

УДК 548.0 : 536.631 : 537.635

© 1990

ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД $O_h^5 \rightarrow C_{4h}^5$ В СЕГНЕТОЭЛАСТИКЕ Cs_2NaYBr_6

М. В. Горев, А. Е. Усачев, И. Н. Флеров

Выполнено исследование теплоемкости, спектров ЭПР и влияния давления на фазовый переход в сегнетоэластике Cs_2NaYBr_6 . Результаты обсуждаются в рамках термодинамической теории в сравнении с данными исследований фторидов и хлоридов.

Эльпасолиты $A_2B^+V^{3+}X_6$ образуют большое семейство кристаллов, родственных перовскиту, и в исходной фазе имеют кубическую структуру ($O_h^5 - Fm\bar{3}m$). Общая черта всех эльпасолитов — низкая энергия ротационного движения октаэдров $V^{3+}X_6$. При понижении температуры могут возникать различные (в зависимости от типа ионов в конкретном кристалле) решеточные искажения. Эти искажения можно рассматривать как малые повороты октаэдров, являющиеся результатом конденсации мягких ротационных мод Γ_4^+ и X_4^+ [1, 2].

Фазовые переходы (ФП) такого типа были обнаружены и подробно исследованы различными методами в хлоридах $Cs_2NaB^{3+}Cl_6$ ($B^{3+} = Bi, Pr, Nd$) [3-6] и фторидах $A_2BV^{3+}F_6$ ($A, B = Cs, Rb, K, Na; V^{3+} = Dy, Ho, Tm$) [3, 7-9]. Бромистые эльпасолиты изучены менее подробно [10, 11].

В настоящей работе представлены результаты исследований теплоемкости, ЭПР спектров и влияния гидростатического давления на ФП в Cs_2NaYBr_6 с целью выявления общих закономерностей для галогидных эльпасолитов.

1. Экспериментальные методики. Результаты измерений

Кристаллы Cs_2NaYBr_6 выращивались методом Бриджмена в запаянных кварцевых ампулах. Шихта приготавливалась испарением горячего эквимолярного раствора соответствующего состава с рН=1.5.

ЭПР-исследования проводились в диапазоне 4.2—300 К на радиоспектрометре ERS-230 на частоте 9.3 ГГц. Спектры ЭПР ионов Gd^{3+} , замещающих трехвалентные ионы матрицы (концентрация $Gd^{3+} 10^{-3} - 10^{-2} \%$), имеют при комнатной температуре характерную для кубической симметрии угловую зависимость. При понижении температуры ниже $T_0 = 139$ К наблюдается резкая трансформация спектров, свидетельствующая о наличии ФП первого рода. Линии ЭПР кубической фазы исчезали, и при других значениях резонансного поля возникали линии от 6 центров низкотемпературной фазы. Изучение спектров показало, что при ФП происходит разворот анионных октаэдров вокруг одной из осей [001] кубической фазы. Из сравнения интенсивностей линий центров ЭПР Gd^{3+} , развернутых вокруг одной и той же оси, но на углы $+\varphi$ и $-\varphi$, установлено, что в Cs_2NaYBr_6 при ФП 6 образующихся типов центров принадлежит 6 типам доменов, а не 3, как в перовскитах. Это приводит к симметрии тетрагональной фазы $C_{4h}^5 - I4/m$.

Помимо разворота анионных октаэдров, при ФП происходит искажение октаэдров (вытягивание вдоль оси поворота), но в Cs_2NaYBr_6 это

искажение на порядок меньше, чем при аналогичных ФП в перовскитах. Такая же картина наблюдалась и в $\text{Cs}_2\text{NaYBr}_6$ ($\text{B}^{3+} = \text{Bi}, \text{La}$) [11].

Температурная зависимость угла поворота октаэдров $[\text{GdBr}_6]^{3-}$ в $\text{Cs}_2\text{NaYBr}_6$ показана на рис. 1. Следует отметить, что ионные радиусы Gd^{3+} и Y^{3+} близки и, следовательно, должны быть примерно равны углы φ поворотов октаэдров GdBr_6 и YBr_6 . Действительно, из ЭПР исследований при $T_0 - T = 8 \text{ K}$ $\varphi = 4.35^\circ$, а расчеты из рентгеновских данных [11] по формуле $\varphi = 2(1 - a/c)(d_2/d_1)$ (где d_1, d_2 — расстояния $\text{Br}-\text{Y}$ и $\text{Br}-\text{Na}$ соответственно; a, c — параметры тетрагональной ячейки) дают $\varphi = 4.68^\circ$; при $T_0 - T = 18 \text{ K}$ углы поворотов равны соответственно 5.23 и 5.53° .

Теплоемкость кристалла $\text{Cs}_2\text{NaYBr}_6$ ($m = 2.64 \text{ г}$, $h \sim 1 \text{ см}$, $\varnothing \sim 1 \text{ см}$) измерялась на адиабатической калориметрической установке в интервале $60-270 \text{ K}$ в режиме непрерывных и дискретных нагревов [12]. Обнаружена одна аномалия теплоемкости, соответствующая ФП из кубической

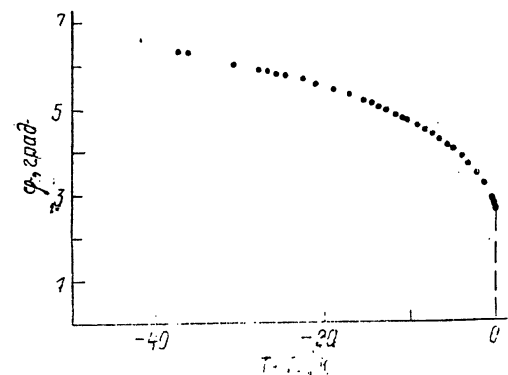


Рис. 1. Температурная зависимость угла поворота октаэдров по данным ЭПР Gd^{3+} .

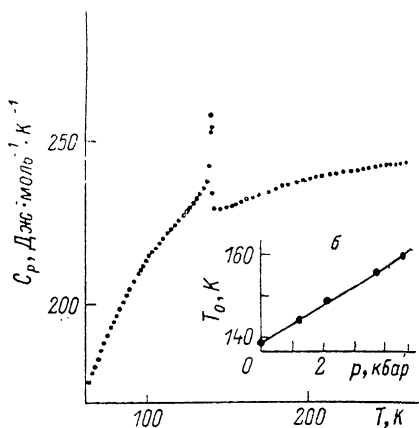


Рис. 2. Теплоемкость кристалла $\text{Cs}_2\text{NaYBr}_6$ (показана каждая пятая точка) (а) и сдвиг температуры ФП под действием гидростатического давления (б).

фазы в тетрагональную (рис. 2, а). Разброс экспериментальных точек от сглаженной кривой не превышал 0.3% . Методом термограмм в режиме нагрева и охлаждения ($dT/dt \approx 3 \cdot 10^{-3} \text{ K/мин}$) определены температура $T_0 = 139.09 \text{ K}$, гистерезис $\delta T_0 = 0.18 \text{ K}$ и скрытая теплота $L = 31 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$ ФП первого рода. Графическим методом проведено разделение аномального ΔC_p и решеточного вклада в теплоемкость и определено изменение энтропии при ФП $\Delta S = 1.9 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 0.23 R$.

Влияние гидростатического давления на температуру ФП исследовалось методом дифференциально-термического анализа с термопарой германий—медь. Давление до 5 кбар создавалось в камере высокого давления типа цилиндр—поршень, соединенной с мультипликатором. В качестве среды, передающей давление, использовалась смесь трансформаторного масла с пентаном. Давление измерялось манганиновым манометром сопротивления, а температура — термопарой медь—константан. Результаты исследований представлены на рис. 2, б. Температура ФП T_0 линейно возрастает с ростом давления со скоростью $dT_0/dp = +4.52 \text{ K/кбар}$.

2. Анализ и обсуждение результатов

Полученные экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что в $\text{Cs}_2\text{NaYBr}_6$, так же как и в исследованных ранее хлористых и фтористых эльпасолитах, происходит ФП из кубической фазы O_h^3 в тетрагональную C_{4h}^5 , сопровождающийся небольшим изменением энтропии. Этот факт наряду с обнаружением мягкой моды при аналогичном ФП в $\text{Cs}_2\text{NaTmBr}_6$

[10] позволяет отнести превращение к переходом типа сдвига. Возникающие при ФП искажения являются результатом конденсации моды Γ_4^+ , принадлежащей центру зоны Бриллюэна [2].

Одной из причин ФП в эльпасолитах является напряженность связи $B^{3+}-X-B^{3+}$, в результате чего ионы X «выдавлены» с линии $B^{3+}-B^{3+}$ и совершают ангармонические колебания. Причем величина ангармонизма в эльпасолитах оказалась больше, чем в родственных перовскитах [13]. Большой ангармонизм приводит, во-первых, к большей величине изменения энтропии при переходе ($\Delta S \sim 0.2 R$ в эльпасолитах, $\Delta S \leq 0.1 R$ в перовскитах [14]) и, во-вторых, к большей величине сдвига температуры ФП под действием гидростатического давления. В перовскитах $\zeta = (1/T_0) \times (dT_0/dp) = 2 \cdot 10^{-2}$ кбар⁻¹, а в Cs_2NaYBr_6 $\zeta = 3.25 \cdot 10^{-2}$ кбар⁻¹, что удивительно хорошо совпадает с аналогичной величиной, определенной для трех хлористых эльпасолитов $\zeta = (3.1 \pm 0.3) \cdot 10^{-2}$ кбар⁻¹ [14].

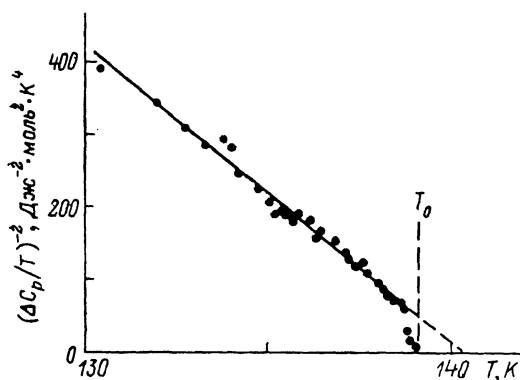


Рис. 3. Температурная зависимость $(\Delta C_p/T)^{-2}$ для Cs_2NaYBr_6 .

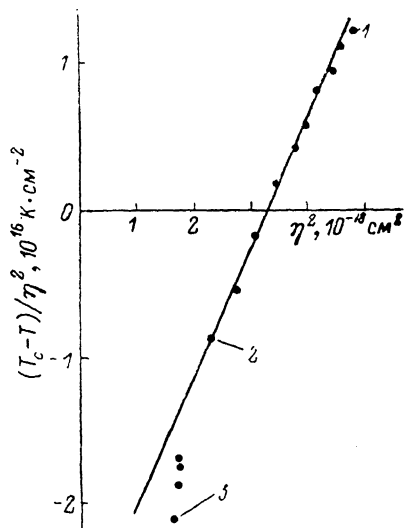


Рис. 4. Зависимость $(T_c - T)/\eta^2$ от η^2 , рассчитанная из данных по углу поворота октаэдра $Gd^{3+}Br_6$. $T_0 - T = 9.5$ (1), 1.5 (2), 0.1 К (3).

Знак сдвига температуры ФП под действием гидростатического давления анализировался в [15]. Предполагалось, что $dT_0/dp > 0$ в случае ФП, связанных с конденсацией мягкой моды на границе зоны Бриллюэна, и $dT_0/dp < 0$ в случае $k=0$. В эльпасолитах при ФП $O_h^5 \rightarrow C_{4h}^5$, индуцированных мягкой модой Γ_4^+ с $k=0$, согласно [15], должно быть $dT_0/dp < 0$, что противоречит как прямым измерениям этой величины в Cs_2NaYBr_6 и хлористых эльпасолитах [14], так и оценкам для фторидов [14]. Одной из причин, приводящих к росту T_0 при воздействии гидростатического давления, может быть, на наш взгляд, сильное взаимодействие между двумя ротационными модами колебаний Γ_4^+ и X_4^+ [14].

При ФП ротационного типа в эльпасолитах сильна связь между параметром перехода и акустическими степенями свободы. Масштаб эффектов, возникающих при этом, определяется величиной ζ [16]. Для сравнения в магнетиках $\zeta \sim 6 \cdot 10^{-3}$ кбар⁻¹ (EuO) намного меньше, чем в перовскитах и эльпасолитах. Такая сильная связь между параметром перехода и деформацией приводит к подавлению критических флуктуаций [16], что позволяет провести описание физических свойств Cs_2NaYBr_6 в рамках термодинамической теории ФП Л. Д. Ландау.

Разложение термодинамического потенциала для ФП ротационного типа $O_h^5 \rightarrow C_{4h}^5$ в эльпасолитах записано в [1]. Теплоемкость и параметр

перехода связаны в этом случае с температурой следующими простыми выражениями:

$$(\Delta C_p/T)^{-2} = (B')^2/A_T^4 + (12C/A_T^3)(T_0 - T), \quad (1)$$

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

Для $\text{Cs}_2\text{NaYBr}_6$ (1) справедливо в широкой области температур $T_0 - T \sim 10$ К, за исключением непосредственной окрестности температуры ФП ($\Delta T < 1$ К) (рис. 3). Отклонения в этой области связаны, по-видимому, как и в хлоридах [17], с наличием в нашем образце дефектов и неоднородных напряжений, приводящих в силу большой величины к размытию температуры перехода и скрытой теплоты и, таким образом, к появлению дополнительного вклада в ΔC_p . В пользу этого предположения свидетельствует отсутствие строго горизонтального участка на термограммах $T(t)$.

Параметром перехода η в эльпасолитах являются смещения атомов галогена, связанные с поворотами октаэдров B^{3+}X_6

$$\eta = d_1 \sin \varphi, \quad (3)$$

где d_1 — расстояние $\text{B}^{3+} - \text{X}$.

Зависимость (2) представлена на рис. 4. Так же как и при обработке ΔC_p , отклонения от (2) наблюдаются в области $\Delta T \sim 1$ К и вызваны, по-видимому, теми же причинами.

Совокупность экспериментальных данных по теплоемкости и углу поворота октаэдров позволяет определить величины коэффициентов разложения термодинамического потенциала: $A_T = 1.4 \cdot 10^{22}$ эрг·К⁻¹·см⁻⁵, $B' = -2.8 \cdot 10^{40}$ эрг·см⁻⁷, $C = 4 \cdot 10^{57}$ эрг·см⁻⁹.

Список литературы

- [1] Александров К. С., Мискуль С. В. // Кристаллография. 1981. Т. 26. № 5. С. 1074—1085.
- [2] Aleksandrov K. S. // J. Phys. Soc. Jap. 1980. V. 49. Suppl. B. P. 60—63.
- [3] Aleksandrov K. S., Bovina A. F., Voronov I. N., Gorev M. V., Iskornev I. M., Melnikova S. V., Misyul S. V., Prokert F., Flerov I. N. // Jap. J. Appl. Phys. 1985. V. 24. Suppl. 24—2. P. 699—701.
- [4] Selgert P., Linguer C., Luthi B. // J. Phys. B — Condensed Matter. 1984. V. 55. N 3. P. 219—226.
- [5] Pelle F., Blanzat B., Chevalier B. // Sol. St. Comm. 1984. V. 49. N 11. P. 1089—1093.
- [6] Gorev M. V., Misyul S. V., Bovina A. F., Iskornev I. M., Kokov I. T., Flerov I. N. // J. Phys. C: Sol. St. Phys. 1986. V. 19. N 14. P. 2441—2447.
- [7] Горев М. В., Флеров И. Н., Искорнев И. М., Воронов В. Н. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 5. С. 1285—1289.
- [8] Горев М. В., Искорнев И. М., Кот Л. А., Мискуль С. В., Флеров И. Н. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 6. С. 1723—1729.
- [9] Ihringer J., Wu G., Hoppe R., Hewat A. W. // J. Phys. Chem. Sol. 1984. V. 45. N 11—12. P. 1195—2000.
- [10] Bührer W., Güdel H. U. // J. Phys. C: Sol. St. Phys. 1987. V. 20. N 25. P. 3809—3821.
- [11] Усачев А. Е., Шустов В. А., Яблоков Ю. В. // Изв. АН СССР, сер. биол. 1989. Т. 53. № 7. С. 1296—1299.
- [12] Горев М. В., Гекк П. И., Искорнев И. М., Кот Л. А., Гоняев В. С., Флеров И. Н., Черепанов В. А. // Измерит. техн. 1988. № 8. С. 33—34.
- [13] Makarova I. P., Misyul S. V., Muradyan L. A., Bovina A. F., Simonov V. I., Aleksandrov K. S. // Phys. St. Sol. 1984. V. 121 (b). N 2. P. 481—486.
- [14] Флеров И. Н., Горев М. В. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1987. Т. 51. № 12. С. 2190—2195.
- [15] Samara G. A. Physics of solids under high pressure / Ed. J. S. Schilling, R. N. Shilton. North—Holland Company, 1981. P. 91—98.
- [16] Брюс А., Коули Р. Структурные фазовые переходы. М.: Мир, 1984. 407 с.
- [17] Флеров И. Н., Горев М. В., Искорнев И. М., Кокков И. Т. // ФТТ. 1982. Т. 24. № 8. С. 2267—2276.