

УДК 536.424.1:539.89

©1995

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

 $Rb_2KSc_{1-x}Ga_xF_6$ М.В.Горев, А.Ф.Бовина, Г.В.Бондаренко, И.Н.Флеров,  
А.Трессо,<sup>1</sup> Ж.Граннек<sup>1</sup>Институт физики им. Л.В.Киренского СО РАН, Красноярск  
(Поступила в Редакцию 1 августа 1994 г.)

Изучено влияние замещений ионов  $B^{3+}$  в соединениях со структурой альпасолита  $Rb_2RB^{3+}F_6$  ( $B^{3+}: Ga, Sc$ ) на картину фазовых превращений. Определены зависимости параметра кубической ячейки, температуры превращения  $T_2$  ( $I_4/m - P2_1/n$ ) и  $dT_2/dp$  от концентрации атомов заместителей и величины  $R_{B^{3+}}$ .

Кристаллы ряда  $Rb_2RB^{3+}F_6$ , имеющие в качестве исходной кубическую структуру  $Fm\bar{3}m$  типа альпасолита, при понижении температуры претерпевают сегнетоэластические фазовые переходы ( $\Phi\Pi$ ), причем температуры  $\Phi\Pi$  и последовательности искаженных фаз существенно зависят от размеров трехвалентного иона  $B^{3+}$  [1-9]. В случае, когда размер иона  $B^{3+}$  ( $R_{B^{3+}}$ ) больше  $0.88 \text{ \AA}$  ( $B^{3+}: Er, Ho, Dy, Tb, Y$ ), в альпасолитах происходит один триггерный  $\Phi\Pi$   $Fm\bar{3}m - P2_1/n$ , связанный с зацеплением двух ротационных мод  $\Gamma_4^+$  и  $X_2^+$  [1-3,7]. При уменьшении  $R_{B^{3+}}$  ( $B^{3+}: Lu, In, Sc$ ) этот  $\Phi\Pi$  расщепляется на два последовательных превращения  $Fm\bar{3}m - I4/m - P2_1/n$ , а область стабильности появляющейся при этом промежуточной тетрагональной фазы расширяется [4-7]. Структурные искажения ячейки от кубической до моноклинной в соединениях с  $R_{B^{3+}} > 0.745 \text{ \AA}$  сопровождаются изменением энтропии в диапазоне от  $\Sigma\Delta S_i = (0.2R + 0.5R)$  до  $1.1R$  и величинами  $dT_1/dp$  от 17 до  $23 \text{ K}\cdot\text{GPa}^{-1}$  в соединениях с Sc и Ho соответственно и хорошо описываются в рамках термодинамической теории и модели жестких шаров [7].

В кристаллах с  $R_{B^{3+}} < 0.645 \text{ \AA}$  ( $B^{3+}: Fe, Cr, Ga$ ) обнаружен один  $\Phi\Pi$  [1,2,5,9,10]. Симметрия искаженных фаз ни в одном из этих кристаллов однозначно не определена из-за разрушения кристаллов при  $\Phi\Pi$ . Возможные пространственные группы —  $P4/m$ ,  $P2/m$ ,  $P2_1/n$ ,  $P1$ . Большое изменение энтропии ( $1.9R$ ) и очень большой сдвиг температуры  $\Phi\Pi$  под давлением ( $+131 \text{ K}\cdot\text{GPa}^{-1}$ ) [5,10] позволяют выделить эти кристаллы в ряду  $Rb_2RB^{3+}F_6$  и дают основание считать, что механизм  $\Phi\Pi$  в них может быть иным, несмотря на сегнетоэластическую природу, так же как в кристаллах с Sc, Lu, ...

<sup>1</sup> Лаборатория химии твердого тела, Бордо, Франция.

Для выяснения особенностей фазовой диаграммы  $T-R_{B3+}$  в диапазоне  $0.645 < R_{B3+} < 0.745 \text{ \AA}$  в данной работе проведены исследования твердых растворов  $Rb_2KSc_{1-x}Ga_xF_6$ .

Все соединения были приготовлены в виде порошков в результате твердотельной химической реакции из смеси  $RbF$ ,  $KF$ ,  $ScF_3$  и  $GaF_3$ , взятых в необходимых пропорциях, при температуре  $700^\circ\text{C}$  в запаянных платиновых ампулах в атмосфере аргона. При синтезе компоненты подбирались таким образом, чтобы получить составы с  $x = 0.1, 0.3, 0.5, 0.7$  и  $0.9$ .

Действительный состав образцов уточнялся методом рентгеноспектрального флуоресцентного анализа. Использованный методический подход был основан на измерении интенсивностей вторичной рентгеновской флуоресценции всех элементов (кроме фтора), входящих в состав образцов, и при последующем введении поправок на поглощение в эти интенсивности. Особенностью введения поправок на поглощение в интенсивность  $GaK_{\alpha_{1,2}}$  было то, что, измеряя относительную интенсивность этого дублета галлия в образцах в единицах интенсивности чистого металлического галлия, мы имели возможность рассчитать коэффициенты ослабления первичного излучения во всех элементах, из которых состоят образцы, с помощью общего параметра ослабления первичного и вторичного излучений в металлическом галлии, который был ранее найден и использован при рентгеноспектральном анализе тонких пленок [11]. Эксперимент выполнен на рентгеновских спектрометрах СПАРК-1, на котором велись измерения интенсивностей вторичных линий галлия и рубидия, и VRA-20, который позволял измерить вторичные спектры калия и скандия.

Из-за небольшого изменения концентрации калия при максимальном изменении  $x$  (0.6 абсолютных весовых %) и, как следствие, слабой зависимости интенсивности  $K K_{\alpha_{1,2}}$ -излучения от величины  $x$  результаты измерений по калию использовать практически не удается. Для интенсивностей  $RbK_{\alpha_{1,2}}$  (изменение весовых концентраций рубидия имеет значительно больший диапазон — 2.64%) зависимость от концентрации рубидия вполне наглядна и количественно оцениваема. Но введение поправок приводит к так называемому вырождению этой зависимости. Поэтому результаты измерений по рубидию использовались лишь для качественного подтверждения тех результатов, которые достаточно надежно и уверенно были получены с помощью вторичных рентгеновских спектров галлия и скандия.

Действительное содержание галлия в образцах оказалось следующим:  $x = 0.12, 0.34, 0.50, 0.70$  и  $0.94$ . Ошибка измерений не превышает  $\pm 0.01$ .

Порошковые рентгенограммы всех образцов были сняты на дифрактометре ДРОН-2.0 ( $CuK_{\alpha}$ -излучение, графитовый монохроматор) при трех температурах: 293, 210 и 110 К. На рентгенограммах образцов с  $x = 0.12$  и  $0.34$  при 110 К обнаружены дополнительные рефлексы, соответствующие моноклинному искажению исходной кубической фазы. В образцах других составов никаких изменений рентгенограмм обнаружено не было. При этом следует отметить, что зафиксировать тетрагональное искажение в альпасолитах по порошковым рентгенограммам практически не удается [1,6]. На рис. 1 представлена зависимость параметра кубической решетки  $Fm3m$  ( $Z = 4$ ) от содержания галлия.

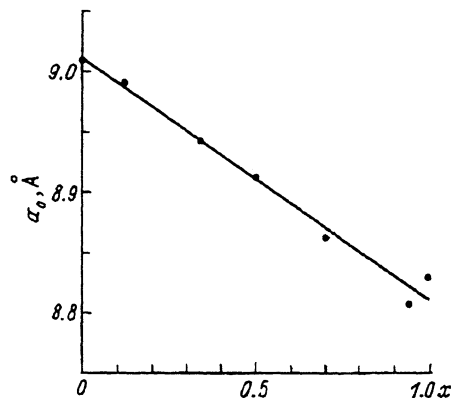


Рис. 1. Концентрационная зависимость параметра кубической решетки при  $T = 293$  К соединений  $\text{Rb}_2\text{KSc}_{1-x}\text{Ga}_x\text{F}_6$ .

Поиск аномалий, связанных с ФП, проводился методом дифференциальной сканирующей микрокалориметрии при скоростях нагрева 8 и 16 К/мин в температурном интервале 110÷400 К. Из-за малого теплового эффекта, связанного с ФП второго рода из кубической фазы в тетрагональную [6], мы смогли зафиксировать лишь аномалии, сопровождающие переход первого рода между тетрагональной и моноклинной фазами. Он был обнаружен в образцах с  $x = 0.12$  ( $T_2 = 203$  К) и 0.34 ( $T_2 \approx 160$  К). По мере увеличения концентрации галлия величина аномалии теплоемкости уменьшается и размывается по температуре.

Кроме аномалии при  $T_2$  в образце с  $x = 0.34$ , а также в образце с  $x = 0.5$  были обнаружены аномалии вблизи 273 и 373 К, что, на наш взгляд, связано с наличием в наших образцах адсорбированной воды. Нагрев до 400 К приводил к потере массы образца порядка 1.5%, а при повторном нагреве аномалии не наблюдались. Для восстановления аномалий теплоемкости и массы достаточно выдержки образцов в течение нескольких часов при комнатных условиях. Расчеты предполагаемой массы  $\text{H}_2\text{O}$  по величинам энтальпий плавления и испарения хорошо согласуются с величиной потери массы. Таким образом, составы с  $x = 0.34$  и 0.5 отличаются, по-видимому, наибольшей гигроскопичностью.

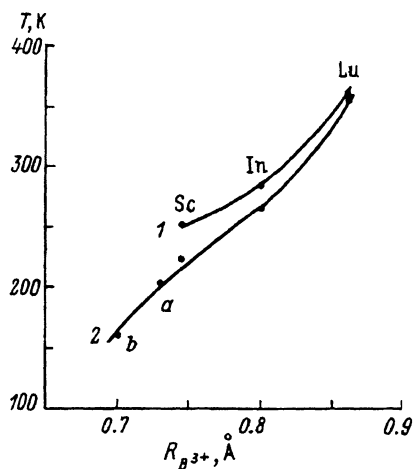


Рис. 2. Изменение температур  $Fm\bar{3}m-I4/m$  (1) и  $I4/m-P2_1/n$  (2) в соединениях  $\text{Rb}_2\text{KB}^{3+}\text{F}_6$  и  $\text{Rb}_2\text{KSc}_{1-x}\text{Ga}_x\text{F}_6$  ( $a-x=0.12$ ;  $b-x=0.34$ ) в зависимости от размера иона  $\text{B}^{3+}$ .

Никаких аномалий в области температур 110–400 К не было обнаружено в образцах с  $x = 0.7$  и  $0.94$ . Отсутствие аномалии теплоемкости, связанной с ФП  $I4/m-P2_1/n$ , в составах с  $x = 0.5$  и  $0.7$  может быть обусловлено скорее всего тем, что ФП быстро смещается в область температур ниже 110 К (рис. 2). Что касается образца с  $x = 0.94$ , то результат был полной неожиданностью, так как в чистом  $Rb_2KGaF_6$  при  $T_0 = 120$  К наблюдается резкий переход первого рода со значительным изменением энтропии [5,10]. Увеличение радиуса иона  $B^{3+}$  от Ga к Fe ведет к росту  $T_0$ , поэтому мы ожидали, что небольшие добавки скандия (6%) по крайней мере приведут к тому же эффекту.

В кристалле с  $B^{3+} = Fe$  сдвиг температуры ФП под давлением очень значителен ( $dT_0/dp = +130 \text{ K} \cdot \text{GPa}^{-1}$ ) [5,10]. Поэтому, если превращение в образце  $Rb_2KSc_{0.06}Ga_{0.94}F_6$  аналогично ФП в кристалле с  $B^{3+} = Fe$ , но по каким-то причинам происходит при более низкой температуре, чем в галлиевом соединении, можно было ожидать, что при приложении гидростатического давления удастся сместить  $T_0$  в достижимую в эксперименте область температур.

Влияние гидростатического давления было исследовано при  $T > 95$  К методом ДТА с термпарой Ge-Cu в камере высокого давления типа цилиндр-поршень [12]. В качестве среды, передающей давление, использовалась смесь трансформаторного масла с пентаном. Порошок упаковывался в медную гильзу и монтировался на одном из спаев дифференциальной термпары. Однако никаких аномалий при давлениях до 0.25 GPa в этом образце обнаружено не было.

Образец  $Rb_2KSc_{0.88}Ga_{0.12}F_6$  был исследован под давлением до 0.5 GPa. Из-за размытия аномалии точность определения температуры ФП составляла 0.7–1 К. Результаты измерений представлены на рис. 3, а. Так же как и в других эльпасолитах ряда  $Rb_2KB^{3+}F_6$ , зависимость  $T_2(p)$  нелинейна [7]: а наблюдавшееся уменьшение начального наклона функции  $T_2(p)$ ,  $dT_2/dp|_{p=0}$ , сохраняется и в смешанных соединениях (рис. 3, б).

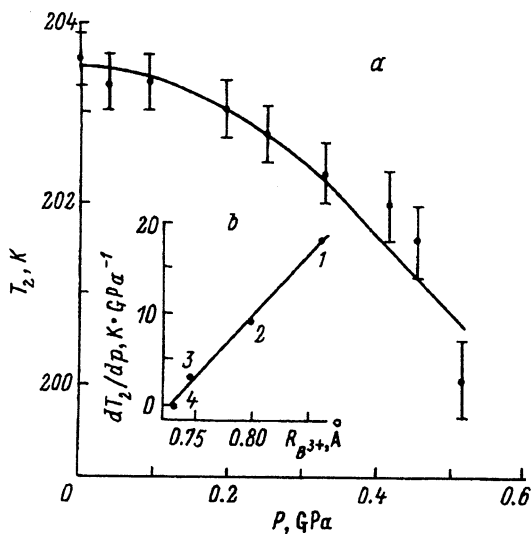


Рис. 3. Влияние гидростатического давления на температуру  $T_2$  ФП  $I4/m-P2_1/n$  в соединении  $Rb_2KSc_{0.88}Ga_{0.12}F_6$  (а) и зависимость от  $R_{B^{3+}}$  величины сдвига  $T_2$  под давлением в кристаллах  $Rb_2KB^{3+}F_6$  ( $B^{3+}$ : Lu (1), In (2), Sc (3),  $Sc_{0.88}Ga_{0.12}$  (4)) (б).

То, что ФП, обнаруженные нами в образцах с  $x = 0.12$  и  $0.34$ , являются переходами между тетрагональной ( $I4/m$ ) и моноклинной ( $P2_1/n$ ) фазами, подтверждается зависимостями, приведенными на рис. 2 и 3, b. Величины  $T_2$  и  $dT_2/dp|_{p=0}$  хорошо совпадают с зависимостями  $T_2(R_{B^{3+}})$  и  $dT_2/dp|_{p=0}(R_{B^{3+}})$ , полученными для ряда  $Rb_2KB^{3+}F_6$ . В случае смешанных кристаллов в качестве  $R_{B^{3+}}$  был взят эффективный радиус.

Итак, в системе соединений со структурой альпасолита  $Rb_2KSc_{1-x}Ga_xF_6$  уменьшение эффективного ионного радиуса  $B^{3+}$  за счет увеличения концентрации галлия приводит к снижению температуры  $T_2$  (и, скорее всего,  $T_1$ , так как она не наблюдается в кристалле  $Rb_2KGaF_6$  даже при малых концентрациях Sc) и не нарушает картины ФП, наблюдавшейся в исходном соединении. Как ни странно, добавки Sc к галлиевому соединению также вызывают снижение  $T_0$  со значительно большей скоростью  $dT_0/d(1-x)$ . Следует обратить внимание на то, что величины параметра кубической ячейки  $a_0$  для составов с  $x = 0.94$  и  $1.0$  отличаются значительно от ожидаемых из линейной зависимости  $a_0(x)$  (рис. 1). Для прояснения картины фазовой диаграммы  $Rb_2KSc_{1-x}Ga_xF_6$  со стороны  $x = 1$  необходимы исследования образцов с меньшим содержанием скандия чем 5%.

Работа выполнена при финансовой поддержке Красноярского краевого фонда науки (грант № 2F0035).

#### Список литературы

- [1] Tressaud A., Khairoun S., Chaminade J.-P., Couzi M. // Phys. Stat. Sol. (a). 1986. V. 98. N 1. P. 417-422.
- [2] Couzi M., Khairoun S., Tressaud A. // Phys. Stat. Sol. (a). 1986. V. 98. N 1. P. 423-432.
- [3] Воронов В.Н., Горев М.В., Мельникова С.В., Мисюль С.В., Флеров И.Н. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 10. С. 2145-2147.
- [4] 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.
- [5] Flerov I.N., Tressaud A., Aleksandrov K.S., Couzi M., Gorev M.V., Grannec J., Melnikova S.V., Chaminade J.-P., Misyul S.V., Voronov V.N. // Ferroelectrics. 1991. V. 124. N 1-4. P. 309-314.
- [6] Флеров И.Н., Горев М.В., Мельникова С.В., Мисюль С.В., Воронов В.Н., Александров К.С., Трессо А., Граннек Ж., Рабардель Л., Гангар Х. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 11. С. 3493-3500.
- [7] Горев М.В., Флеров И.Н., Воронов В.Н., Мисюль С.В. // ФТТ. 1993. Т. 35. № 4. С. 1022-1027.
- [8] Marco de Lucas C., Rodriguez F., Dance J.M., Moreno M., Tressaud A. // J. Lumin. 1991. V. 48/49. N 2. P. 553-557.
- [9] Dance J.M., Grannec J., Tressaud A., Moreno M., Rodriguez F., Marco de Lucas M. // Phys. Stat. Sol. (b). 1992. V. 173. N 2. P. 579-586.
- [10] Горев М.В., Флеров И.Н., Воронов В.Н., Трессо А., Граннек Ж., Шаминад Ж.-П. // ФТТ. 1994. Т. 36. № 4. С. 1121-1125.
- [11] Бондаренко Г.В., Долгарев А.П. // Тез. докл. Всесоюз. совещ. по рентгеновской и электронной спектроскопии. Иркутск, 1984. С. 102.
- [12] Горев М.В., Флеров И.Н. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 8. С. 2614-2618.