

УДК 536.424.1

©1994

ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В СЕГНЕТОЭЛАСТИКЕ $Cs_2NaLaCl_6$

И.Н.Флеров, М.В.Горев, А.Е.Усачев

Выполнены исследования теплоемкости, параметров элементарной ячейки и влияние на фазовый переход в эльпасолите $Cs_2NaLaCl_6$. Результаты обсуждаются в совокупности с данными изучения ряда кристаллов $Cs_2NaB^{3+}Cl_6$ ($B^{3+}:Bi, Nd, Pr$).

Для хлористых соединений со структурой эльпасолита $Cs_2NaB^{3+}Cl_6$ ($B^{3+}:Bi, Nd, Pr, La$) характерным является наличие одного фазового перехода из исходной кубической O_h^5 фазы в тетрагональную C_{4h}^5 [1,2]. ФП обусловлен конденсацией мягкой моды Γ_4^+ [3] сопровождается поворотом типа (00φ) октаэдров $NaCl_6$ и $B^{3+}Cl_6$ и является сегнетоэластическим структурным превращением [1,2]. В [4,5] были подробно изучены термодинамические свойства соединений $Cs_2NaB^{3+}Cl_6$ ($B^{3+}:Bi, Nd, Pr$). Установлено, что увеличение параметра элементарной ячейки a_0 приводит к росту температуры ФП a_0 , величин скрытой теплоты и сдвига T_0 под давлением. Кристаллы претерпевают ФП первого рода, близкие к трикритической точке. Следует заметить, что кристалл $Cs_2NaBiCl_6$, характеризующийся наименьшими T_0 и a_0 , содержит атом B^{3+} с наибольшим ионным радиусом. Этот факт, по-видимому, может быть связан со значительной поляризацией иона B^{3+} . В изученном ряду хлористых эльпасолитов температуры ФП находятся в сравнительно узком интервале температур 100–150 К. Исследование кристалла со значительно более высокой T_0 позволит выяснить, остаются ли неизменными при существенном увеличении объема элементарной ячейки общие черты в свойствах, найденные для соединений с $B^{3+}: Bi, Nd, Pr$.

В настоящей работе сообщается об исследовании кристалла $Cs_2NaLaCl_6$, в котором, согласно [2], ФП $O_h^5 \rightarrow C_{4h}^5$ происходит при $T_0 = 210$ К. Изучены температурные зависимости теплоемкости, параметров элементарной ячейки, а также влияние гидростатического давления на температуру ФП.

1. Экспериментальные методики. Результаты измерений

Кристалл $Cs_2NaLaCl_6$ выращивался методом Бриджмена в вакуумированных и запаянных кварцевых ампулах. Исходная шихта приготавливалась путем испарения горячего водного раствора эквимольного состава соответствующих солей при $pH = 1.5$.

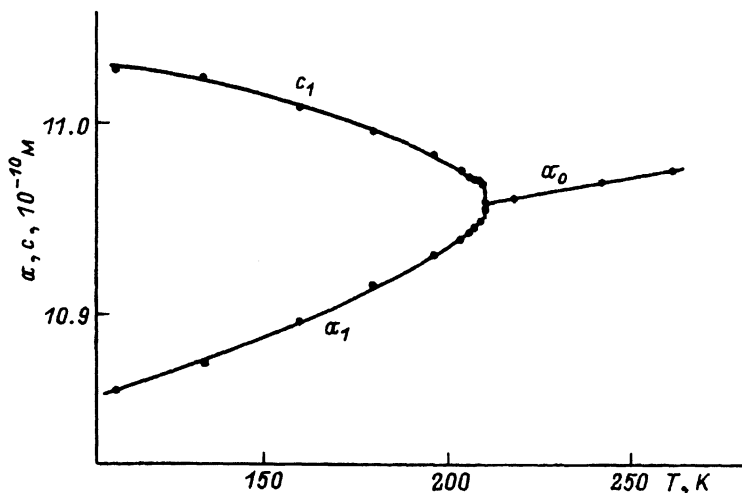


Рис. 1. Температурная зависимость параметров элементарной ячейки $\text{Cs}_2\text{NaLaCl}_6$.

Рентгеноструктурные исследования выполнены на установке ДРОН-3М с низкотемпературной приставкой УРНТ-180. Температурная зависимость параметров элементарной ячейки (рис. 1) определялась по смещению и расщеплению рефлекса (12.0.0) от монокристалла на излучении $\text{CoK}\beta$ с использованием монохроматора на отраженном пучке. Появление тетрагонального искажения обнаружено при ~ 210 К, где ранее наблюдался скачок угла разворота анионных октаэдров [2].

Теплоемкость образца массой $m = 2.158$ г измерялась на адиабатическом вакуумном калориметре в интервале температур 100–290 К в режимах дискретных и непрерывных нагревов [6] по бесконтейнерной методике [7]. Калориметрический шаг варьировался в пределах 1.5–3.0 К вдали от ФП и составлял 0.1–0.2 К вблизи T_0 . Разброс экспериментальных точек от сглаженной кривой не превышал 0.25%. Обнаружена аномалия теплоемкости при ~ 210 К, соответствующая ФП из кубической в тетрагональную фазу (рис. 2,а). Исследование окрест-

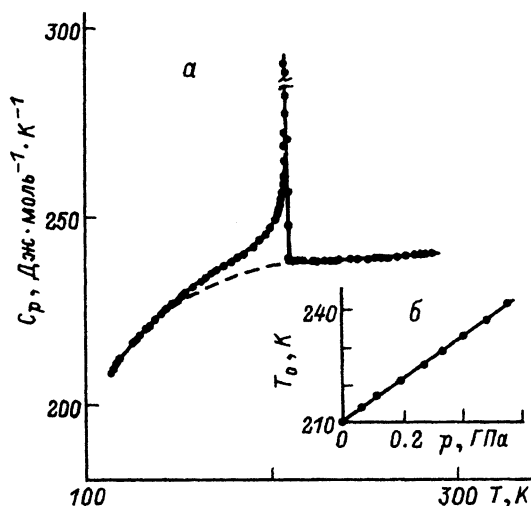


Рис. 2. Теплоемкость $\text{Cs}_2\text{NaLaCl}_6$ (показана каждая пятая экспериментальная точка) (а). Зависимость температуры ФП от гидростатического давления (б). Штриховая линия — решеточная теплоемкость.

ностей T_0 методом термограмм со скоростью изменения температуры $dT/d\tau \approx 3 \cdot 10^{-3} \text{ K} \cdot \text{мин}^{-1}$ позволило уточнить $T_0 = 209.88 \pm 0.12 \text{ K}$ и установить, что для ФП характерны черты превращения первого рода. Обнаружены гистерезис температуры ФП $\delta T_0 = 0.3 \text{ K}$ и скрытая теплота $L = 70 \pm 10 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Графическим интерполированием выполнено разделение аномального ΔC_p и решеточного вкладов в теплоемкость. Путем интегрирования площади под кривой $(\Delta C_p/T)(T)$ определена энтропия ФП $\Delta S = 2.2 \pm 0.2 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ или $(0.260 \pm 0.025)R$.

Сдвиг температуры ФП под гидростатическим давлением изучался методом дифференциально-термического анализа по методике, использованной ранее при исследовании ФП в других эльпасолитах [8,9]. Результаты измерений показаны на рис. 2,б. В интервале исследованных давлений (до 0.57 ГПа) температура ФП линейно растет с увеличением давления с коэффициентом $dT_0/dp = 52.5 \pm 1.5 \text{ K} \cdot \text{ГПа}^{-1}$.

2. Анализ и обсуждение результатов

ФП $O_h^5 \rightarrow C_{4h}^5$ в хлористых эльпасолитах $\text{Cs}_2\text{NaB}^{3+}\text{Cl}_6$ связан с поворотами октаэдров NaCl_6 и B^{3+}Cl_6 и в кристаллах с $\text{V}^{3+}:\text{Bi}, \text{Nd}, \text{Pr}$ удовлетворительно описывается в рамках феноменологической теории ФП Ландау [4,5]. Совокупность полученных в настоящей работе экспериментальных результатов позволяет определить параметры термодинамического потенциала для $\text{Cs}_2\text{NaLaCl}_6$ на основе анализа поведения избыточной теплоемкости $\Delta C_p(T)$, энтропии $\Delta S(T)$ и параметров элементарной ячейки в тетрагональной фазе $a_1(T)$ и $c_1(T)$.

Смещения атомов хлора, связанные с поворотами октаэдров в тетрагональной фазе, являются параметром ФП η и могут быть определены из соотношения $\eta^2 = 2(1 - a_1/c_1)d_1d_2$ [5]. Здесь d_1 и d_2 — расстояния $\text{Na}-\text{Cl}$ и $\text{La}-\text{Cl}$. Ошибка в определении d_1 и d_2 невелика, так как в эльпасолитах искажения октаэдров при ФП очень незначительные [2].

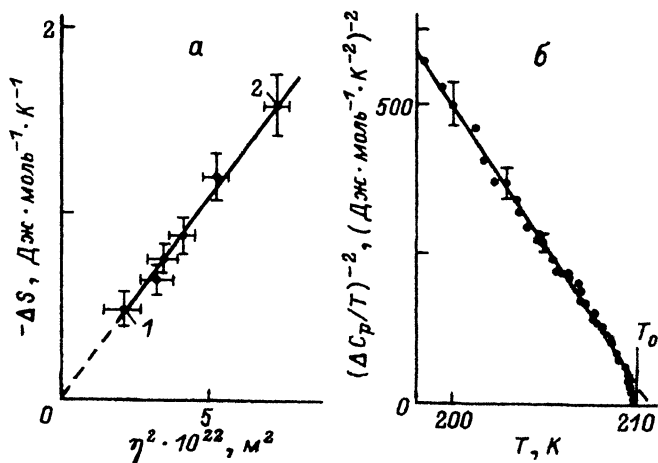


Рис. 3. Соотношение между энтропией ΔS и параметром ФП η (а). Температурная зависимость квадрата обратной избыточной теплоемкости (б). $T_0 - T = 1.2$ (1) и 30 К (2).

Линейный характер зависимости $\Delta S(\eta^2)$ (рис. 3,а) свидетельствует о выполнении в лантановом соединении термодинамического соотношения $\Delta S = -A_T \eta^2$ [10] в широком интервале температур и позволяет определить коэффициент термодинамического потенциала $A_T = (1.1 \pm 0.1) \cdot 10^{25}$ Дж·К⁻¹·м⁻⁵. Функция $(\Delta C_p/T)^{-2}(T)$ также линейная в тетрагональной фазе (рис. 3,б). Интервал линейности $\tau_{\max} - \tau_{\min} = (3-56) \cdot 10^{-3}$, где $\tau = (T_0 - T)/T_0$. Это позволяет определить из следующего термодинамического соотношения $(\Delta C_p/T)^{-2} = \tilde{B}^2/A_T + (12C/A_T^3)(T_0 - T)$ [10] коэффициенты $\tilde{B} = -(1.4 \pm 0.4) \cdot 10^{47}$ Дж·м⁻⁷ и $C = (2.0 \pm 0.7) \cdot 10^{68}$ Дж·м⁻⁹. Отклонение от линейности функции $(\Delta C_p/T)^{-2}(T)$ обнаружено только для $T_0 - T \lesssim 0.6$ К. Как и для других кристаллов Cs₂NaB³⁺Cl₆ [4,5], мы склонны связывать усиление роста теплоемкости вблизи T_0 с размытием скрытой теплоты, что было зафиксировано в экспериментах с непрерывными нагревами.

Степень близости к трикритической точке (ТКТ) в лантановом соединении составляет $N = -[(T^* - T_c)/T_c]^{0.5} = 0.120 \pm 0.025$, где T^* и T_c — температуры обращения в нуль линейной части функции $(\Delta C_p/T)^{-2}(T)$ и Кюри-Вейсса [10]. Сравнение полученных результатов с данными исследования других кристаллов Cs₂NaB³⁺Cl₆ позволяет сделать следующие выводы о влиянии на ФП объема элементарной ячейки (или параметра a_0).

1. Температура ФП линейно увеличивается от кристалла к кристаллу с ростом A_0 (рис. 4,а). Величина скрытой теплоты L тоже растет, но с тенденцией к насыщению (рис. 4,б).

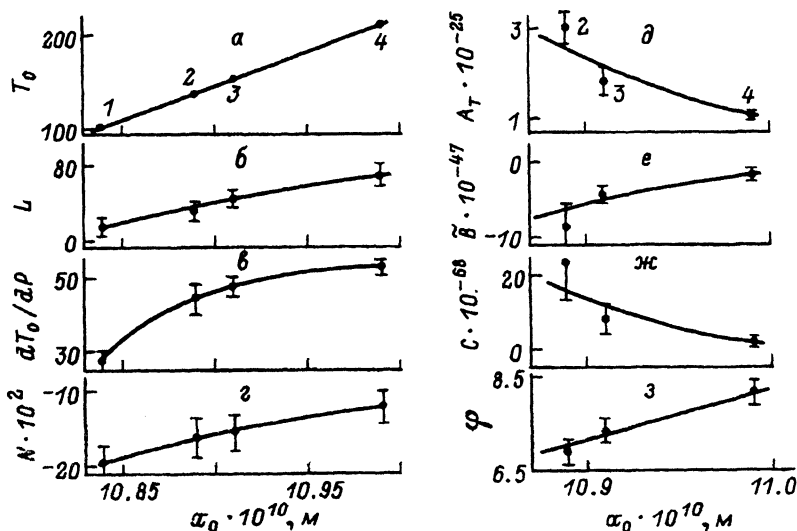


Рис. 4. Влияние размера кубической ячейки на термодинамические параметры кристаллов Cs₂NaB³⁺Cl₆, B³⁺ — Bi (1), Nd (2), Pr (3), La (4). а — температуру ФП (К); б — скрытую теплоту ФП (Дж·моль⁻¹); в — сдвиг T_0 под давлением (К·ГПа⁻¹); г — степень близости ФП к ТКТ; д-ж — коэффициенты термодинамического потенциала: A_T (Дж·К⁻¹·м⁻⁵) (д), \tilde{B} (Дж·м⁻⁷) (е), C (Дж·м⁻⁹) (ж); з — угол поворота октаэдров (град) при $T_0 - T = 50$ К [2,5].

2. Полное изменение энтропии является характерной величиной $\Delta S = (0.245 \pm 0.030)R$, как, впрочем, и для бромистых и фтористых эльпасолитов, претерпевающих ФП $O_h^5 \rightarrow C_{4h}^5$ [11,12].

3. Сдвиг T_0 под гидростатическим давлением во всех кристаллах положительный. Функция dT_0/dp (a_0), так же как $L(a_0)$, стремится к насыщению при увеличении a_0 (рис. 4,е). В изученных хлористых эльпасолитах приведенная величина смещения T_0 под давлением $T_0^{-1} (dT_0/dp)$ колеблется в небольших пределах $0.30 \pm 0.04 \text{ ГПа}^{-1}$. Различный знак смещения T_0 при уменьшении объема элементарной ячейки за счет замещения иона B^{3+} и под давлением объяснен в [13]. Анализ зависимостей $T_0(a_0)$ и $T_0(p)$ показал, что уменьшение размера иона B^{3+} вызывает уменьшение напряженности связи в цепочке атомов $Na-Cl-B^{3+}-Cl-Na$ и усиление отталкивания между атомами $Cs-Cl$. Обе эти причины способствуют снижению T_0 [13].

4. Все кристаллы ряда претерпевают ФП первого рода, но близость его к ТКТ возрастает по мере увеличения a_0 . Об этом свидетельствует зависимость $N(a_0)$ (рис. 4,з). Интервал применимости термодинамической теории к описанию свойств достаточно широк [4,5].

5. Величины коэффициентов термодинамического потенциала A_T , $|\tilde{B}|$, C при членах, содержащих соответственно η^2 , η^4 и η^6 , убывают с ростом a_0 (рис. 4,д,е,ж). Здесь нет данных для висмутового соединения, так как подробные исследования $a_0(T)$ для него отсутствуют. Угол поворота октаэдров φ (смещение атомов хлора) растет при увеличении a_0 (рис. 4,з) [2,5]. Отмеченные тенденции в поведении функций $A_T(a_0)$ и $\varphi(a_0)$, по-видимому, определяют относительное постоянство изменения энтропии $\Delta S = -A_T \eta^2$ в ряду хлоридов. Уменьшение A_T при увеличении T_0 от кристалла к кристаллу говорит также об уменьшении частоты мягкой моды колебаний атомов хлора, которая определяется как $\omega = [(A_T \cdot a_0^3 / 8m_{Cl})(T - T_c)]^{0.5}$ [3] и составляет соответственно 1.5(Nd), 1.0(Pr), 0.8(La $\cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$). Стремление \tilde{B} к нулю согласуется с отмеченной тенденцией изменения функции $N(a_0)$. Несколько странным выглядит уменьшение коэффициента C при приближении ФП к ТКТ. Однако из таблицы видно, что относительный вклад в свободную энергию кристалла от члена $C\eta^6$ по сравнению с членами $\tilde{B}\eta^4$ и $A_T\eta^2$ остается существенным при уменьшении всех коэффициентов.

6. Как показано в [5], в «зажатом» кристалле коэффициент термодинамического потенциала $B = \tilde{B} + (3\alpha^2)/2(C_{11} + 2C_{12}) + 12\beta^2/(C_{11} - C_{12})$ остается отрицательным $-4 \cdot 10^{47} \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-7}$. Это значит, что ФП оста-

Вклад в свободную энергию кристаллов $Cs_2NaB^{3+}Cl_6$ ($B^{3+}:Nd, Pr, La$) от членов $A_T\eta^2$, $|\tilde{B}|\eta^4$, $C\eta^6$ (в относительных единицах)

B^{3+}	$A_T\eta^2$	$ \tilde{B} \eta^4$	$C\eta^6$
La	1.2	1.8	3.0
Pr	1.4	2.3	3.5
Nd	1.9	3.4	6.0

ется превращением первого рода. Данные исследования висмутового и неодимового кристаллов свидетельствуют о небольшом влиянии на упругие свойства замещения иона V^{3+} [14]. С использованием сведений о модулях упругости $Cs_2NaNdCl_6$ выполнен расчет коэффициента B для лантанового соединения. Оказывается, что в «зжатом» состоянии ФП в этом кристалле должен стать превращением второго рода, так как коэффициент $B = +2 \cdot 10^{47}$ Дж·м⁻⁷ становится положительным. Скорее всего это может произойти при давлениях, значительно превышающих достигнутые в наших экспериментах (0.6 ГПа), так как мы не наблюдали уменьшения пика ДТА, связанного со скрытой теплотой ФП.

Работа выполнена частично при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований по проекту 93-02-2425.

Список литературы

- [1] Aleksandrov K.S., Anistratov A.T., Zinenko V.I., Iskornev I.M., Misyul S.V., Shabanova L.A. // *Ferroelectrics*. 1980. V. 26. P. 653-656.
- [2] Усачев А.Е., Шустов В.А., Яблоков Ю.В. // *Изв. АН СССР. Сер. физич.* 1989. Т. 53. № 7. С. 1296-1299.
- [3] Knudsen G.F. // *Solid State Commun.* 1984. V. 49. N 11. P. 1045-1047.
- [4] Флеров И.Н., Горев М.В., Искорнев И.М., Коков И.Т. // *ФТТ*. 1982. Т. 24. № 8. С. 2267-2275.
- [5] Gorev M.V., Misyul S.V., Bovina A.F., Iskornev I.M., Kokov I.T., Flerov I.N. // *J. Phys. C: Solid State Phys.* 1986. V. 19. N 14. P. 2441-2447.
- [6] Горев М.В., Гекк П.И., Гоняев В.С., Искорнев И.М., Кот Л.А., Флеров И.Н., Черепанов В.А. // *Измерительная техника*. 1988. № 8. С. 33-34.
- [7] Флеров И.Н., Искорнев И.М. // *Метрология*. 1977. № 1. С. 21-25.
- [8] Горев М.В. // *ФТТ*. 1983. Т. 25. № 2. С. 566-568.
- [9] Горев М.В., Флеров И.Н. // *ФТТ*. 1992. Т. 34. № 8. С. 2614-2618.
- [10] Александров К.С., Флеров И.Н. // *ФТТ*. 1979. Т. 21. № 2. С. 327-336.
- [11] Flerov I.N., Bühler W., Gorev M.V., Güdel H.U., Usachev A.E. // *J. Phys.: Condens. Matter*. 1990. V. 2. N 46. P. 9019-9023.
- [12] Флеров И.Н., Горев М.В., Мельникова С.В., Мисюль С.В., Воронов В.Н., Александров К.С. // *ФТТ*. 1992. Т. 34. № 7. С. 2185-2195.
- [13] Флеров И.Н., Горев М.В., Александров К.С. // *ФТТ*. 1992. Т. 34. № 8. С. 2555-2558.
- [14] Александров К.С., Воронов В.Н., Мисюль С.В., Флеров И.Н. // *СБ. «Проблемы кристаллографии»*. М.: Наука, 1987. С. 247-267.

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

Поступило в Редакцию
1 июля 1993 г.