтеза  $T_s$  – при синтезе керамики PYN  $1173\text{K}$  -  $\epsilon = 300$ ,  $1223\text{K}$  -  $\epsilon = 400$ ,  $1300\text{K}$  -  $\epsilon = 600$ ,  $1350\text{K}$  -  $\epsilon = 1100$ . При малых  $T_s$  в зависимости  $\epsilon(T)$  наблюдаются две аномалии, обусловленные неоднородным упорядочением. Чем выше температура синтеза, тем больше  $\epsilon$ . Кроме того, в монокристаллах  $\epsilon$  больше если они росли при более высоких температурах. В кристаллах PYN, выросших из раствора в расплаве  $1373\text{-}1123\text{K}$  максимальная  $\epsilon = 500$ , а для кристаллов росших в интервале температур  $1373\text{-}1293\text{K}$  –  $1500$ . Объясняют тем, что в керамиках без лития температура недостаточна для диффузии катионов В. Добавка лития позволяет растущим зернам упорядочиваться в жидкой фазе.

Для полностью упорядоченного материала формулу следует записывать с удвоенными коэффициентами, например,  $\text{Pb}_2\text{ScTaO}_6$  (PST),  $\text{Pb}_2\text{ScNbO}_6$  (PSN). Соединения, в которых регулярно чередуются октаэдры с двумя разными типами атомов, относят к структурному типу эльпасолита.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен стерический анализ кубической структуры типа перовскита. Получены монокристаллы соединений  $\text{CsCaF}_3$ ,  $\text{CsCdF}_3$ ,  $\text{CsMgF}_3$ ,  $\text{CsMnF}_3$ ,  $\text{CsPbF}_3$ ,  $\text{CsSrF}_3$ ,  $\text{KCaF}_3$ ,  $\text{KCdF}_3$ ,  $\text{KMgF}_3$ ,  $\text{KMnF}_3$ ,  $\text{KZnF}_3$ ,  $\text{NaMgF}_3$ ,  $\text{NaMnF}_3$ ,  $\text{RbCaF}_3$ ,  $\text{RbCdF}_3$ ,  $\text{RbPbF}_3$ ,  $\text{TICdF}_3$ ,  $\text{TICoF}_3$ ,  $\text{TINiF}_3$ ,  $\text{TIPbF}_3$ , которые были исследованы различными методами. Наличие в общем случае нескольких позиций для каждого аниона  $X$  позволяет сделать предположение о движении этих анионов при любых температурах выше  $0\text{K}$  по всем эквивалентным максимальным позициям, внутри своего координационного полизэдра. Для катионов в кубической модификации такая локальная подвижность отсутствует, так как для каждого из этих ионов имеется только по одной позиции максимального размера ( $1a$ ,  $1b$ ).

Структурные полиморфные превращения, приводящие к ротационным искажениям, характерны для соединений, попадающих в область, где  $P < 1$ , табл. 2, 3, 4. Результаты расчетов отличаются для ионных и кристаллических радиусов, но ни одно соединение не оказалось одновременно в разных группах ( $P < 1$  и  $P > 1$ ) из-за смены системы радиусов. Учет спинового состояния на ионные (и кристаллические) радиусы в некоторых случаях приводит к тому, что одно и то же соединение может находиться как в группе перспективных на сегнетоактивность веществ, так и в группе соединений, в которых следует ожидать полиморфные превращения, обусловленные ротационными искажениями ( $\text{KMnF}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{MnCl}_3$ ). Предполагается, что для оксидов и галогенидов более вероятно высокоспиновое состояние (Н), поскольку спектрохимический ряд заканчивается кислородом и галогенидами. Проведенный кристаллохимический анализ позволил нам выявить соединения со структурой типа перовскита, в которых ожидаются полиморфные превращения, таблицы 2, 3, 4. В трех соединениях полиморфизм был обнаружен, а остальные перспективные вещества являются предметом дальнейших исследований.

Благодаря введенному параметру Р, удалось выделить соединения, в которых ожидается сегнетоактивность. Как уже говорилось во введении, предлагаемая модель пренебрегает ковалентным вкладом в химические связи. Малость ковалентной составляющей, отсутствие высокого эффективного заряда, неподеленных пар электронов и Ян-Теллеровских катионов по сложившимся представлениям не способствуют сегнетоактивности. Вполне вероятно, что именно по этой причине сегнетоэлектрики среди фтористых перовскитов до сих пор не обнаружены.

Расчеты показали, что из всего многообразия галоидных соединений с перовскитоподобными структурами наиболее благоприятные условия для анионной подвижности имеются во фторидах. Так, для группы кристаллов  $\text{CsPbX}_3$ , где X=F, Cl, Br, I, величины параметра пропускания  $\rho_{\text{X},\text{AVA}}$  оказались соответственно равными 1.07, 0.75, 0.67 и 0.59. Значения параметров пропускания для катионов оказываются значительно меньшими, чем для ионов фтора, но наблюдается тенденция роста их параметров пропускания при увеличении размеров анионов X и уменьшении радиусов катионов.

Впервые диффузионная подвижность ионов фтора была нами обнаружена среди фтористых перовскитов при исследовании методом ЯМР  $^{19}\text{F}$  соединений  $\text{APbF}_3$  (A = Rb, Cs, Tl). Наиболее полно исследования проведены на  $\text{CsPbF}_3$  [63]. Наличие промежутков на поверхности элементарных полиздротов, построенных вокруг каждого иона, дает возможность прогнозировать при повышении температуры возникновение вначале анионной проводимости, а только потом катионной. Многочисленными экспериментами была установлена ионная проводимость по фтору

при повышении температуры в соединениях  $\text{CsCdF}_3$ ,  $\text{CsPbF}_3$ ,  $\text{CsSrF}_3$ ,  $\text{RbPbF}_3$ ,  $\text{TlCdF}_3$ ,  $\text{TlPbF}_3$ .

Кроме простых соединений перспективно изучение и некоторых твердых растворов сохраняющих структуру перовскита.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Бацанов С. С. Электроотрицательность элементов и химическая связь. Новосибирск: Изд. СО АН СССР, 1962. 196 с.
2. Babel D. Structure and bonding // Structural Chemistry of Octahedral Fluorocomplexes of the Transition Elements. Berlin-Heidelberg-New York: Springer-Verlag, 1967. V. 3. P. 1-87; Babel D., Tressaud A. Crystal Chemistry of Fluorides // Inorganic Solid Fluorides. London: Academic Press, 1985. P. 77-203.
3. Системы особых температурных точек твердых тел / Под ред. Ю.Н. Веневцева, В.И. Муромцева. М.: Наука, 1986. 272 с; Веневцев Ю.Н., Муромцев В.И., Соловьев С.П. Обнаружение корреляции между особыми температурными точками и системой энергетических уровней веществ // ДАН СССР. 1976. Т. 230, № 1. С. 121-124; Веневцев Ю.Н., Муромцев В.И., Соловьев С.П. Обнаружение корреляции между особыми температурными точками и системой энергетических уровней веществ // ДАН СССР. 1976. Т. 230, № 1. С. 121-124; Веневцев Ю.Н., Политова Е.Д., Иванов С.А. Сегнето и антисегнетоэлектрики семейства титаната бария. М.: Химия, 1985. 256 с.
4. Aizu K. Possible Species of Ferroelastic Crystals and of Simultaneously Ferroelectric Crystals // J. Phys. Soc. Japan. 1969. V. 27, No. 2. P. 387-396; Consideration of Crystals which are Antiferroelastic as well as Paraelectric, Ferroelectric or Antiferroelectric // J. Phys. Soc. Japan. 1969. V. 27, No. 5. P. 1171-1178.
5. Abrahams S.C., Kurtz S.K., Jamieson P.B. Atomic Displacement Relationship to Curie Temperature and Spontaneous Polarization in Displacive Ferroelectrics // Phys. Rev. 1968. V. 172, No. 2. P. 551-554; Abrahams S.C., Keve E.T. Structural basis of ferroelectricity and ferroelasticity // Ferroelectrics. 1971. V. 2. P. 129-154; Abrahams S.C., Ravez J., Simon A., Chaminade J.P. Ferroelectric behavior and phase transition at SrAlF<sub>5</sub> // J. Appl. Phys. 1981. V. 52. P. 4740-4743; Ravez J., Elaatmani M., Hagenmuller P., Abrahams S.C. Ferroelectric-ferroelastic properties of the Na<sub>5</sub>W<sub>3</sub>O<sub>9</sub>F<sub>5</sub> family // Ferroelectrics. 1981. V. 38. P. 777-780; Abrahams S.C., Bernstein J.L., Svensson C. Orthorhombic phase of nickel bromide boracite Ni<sub>3</sub>B<sub>7</sub>O<sub>13</sub>Br: Room temperature ferroelectric-ferroelastic crystal structure // J. Chem. Phys. 1981. V. 75. P. 1912-1918; Ravez J., Abrahams S.C., Chaminade J.P., Simon A., Grannec J., Hagenmuller P. Ferroelectric behavior and phase transitions in the SrAlF<sub>5</sub> // Ferroelectrics. 1981. V. 38. P. 773-776; Abrahams S.C., Marsh P., Liminga R., Lundgren J.-O. Pyroelectric Sr(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O: Room temperature crystal structure // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. P. 6237-6241; Abrahams S.C., Ravez J., Cannouet S., Grannec J., Loiacono G.M. Phase transitions and ferroelectric behavior in the Pb<sub>3</sub>(MF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> family (M=Ti, V, Cr, Fe, Ga) // J. Appl. Phys. 1984. V. 55. P. 3056-3060; Arquis-Cannouet S., Ravez J., Chaminade J.P., Hagenmuller P., Abrahams S.C., Marsh P. Phase transitions and ferroelectric behavior in Pb<sub>5</sub>M<sub>3</sub>O<sub>9</sub>F<sub>10</sub> (M=Mo, W) and phase transition in Pb<sub>5</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>3</sub>F<sub>16</sub> // J. Appl. Phys. 1986. V. 60. P. 357-360; Abrahams S.C., Marsh P. Ferroelectric structure and related properties of Pb<sub>5</sub>W<sub>3</sub>O<sub>9</sub>F<sub>10</sub> // J. Chem. Phys. 1987. V. 87. P. 6012-6020; Abrahams S.C. Structurally Based Prediction of ferroelectricity in Inorganic Materials with Point Group 6mm // Acta Cryst. 1988. V. B44. P. 585-595; Abrahams S.C. Structurally Based Prediction of ferroelectricity in Seven Inorganic Materials with Space Group Pba2 and Two Experimental Confirmations // Acta Cryst. 1989. V. B45. P. 228-232; Ravez J., Abrahams S.C., Pape R. Ferroelectric-ferroelastic properties of K<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>F<sub>15</sub> and the phase transition at 490 K //

*J. Appl. Phys.* 1989. V. 65. P. 3987-3990; *Abrahams S.C.* Systematic prediction of new ferroelectrics on the basis of structure // *Ferroelectrics*. 1990. V. 104. P. 37-50; *Ravez J., Abrahams S.C., Mercier A.M., Rabardel L., Pape R.* Phase transitions dependence on composition in ferroelectric-ferroelastic  $K_{3-x}Fe_5F_{15}$  for  $0 < x < 0.20$  // *J. Appl. Phys.* 1990. V. 67. P. 2681-2683; *Abrahams S.C.* Systematic prediction of new ferroelectric Inorganic Materials in Point Group 6 // *Acta Cryst.* 1990. V. B46. P. 311-324; *Abrahams S.C., Altbertsson J., Svensson C., Ravez J.* Structure of  $Pb_5Cr_3F_{19}$  at 295K, Polarization Reversal and the 555 K Phase transition // *Acta Cryst.* 1990. V. B46. P. 497-502; *Albertsson J., Larsson A.K., Abrahams S.C., Ravez J.* On the Structural Relationships among four families of ferroelectric fluorides // *Acta Cryst.* 1990. V. A46. P. C-342.

6. Рез И.С. Некоторые результаты поиска новых пьезоэлектриков // ИАН СССР. 1958. Т. 22, № 12. С. 1472-1475; Рез И.С. О некоторых вопросах кристаллохимии пьезоэлектриков // Кристаллография. 1960. Т. 5, № 1. С. 63-70; Рез И.С. О некоторых данных кристаллохимического отбора материалов для управления пучком инфракрасного излучения // ИАН СССР. 1967. Т. 31, № 11. С. 1905-1908; Рез И.С. Кристаллы с нелинейной поляризуемостью // УФН. 1967. Т. 93, № 4. С. 633-674; Рез И.С. Сегнетоэлектрики для оптических применений // ИАН СССР. 1969. Т. 33. С. 289-295; Рез И.С. О некоторых особенностях современного состояния исследования и использования ряда технически важных свойств сегнетоэлектриков // ИАН СССР. 1970. Т. 34, № 12. С. 2566-2572; Рез И.С. О некоторых кристаллохимических основах поиска эффективных материалов для рабочих тел элементов систем оптической обработки информации // Свойства материалов, используемых в устройствах оптоэлектроники. Красноярск, 1975. С. 10-45; Рез И.С. О некоторых перспективах в разработке электрооптической керамики // Электрооптическая сегнетокерамика. Рига: ЛГУ, 1975. С. 7-20; Рез И.С. Кристаллохимический прогноз в диэлектронике: реализованные возможности и перспективы // Сегнетоэлектрики Сборник научных трудов. Минск: Минский Пед. Институт им. Горького, 1986.

7. Фесенко Е. Г., Шуваев А. Т. Условия существования структуры типа перовскита и сегнетоэлектрического состояния с учетом характера химической связи // Изв. АН СССР: Серия физич., 1969. Т. 33, № 7. С. 1133-1138; Фесенко Е. Г., Шуваев А. Т. О закономерности, определяющей взаимосвязь состава и структуры оксидов семейства перовскита с сегнетоэлектрическим состоянием // ДАН СССР. 1987. Т. 292, № 5. С. 1110-1113.

8. Фесенко Е.Г. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. М.: Атомиздат, 1972. 248 с.

9. Физика сегнетоэлектрических явлений / Под ред. Г.А. Смоленского. Л.: Наука, 1985. 396 с; Смоленский Г.А., Кожевников Н.В. К вопросу возникновения сегнетоэлектричества // ДАН СССР. 1951. Т. 76, № 4. С. 519-522.

10. Александров К. С., Анистратов А. Т., Безносиков Б. В., Федосеева Н. В. Фазовые переходы в кристаллах галоидных соединений  $ABX_3$ . Новосибирск: Наука, 1981. 266 с.

11. Glaser A. M. The Classification of Tilted Octahedra in Perovskites // *Acta. Cryst.* 1972. V. B28. P. 3384-3392; Glaser A. M. The classification of tilted octahedra in perovskites // *Acta Cryst.* 1975. V.31A, № 11. P. 3384-3392; Glaser A. M. Simple ways of determining perovscite structures // *Acta Cryst.* 1975. V.31A, № 6. P. 756-762.

12. O'Keeffe M., Hyde B.J. Some Structures Topologically Related to Cubic Perovscite ( $E2_1$ ),  $ReO_3$  ( $DO_9$ ) and  $Cu_3Au$  ( $L1_2$ ) // Acta Cryst. 1977. V33. P. 3802-3813.
13. Безносиков Б.В. Синтез кристаллов и исследование фазовых переходов в галоидных соединениях  $ABX_3$  со структурой типа перовскита: Дисс. ... канд. физ.-мат. Наук. Красноярск, 1977. 150 с.
14. Reau M.J., Portier I., Levasseur A. Characteristic properties of new solid electrolytes // Mat. Res. Bull. 1978. V. 13. P. 1415-1423.
15. Möbius H.H. Sauerstoffionenleitende Festelektrolyte und ihre Anwendungsmöglichkeiten // Z. Chem. 1962. Bd. 2, Heft 4. S. 100-106.
16. Уваров Н.Ф., Хайретдинов Е.Ф., Болдырев В.В. Прогнозирование диффузионных свойств кристаллов на основе термодинамических характеристик плавления // ДАН СССР. 1984, № 3. С. 661-664; Uvarov N.F., Hairetdinov E.F. The Compensation Law for Conductivity of Ionic Crystals // J. Solid State Chemistry. 1986. V. 62. P. 1-10.
17. Воронов В.Н., Александров К.С. Роль стерических факторов в процессах ионной подвижности в соединениях с перовскитоподобной структурой // ФТТ. 1985. Т. 27, № 7. С. 1968-1976.
18. Мурадян Л.А., Заводник В.Е., Макарова И.П., Александров К.С., Симонов В.Н. Тепловые колебания атомов в структуре  $KMgF_3$  при 293 и 123 К // Кристаллография. 1984. Т. 29, № 2. С. 392-394.
19. Шевырев А.А., Мурадян Л.А., Заводник В.Е., Александров К.С., Симонов В.Н. Тепловые колебания атомов в структуре  $KMnF_3$  при 293 и 198 К // Кристаллография. 1980. Т. 25, № 3. С. 555-559.
20. Hutton J., Nelmes R.I. High-resolution studies of cubic perovskites by elastic neutron diffraction 2:  $SrTiO_3$ ,  $KMnF_3$ ,  $RbCaF_3$  and  $CsPbCl_3$  // J. Phys. C. Solid State Phys. 1981. V. 14, No. 12. P. 1713-1736.
21. Knox K. Perovskite-Like Fluorides I Strukturen von  $KMnF_3$ ,  $KFeF_3$ ,  $KCoF_3$ ,  $KNiF_3$ ,  $KZnF_3$  // Acta Cryst. 1961. V. 14. P. 583-585.
22. Ананьев Г.В., Иванова И.А., Меркуляева Т.И., Петрова М.А., Ягмурова Г.П. Синтез многокомпонентных фторидов со структурой перовскита // 6 Всесоюзный симпозиум по химии неорганических фторидов. Новосибирск: ИХХ СО АН СССР, 1981. С. 88.
23. Buchanan D.N.E., Ordille W.I. Phase transitions of  $NH_4FeF_3$ , a perovskite fluoride // Mat. Res. Bull. 1969. V. 4, No. 9. P. 627-632.
24. Воронов В.Н. Синтез и исследование кристаллов типа перовскита и кристобалита: Дис. ... канд. ф.-м. наук / Ин-т физики СО АН СССР. Красноярск, 1989. 164 с.
25. Toknero I.D. and Cabrero I.M. Growth of  $NH_4MnCl_3$  single crystal // J. Crystal Growth. 1975. V. 28, No. 1. P. 273-275.
26. Leckebusch R. Zur gelsuchung von fluorperovskiten  $AMnF_3$  ( $A = K, Rb, NH_4, TI, Cs$ ) // J. Crystal Growth. 1974. V. 23, No. 1. P. 74-76.
27. Fu T. W., Wilcox W. R. Influence of insulation on stability of interface shape and position in the vertical Bridgman-Stockbarger technique // J. of Crystal Growth. 1980. V. 48. P. 416-424.
28. Neuhaus A., Holz H.G., Klein H.D. Zur Einkristallsuchtung von kongruent und inkongruent K-Mg, Li-Ba und K-Na-Al – Fluoriden // Z. phys. Chem. 1967. Bd. 53. S. 163-194.

29. Leckebusch R., Neuhaus A., Recker K. Zuchtung von reinen und dotierten Einkristallen des incongruent schmelzenenden  $\text{LiBaF}_3$  und ihre absorptionsspektrometrische Untersuchung // J. Crystal Growth. 1972. V. 16, No. 1. P. 10-16.
30. Безносиков Б.В., Безносикова Н.В. Выращивание монокристаллов типа  $\text{ABF}_3$  со структурой перовскита // Кристаллография. 1968. Т. 13, № 1. С. 188-189.
31. Орлов М. С. Синтез оптических монокристаллов фтористых соединений структуры перовскита в индукционной печи // Оптико-механическая промышленность. 1975. № 12. С. 41-43.
32. Ogava S. The electron Paramagnetic Resonance of  $\text{Mn}^{2+}$  Ions Surrounded by an Octahedron of Fluorine Ions // J. Phys. Soc. Japan. 1960. V. 15, No. 8. P. 1475-1481.
33. Gesland I.Y. Growth of large  $\text{KZnF}_3$  single crystals by the czochralski method // J. Crystal Growth. 1980. V. 49. P. 771-773.
34. Лукина М.М., Клиептова Г.П. Гидротермальный синтез монокристаллов  $\text{KZnF}_3$  со структурой перовскита // Кристаллография. 1969. Т. 14, № 2. С. 377-378.
35. Suemune I., Ikawa H. Thermal Conductivity of  $\text{KMnF}_3$ ,  $\text{KCoF}_3$ ,  $\text{KNiF}_3$  and  $\text{KZnF}_3$  Single Crystals // J. Phys. Soc. Japan. 1964. V. 19, No. 9. P. 1686-1690.
36. Абдулсабиров Р.Ю., Богатова Т.Б., Митягин М.В. Влияние условий выращивания на образование примесных центров ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в кристаллах  $\text{KZnF}_3$  // 6 Всесоюзная конференция по росту кристаллов. Ереван, 1985. С. 164-165.
37. Chelkovski A., Jakubovski P., Kraska D. Preparation and X-ray study of  $\text{KMgF}_3$ ,  $\text{KMnF}_3$ ,  $\text{KCoF}_3$ ,  $\text{KNiF}_3$  // Acta phys. Polon. 1975. V. A47, No. 3. P. 347-351.
38. Wanklyn B. M. The flux growth of crystals of some fluorides ( $\text{AlF}_3$ ,  $\text{CrF}_3$ ,  $\text{NiF}_2$ ,  $\text{KNiF}_3$ ,  $\text{CoF}_2$ ,  $\text{KCoF}_3$ ) // J. Crystal Growth. 1969. V. 5. P. 279-283.
39. Wanklyn B. M. Flux growth of crystals of some transition metal fluorides // J. Mater. Sci. 1975. V. 10, No. 9. P. 1487-1493.
40. Safa M., Tanner B.K., Garrard B.I., Wanklin B.M. Perfection studies  $\text{KMF}_3$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) crystals grown from the flux // J. Crystal Growth. 1977. V. 39. P. 243-249.
41. Hoshimoto T. Magnetic properties of the Solid Solutions between  $\text{KMnF}_3$ ,  $\text{KCoF}_3$ ,  $\text{KNiF}_3$  // J. Phys. Soc. Japan. 1963. V. 18, No. 8. P. 1140-1147.
42. Garrard B.I., Smith S.H., Wanklin B.M., Garton G. Flux growth of some fluoride crystals under reducing conditions // J. Crystal Growth. 1975. V. 29, No. 3. P. 301-304.
43. Jones D. A. The crystallization of materials having high vapour pressures at their melting points by the Bridgman-Stockbarger technique // J. of Crystal Growth. 1976. V. 34. P. 149.
44. Garrard B.I., Wanklin B.M. Flux growth of some fluoride crystals under reducing conditions. IV // J. Crystal Growth. 1979. V. 47. P. 159-163.
45. Wanklyn B. M., Wondre F. K., Maqsood A., Yanagisawa K., Davison W. Flux growth of crystals of some transition metal fluorides // J. Mater. Sci. 1979. V. 14. P. 1447-1456.
46. Jones D. A., Cockayne B., Clay R. A., Forrester P. A. Stockbarger crystal growth, optical assessment and laser performance of holmium-doped yttrium erbium lithium fluoride // J. of Crystal Growth. 1975. V. 30, No. 1. P. 21-26.
47. Leckebusch R. Zur gelsuchtung von fluorperovskiten  $\text{KMnF}_3$  ( $\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{NH}_4, \text{TI}, \text{Cs}$ ) // J. Crystal Growth. 1974. V. 23, No. 1. P. 74-76.

48. *Gluck R.M., Lee T.H., Smith F.T.I.* Preparation and properties of AgNiF<sub>3</sub> crystals // Mat. Res. Bull. 1974. V. 9, No. 5. P. 305-310.
49. *Acker E., Recker K., Haussuhl S.* Single crystal growth and physical properties of trigonal NH<sub>4</sub>SnF<sub>3</sub> // J. Crystal Growth. 1976. V. 35. P. 165-168.
50. *Rousseau M., Gesland I.I., Inlliard I., Nouet I.* Crystallographic, elastic and Raman scattering investigations of structural phase transitions in RbCdF<sub>3</sub>, TiCdF<sub>3</sub> // Phys. Rev. 1975. V. B12, No. 4. P. 1579-1590.
51. *Kectigian M.K., Leipziger F.D., Croft w.l.m Ouidoboni R.* Preparation, single crystal growth and crystallographical properties of FeF<sub>2</sub>, RbFeF<sub>3</sub> and CsFeF<sub>3</sub> // Inorg. Chem. 1966. V. 5. P. 1462-1463.
52. Сырников П.П. Выращивание монокристаллов прозрачного феримагнетика RbNiF<sub>3</sub> // Изв. АН СССР. Сер. физическая. 1971. Т. 35, № 6. С. 1262-1263.
53. *Nouet I., Iacoboni C., Ferey G., Gerrard I.Y., Pape R.* Croissance crystalline des composes fluores de type RbCoF<sub>3</sub> perovskite et RbCoCrF<sub>6</sub> pyrochlore // J. Crystal Growth. 1971. V. 8, No. 1. P. 94-98.
54. *Modine F. A., Sonder E., Unruh W. P.* Phase transition in RbCaF<sub>3</sub> // Phys. Rev. 1974. V. 10B, No. 4. P. 1623-1634.
55. Петров С.В. Синтез и выращивание монокристаллов антиферромагнитных фторидов CsMnF<sub>3</sub>, BaMnF<sub>4</sub>, BaCoF<sub>4</sub>, BaNiF<sub>4</sub> // Изв. АН СССР. Сер. физическая. 1971. Т. 35, № 6. С. 1259-1261.
56. Физика суперионных проводников / Под ред. М.Б. Саламона. Рига: Зинатне, 1982. 315 с.
57. *Landolt-Bornstein Ferro- and Antiferroelectric substances. Noue series.* Berlin, Heidenberg, New-York: Springer-Verlag, 1969. V. 3. 600 p.
58. *Falaleev O.V., Kukhlevsky O.P., Voronov V.N.* Cross-singular deeps in <sup>19</sup>F NMR spectra of polycrystalline MeCaF<sub>3</sub> (Me = K, Rb, Cs). // 13 European Experimental NMR Conference. Abstracts. Paris, 1996. P. 435.
59. Бузник В.М., Суховский А.А., Воронов В. Н. Магнитное экранирование ядер Cd во фторидах со структурой перовскита // ЖСХ. 1980. Т. 21, N 6. С. 154-156.
60. Вопилов Е.А., Воронов В. Н., Бузник В.М. Спиновая плотность на цезии в CsMnF<sub>3</sub> // Радиоспектроскопия твердого тела. Красноярск, 1979. С. 134-136.
61. Бузник В.М., Афанасьев М.А., Воронов В.Н. Магнитное экранирование ядер <sup>19</sup>F в ионных фторидах структурного типа перовскита // 5 Всесоюзная школа по магнитному резонансу: Тез. докл. Красноярск: 1975. С. 29.
62. Бузник В.М., Москвич Ю.Н., Воронов В. Н., Мысик Ю.Н. Исследование подвижности и фазовых переходов в CsPbF<sub>3</sub> методом ЯМР // 5 Всесоюзная школа по магнитному резонансу: Тез. докл. Красноярск: 1975. С. 44.
63. *Bouznic V. M., Moskovich Yu. N., Voronov V. N.* Nuclear magnetic resonance study of <sup>19</sup>F motion in CsPbF<sub>3</sub> // Chem. Phys. Lett. 1976. V. 37, No. 3. P. 464-467.
64. Бузник В.М., Москвич Ю.Н., Воронов В. Н., Федоров П.Н. Исследование подвижности ионов фтора во фторидах двухвалентного свинца // 5 Всесоюзный симпозиум по химии неорганических фторидов: Тез. докл. Днепропетровск: 1978. С. 56.
65. Бузник В.М., Москвич Ю.Н., Лившиц А.И., Воронов В.Н., Соболев Б.П., Федоров П.П., Комиссарова Л.Н., Шацкий В.М. Исследование подвижности ионов во фторсодержащих диэлектриках методом ЯМР // Тез. конф. Физика диэлектриков. Караганда, 1978. С. 93-94.

66. *Москевич Ю.Н., Вопилов В.А., Воронов В.Н., Бузник В.М.* Исследование химических сдвигов ЯМР  $^{19}\text{F}$  в перовскитах  $\text{ABF}_3$  // ЖСХ. 1979. Т. 20, № 3. С. 538-540.

67. *Вопилов Е.А., Воронов В. Н., Бузник В.М.* Магнитное экранирование ядер  $^{133}\text{Cs}$  в ионных фторидах. // ЖСХ. 1979. Т. 20, № 4. С. 750-752.

68. *Бузник В. М., Вопилов В. А., Лившиц А.И., Воронов В.Н.* Ядерный магнитный резонанс в твердых электролитах. Препринт / Ин-т физики СО АН СССР. Красноярск. 1981. 157 Ф. 52 с.

69. *Бузник В.М., Вопилов В.А., Воронов В.Н., Лившиц А.И., Соболев Б.П., Федоров П.П.* Фторсодержащие твердые электролиты, исследование методом ЯМР // 6 Всесоюзный симпозиум по химии неорганических фторидов: Тез. докл. Новосибирск. 1981. С. 22.

70. *Bouznik V.M., Vopilov V.A., Voronov V. N.* Fast ion transport in lead fluoride with perovskite like structure // Intern. Conf. Defects in insulating crystals. Riga. 1981. Р. 759.

71. *Петраковская Э.А., Емельянова Л.С., Воронов В.Н.* Исследование методом ЭПР твердого электролита  $\text{CsPbF}_3$  // Всесоюзная конференция по резонансным методам. Днепропетровск, 1985. С. 211-213.

72. *Вопилов Е.А., Бузник В.М., Воронов В. Н.* Исследование сверхтонких взаимодействий и кристаллической структуры монокристаллического  $\text{NaMnF}_3$  методом ЯМР // ФТТ. 1982. Т. 24, № 6. С. 1788-1795.

73. *Вопилов В.А., Вопилов Е.А., Воронов В. Н., Бузник В.М.* Магнитное экранирование ядер в рубидиевых и таллиевых фторидах со структурой перовскита // ЖСХ. 1981. Т. 22, № 1. С. 163-164.

74. *Вопилов Е.А., Воронов В. Н., Бузник В.М.* Спиновая плотность на ядрах немагнитных атомов в парамагнитном  $\text{TlCoF}_3$  // ФТТ. 1979. Т. 21, № 5. С. 1593-1595.

75. *Вопилов Е.А., Бузник В.М., Воронов В.Н.* Исследование индуцированного ферримагнетизма в парамагнитном  $\text{TlNiF}_3$  методом ЯМР // ФТТ. 1984. Т. 26, № 2. С. 535-537.

76. *Воронов В.Н., Александров К.С.* Роль стерических факторов в процессах ионной подвижности в кристаллах фторидов с перовскитоподобной структурой // 7 Всесоюзный симпозиум по химии неорганических фторидов. Тезисы докладов. Душанбе, 1984. С. 100.

77. *Воронов В.Н.* Роль стерических факторов в процессах фазовых переходов во фторсодержащих кристаллах типа перовскита // 8 Всесоюзный симпозиум по химии неорганических фторидов. Тезисы докладов. Полевской. М.: Наука. 1987. С. 96.

78. *Воронов В. Н., Безносиков Б. В., Александров К. С.* Роль трехмерных пустот в процессах структурных фазовых переходов (СФП) и ионной проводимости (ИП) в соединениях типа перовскита // Вторая Всесоюзная школа по физике и химии рыхлых и слоистых кристаллических структур. Харьков. 1988. С. 148.

79. *Бухалова Г. А., Бережная В. Т., Окольчишина Н. Е.* Некоторые свойства соединений  $\text{M}^1\text{M}^2\text{F}_3$  // ЖНХ. 1969. Т. 14, № 7. С. 1746-1752.

80. *Schmitz-Dumont Von O., Bergerhoff G., Hartert E.* Die systeme Alkalifluorid/Bleifluorid // Z. fur anorg. Und allgem. Chem. 1956. Bd. 283. S. 314-329.

81. *Флеров И. Н., Искорнев И. М., Александров К. С., Воронов В. Н.* Тепловые свойства кристалла  $\text{CsPbF}_3$  // ФТТ. 1980. Т. 22, № 3. С. 912-914.

82. *Hoshino S., Sakuta T., Fujii Y.* A struktural phase transition in superionic conductor  $\text{Ag}_3\text{Si}$ . - J. Phys. Soc. Jap., 1979, Vol. 47, №4, P. 1252-1259.
83. Гуревич Ю.Я. Особенности термодинамики твердых электролитов // ДАН АН СССР. Физическая химия. 1975. Т. 222, № 1. С. 143-146; Гуревич Ю.Я., Харкац Ю.И. Особенности термодинамики несимметричных разупорядочивающихся систем // ЖЭТФ. 1977. Т. 72, № 5. С. 1845-1857; Гуревич Ю.Я., Резник Г.В., Харкац Ю.И. К теории структурных переходов в суперионных кристаллах // ФТТ. 1978. Т. 20, № 6. С. 1661-1667; Гуревич Ю.Я., Харкац Ю.И. Полиморфные переходы в ионных кристаллах, индуцированные разупорядочением // ФТТ. 1978. Т. 20, № 4. С. 1121-1128.
84. Новикова С.И. Тепловое расширение твердых тел. М.: Наука, 1974. 294 с.
85. Герцикен С.Д., Слюсар Б.П. Про термічні вакансії в металлах і сплавах (Огляд) // Український фізичний журнал. 1959. Т. 4, № 2. С. 137-151.
86. Герцикен С.Д., Новиков Н.Н., Слюсар Б.Ф. К вопросу об определении из дилатометрических измерений плотности термических вакансий, энергии образования и энергии активации их ухода // ФММ. 1960. Т. 9, № 3. С. 465-467.
87. Варисов А.З., Резанов А.И., Сабитов Р.М. Ангармонические эффекты в кристаллах с вакансиями // Изв. ВУЗов. Физика. 1966. № 5. С. 147-150.
88. Guerard B.Von, Peizl H., Waidelich W. Equilibrium Vacancy Concentration in KCl // Phys. Stat. Sol. 1968. V. 29. P. K59-K61.
89. Laredo E. Etude par rayons de la dilatation de NaCl a haute temperature // J. Phys. Chem. Solids. 1969. V. 30. P. 1037-1042.
90. Timmesfeld K.H., Elliot R.J. Thermal Expansion and Volume Change of Crystals Containing Substitutional Point Imperfections // Phys. Stat. Sol. 1970. V. 42. P. 859-869.
91. Gupta A.K., Rao K.V. Thermal expansion measurements for estimating vacancy concentration in x-ray irradiated KCl single crystals // Solid State Comm. 1980. V. 34. P. 655-657.
92. Berastegue P., Hull S., Ericsson S.G. A low-temperature structural phase transition in  $\text{CsPbF}_3$  // J. Phys. Condensed Matter. 2001. V. 13, No.22. P. 5077-5088.
93. Родный Л. А., Волошиновский А. С. Влияние фазового перехода на параметры собственной люминесценции  $\text{RbCaF}_3$  // ФТТ. 1992. Т. 34, № 8. С. 2544-2547.
94. Edwards A.I., Peacock R.D. The structures of Potassium Trifluorocuprate (II) and Potassium Trifluorochromate (II) // J. Chem. Soc. 1959. P. 4126-4127.
95. Rousseau M., Gesland I.I., Inlliard I. Crystallographic, elastic and Raman scattering investigations of structural in  $\text{RbCdF}_3$  and  $\text{TICdF}_3$  // Phys. Rev. 1975. V. B12, No. 4. P. 1579-1590.
96. Rousseau M., Nouet I. Determination du groupe d'espace des phases quadratiques de  $\text{TICdF}_3$  et  $\text{RbCdF}_3$  par l'analyse des symmetries des modes de vibration on centre de zone de Brillouin // Acta Cryst. 1976. V. A32. P. 265-280.
97. Ridou C., Rousseau M., Gesland I.I., Nouet I. The 193 K phase transition in  $\text{RbCaF}_3$  // Ferroelectrics. 1976. V. 12, No. 1-4. P. 199-200.
98. Shannon R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides // Acta Cryst. 1976. V. A32. P. 751-767.
99. Portier I., Tressaud A., Dupin I.L. Les perovscites fluorees  $\text{AgMeF}_3$  ( $\text{Me} = \text{Mg, Mn, Co, Ni, Cu, Zn}$ ) // C. r. Acad. Sci. 1970. V. C270, No. 2. P. 216-218.

100. Томашпольский Ю.Я., Веневцев Ю.Н. Исследование атомного строения сегнетоэлектриков типа титаната бария // Титанат бария / Под ред. Н. В. Белова. М.: Наука, 1973. С. 41-50.
101. Goldschmidt V.M., Barth T., Lunde S. Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente // J. Math.-Nat. Klasse. 1926. No. 2. P. 97-117.
102. Shannon R.D. Dielectric polarisabilities of ions in oxides and fluorides // J. Appl. Phys. 1993. V. 73, N1. P. 348-366.
103. Бацанов С.С. Структурная рефрактометрия. М.: Высшая школа, 1976. 304 с.
104. Erdvardson P.J., Boyer L.L., Newman R.L., Fox D.H., Hardy J.R., Flosken J.W., Guenther R.A., Mei W. Ferroelectricity in perovskitelike  $\text{NaCaF}_3$  predicted ab initio // Phys. Rev. 1989. V. B39, No. 13. P. 9738-9741.
105. Sakuma T., Hoshino S. Thermal Vibration of Cations in  $\beta\text{-Ag}_3\text{SJ}$  // J. Phys. Soc. Japan. 1980. V. 48, No. 3. P. 1036.
106. Sakuma T., Hoshino S. The phase Transition and the Structures of Superionic Conductor  $\text{Ag}_3\text{SBr}$  // J. Phys. Soc. Japan. 1980. V. 49, No. 2. P. 678-683.
107. Busmundrud O., Feder I. Electrical conduction and phase transitions in  $\text{CsPbCl}_3$  // Solid State Comm. 1971. V. 9. P. 1575-1577.
108. Иомин Л.М., Москалев А.К., Бузник В.М., Воронов В.Н. Градиент электрического поля на ядрах  $^{35}\text{Cl}$  в  $\text{PbFCI}$  // ИАН СССР, сер. физич. 1981. Т. 45, N 9. С. 1775-1777.
109. Уо Дж., Федин Э. И. Об определении барьера заторможенного вращения в твердых телах // ФТТ. 1962. Т. 4, № 8. С. 2233-2237.
110. Andersen N.H., Kjems J.K., Hayes W. Ionic conductivity of the perovskites  $\text{NaMgF}_3$ ,  $\text{KMgF}_3$ ,  $\text{KZnF}_3$  at high temperatures // Solid State Ionics. 1985. V. 17. P. 143-145.
111. Leckebusch E., Neuhaus A., Recker K. Zuchtung von reinen und dotierten Einkristallen des incongruent schmelzenden  $\text{LiBaF}_3$  und ihre absorptionsspektrometrische Untersuchung // J. Crystal Growth. 1972. V. 16, No. 1. P. 10-16.
112. Jardin J.P., Labbe J. Modele pour la structure electronique des composes perovskites du manganese // J. de Physique. 1975. V. 36. P. 1317-1326.
113. Sakuma T., Hoshino S. The Phase Transition and the structures of Superionic Conductor  $\text{Ag}_3\text{SBr}$  // J. Phys. Soc. Japan. 1980. V. 49, No. 2. P. 678-683.
114. Sakuma T., Hoshino S. Anharmonic Thermal Vibration of Cations in  $\beta\text{-Ag}_3\text{SJ}$  // J. Phys. Soc. Japan. 1980. V. 48, No. 3. P. 1036.
115. Devlin B.A., Corish J. A theoretical and experimental study of ionic motion in silver bromide crystals // J. Phys C: Solid State Phys. 1987. V. 20. P. 705-721.
116. Cava R. J., Reidinger F., Wuensch B. J. Single crystal neutron diffraction study of  $\text{Agl}$  between 23 and 300°C. // Solid State Comm., 1977.- V. 24, N 6, p. 411 – 416.
117. Pietronero L., Strassler S., Zeller H.R. The microwave conductivity of solid electrolytes. // Solid State Comm., 1979.- V. 30, N. 5, p. 305 – 307.
118. Boyce J. B., Hayes T. M., Sbutius W., Mikkelsen J. C. Position and Dynamics of Ag ions in Superionic AgI Using Extended X-Ray Absorption Fine Structure. // Phys. Rev. Lett., 1977.-V. 38, N 23, p. 1362 – 1365.
119. Beyeler H. U., Strassler S. State of order in  $\alpha\text{-Agl}$ . // Phys. Rev., 1979.- V. 20, N. 5, p. 1980 -1984.
120. Grannec J., Portier J. Le systeme  $\text{TIF-TIF}_3$  // C. r. Acad. Sci. 1971. V. C272, No. 10. P. 942-944.

121. *Tanino N., Takahashi K.* Valence study of Au in  $\text{Cs}_2\text{Au}^{\text{I}}\text{Au}^{\text{III}}\text{Cl}_6$  and  $\text{Cs}_2\text{Ag}^{\text{I}}\text{Au}^{\text{III}}\text{X}_6$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) by X-ray absorption spectra at the  $\text{AuL}_3$  edge // Solid State Comm. 1986. V. 59, No. 12. P. 825-827.

122. *Sakamoto W. K., Marin-Franch P., Das-Gupta D.K.* Characterization and application of PZT/PU and graphite doped PZT/PU composite // Sensors and Actuators A: Physical. 2002. V. 100, No. 2-3. P. 165-174.

123. *Bokov, A.A.* Recent Advances in compositionally orderable ferroelectrics // Ferroelectrics. - 1993. - V. 144. - P. 147-156.

124. *Stenger, C.G.* Order-Disorder Reactions in the Ferroelectric Perovskites  $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$  and  $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$  / C.G.Stenger, A.J. Burggraaf // Phys. Stat. Sol. (a). - 1980. - V. 61, No. 1. - P. 275-285.

125. *Raevsky, I.P.* X-ray and dielectric studies of liquid-phase sintered  $\text{PbB}_{1/2}^{3+}\text{B}_{1/2}^{5+}\text{O}_3$  ceramics with differing degree of compositional ordering / I.P. Raevsky, V.Yu Shonov,. M.A. Malitskaya, E.S. Gagarina, V.G. Smotrakov // Ferroelectrics. - 1999. - V. 235. - P. 205-210.

126. *Denoyer F, Lambert M., Comes R., Currat R.* Inelastic neutron scattering study in cubic  $\text{NaNbO}_3$  // Solid State Comm. 1976. V. 18, No. 4. P. 441-444.

127. *Kumar Ashok, Singh B.P., Choudhary R.N.P., Thakur Awalendra K.* Ferroelectric phase transition in Te-modified  $\text{BaSnO}_3$  // Materials Letters. 2005. V. 59, No. 14-15. P. 1880-1888.