

УДК 539.89

© 1992

ФАЗОВЫЕ p - T ДИАГРАММЫ ЭЛЬПАСОЛИТОВ Cs_2RbDyF_6 И $Cs_2NaTmBr_6$

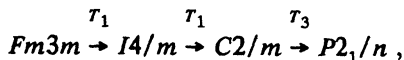
М. В. Горев, И. Н. Флёров

Измерены величины сдвига температур фазовых переходов Cs_2RbDyF_6 и $Cs_2NaTmBr_6$ под влиянием гидростатического давления. Результаты обсуждаются в совокупности с данными для других эльпасолитов.

В кристаллах семейства эльпасолита $A_2^+B^+V^{3+}X_6$ (A^+ , B^+ — щелочные металлы, X — галоген) обнаружены и исследованы различными методами единичные и последовательные структурные фазовые переходы (ФП) [1–12], сопровождающиеся, как правило, ротационными искажениями каркаса связанных вершинами октаэдров B^+X_6 и $V^{3+}X_6$. Температуры структурных превращений, а также та или иная последовательность их, зависят от величины и характера межионных взаимодействий. Изменить эти взаимодействия, а следовательно, последовательность ФП можно путем замены ионов в решетке или внешним воздействием, например, прикладывая гидростатическое давление. Влияние замещения различных ионов на устойчивость кубической решетки эльпасолита исследовалось систематически на хлористых $Cs_2NaB^{3+}Cl_6$ ($B^{3+} = Bi, Nd, Pr$) [1, 8, 12] и фтористых кристаллах $A_2BDy(Ho)F_6$ ($A, B = Na, K, Rb, Cs$) [4, 5, 8, 11] и $Rb_2KB^{3+}F_6$ ($B^{3+} = Fe, Cr, Sc, Y, Ho, Dy, Tb$) [9, 10].

Исследования влияния гидростатического давления на ФП выполнены в основном на кристаллах хлоридов $Cs_2NaB^{3+}Cl_6$ [6] и бромиде Cs_2NaYBr_6 [7], в которых наблюдается один ФП первого рода из кубической фазы $Fm\bar{3}m$ в тетрагональную. Температура перехода T_1 линейно возрастает с ростом давления, а приведенная величина сдвига T_1 под давлением колеблется в небольших пределах и составляет $\zeta = T_1^{-1} \cdot dT_1/dp = 0.31 \pm 0.03$ ГПа⁻¹ как для хлоридов, так и для бромидов. Среди фтористых эльпасолитов такие исследования проведены лишь на кристалл Rb_2KScF_6 , испытывающем последовательность ФП $Fm\bar{3}m \rightarrow I4/m \rightarrow P2_1/n$ [10]. Температура обоих переходов увеличивается с ростом давления, а область существования тетрагональной фазы расширяется. При этом оказалось, что для ФП из кубической фазы в тетрагональную величина ζ существенно меньше (0.07 ГПа⁻¹), чем в хлоридах и бромиде.

С целью выяснения, является ли малая величина ζ для переходов $Fm\bar{3}m \rightarrow I4/m$ характерной особенностью фтористых эльпасолитов, в данной работе проведены исследования влияния гидростатического давления на ФП во фториде Cs_2RbDyF_6 и бромиде $Cs_2NaTmBr_6$, тем более что в Cs_2RbDyF_6 при $p=0$ наблюдается последовательность из трех ФП



подробно изученных в [4, 6]. Исследование фазовой диаграммы этого кристалла представляет самостоятельный интерес. Переход в тетрагональную фазу в этом кристалле второго рода, как и в Rb_2KScF_6 . Кристалл $Cs_2NaTmBr_6$ претерпевает один ФП

$$Fm\bar{3}m \xrightarrow{T_1} I4/m$$

первого рода [2, 7].

Измерения выполнены на образцах, вырезанных из кристаллов, использовавшихся ранее при измерениях теплоемкости, структурных и нейтронографических исследованиях.

ФП регистрировались методом дифференциального термического анализа с термопарой медь—германий, обладающей высокой чувствительностью ~ 400 мкВ/К [13]. Два спая термопары были получены соединением путем пайки медного провода $\varnothing 0.1$ мм с германиевым бруском $0.5 \times 2 \times 5$ мм. На спай клеим БФ-2 приклеивались образец с размерами $\sim 2 \times 2 \times 3$ мм и плавленный кварц того же размера в качестве эталонного материала. Температура измерялась термопарой медь—константан, приклеенной к германию, а давление—манганиновым манометром сопротивления. Давление до 0.5 ГПа создавалось в камере высокого давления типа цилиндр—поршень, соединенной с мультипликатором. В качестве среды, передающей давление, использовалась смесь трансформаторного масла с пентаном. Точность определения температуры ФП ± 0.5 К, а давления ± 10 МПа. Измерения проводились в режиме нагрева.

Результаты исследования влияния гидростатического давления на температуры ФП в кристалле Cs_2RbDyF_6 представлены на рис. 1. Температура ФП $Fm\bar{3}m \rightarrow I4/m$ увеличивается с ростом давления, а температуры

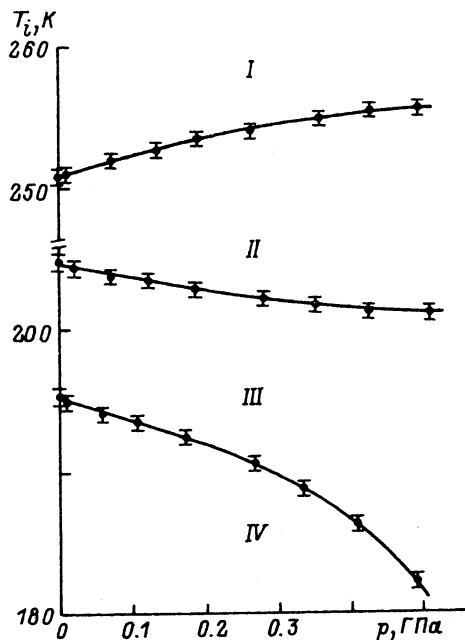


Рис. 1. Фазовая p — T диаграмма Cs_2RbDyF_6 .

Пространственные группы фаз: I — $Fm\bar{3}m$, II — $I4/m$, III — $C2/m$, IV — $P2_1/n$.

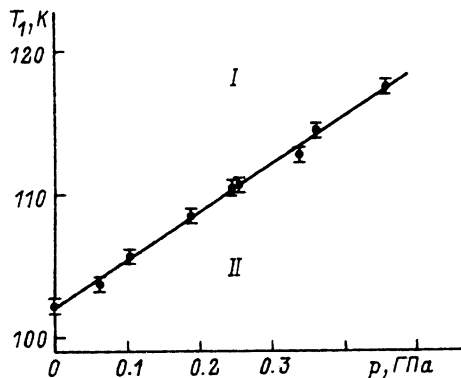


Рис. 2. Влияние гидростатического давления на ФП $Fm\bar{3}m$ (I) \rightarrow $I4/m$ (II) в $Cs_2NaTmBr_6$.

Кристалл	T_1 , К	dT_1/dp , К · ГПа ⁻¹	ξ , ГПа ⁻¹	Род ФП	$\alpha \cdot 10^{-25}$ эрг · см ⁻⁵	$\beta \cdot 10^{-25}$ эрг · см ⁻⁵	$\bar{B} \cdot 10^{-40}$, эрг · см ⁻⁷	$B \cdot 10^{-40}$ эрг · см ⁻⁷	Литератур- ная ссылка
Cs ₂ NaBiCl ₆	99.8	28	0.28	I		2.3*			[6, 12]
Cs ₂ NaNdCl ₆	132.2	44	0.33	I	2.7*	2.0*	-8.5	-6.4*	[6, 12]
Cs ₂ NaPrCl ₆	152.6	48	0.31	I			-4.0		[6, 12]
Cs ₂ NaTmBr ₆	102.4	33 ± 2*	0.33*	I			-12.9		[7]
Cs ₂ NaYBr ₆	139.1	45	0.32	I			-2.8		[7]
Cs ₂ RbDyF ₆	251.2	15 ± 3*	0.06*	II	0.7*	2.8*	1.6	5.4*	[4]
Rb ₂ KScF ₆	252.4	17 ± 2	0.07	II			2.1		[10]

* Данные настоящей работы.

переходов $I4/m \rightarrow C2/m$ и $C2/m \rightarrow P2_1/n$ уменьшаются, причем во всех трех случаях эти изменения имеют нелинейный характер. Начальные наклоны dT_1/dp при $p \sim 0$ составляют $\pm 15 \pm 3$, -10 ± 2 и -17 ± 3 К/ГПа соответственно. При достижении давления ~ 0.5 ГПа эти величины изменяются до $+5$, -3 и -53 К/ГПа.

При приложении гидростатического давления температурные области стабильности искаженных фаз $I4/m$ и $C2/m$ в Cs₂RbDyF₆ расширяются. Таким образом, можно предположить, что в области отрицательных давлений, возможно, существуют две гипотетические тройные точки, в которых сходятся линии ФП $I4/m \rightarrow C2/m$, $C2/m \rightarrow P2_1/n$, $I4/m \rightarrow P2_1/n$, ($T_{\text{тр}}^2 \sim 215$ К, $p_{\text{тр}}^2 \sim -1.2$ ГПа) и $Fm\bar{3}m \rightarrow I4/m$, $I4/m \rightarrow P2_1/n$, $Fm\bar{3}m \rightarrow P2_1/n$ ($T_{\text{тр}}^1 \sim 222$ К, $p_{\text{тр}}^1 \sim -2$ ГПа). Координаты этих точек получены путем линейной экстраполяции линий ФП с начальными наклонами. Область отрицательных давлений соответствует большей величине объема элементарной ячейки кристалла, и упомянутые тройные точки должны сдвигаться в сторону положительных давлений в кристаллах Cs₂RbB³⁺F₆ с $r_{B^{3+}} > r_{Dy^{3+}}$, как это происходит в ряду кристаллов Rb₂KB³⁺F₆ [10]. Т. е., по-видимому, возможны соединения Cs₂RbB³⁺F₆, испытывающие при $p = 0$ последовательности ФП $Fm\bar{3}m \rightarrow I4/m \rightarrow P2_1/n$ и $Fm\bar{3}m \rightarrow P2_1/n$.

В кристалле Cs₂NaTmBr₆, как и во всех ранее изученных бромидов и хлоридах, увеличение давления приводит к линейному росту температуры ФП $Fm\bar{3}m \rightarrow I4/m$ со скоростью $dT_1/dp = +33 \pm 2$ К/ГПа (рис. 2).

В таблице представлены некоторые параметры ФП из кубической фазы в тетрагональную для исследованных эльпасолитов. Видно, что фториды отличаются не только родом ФП, но и существенно меньшей податливостью гидростатическим давлениям. Кроме того, их податливость уменьшается с ростом давления. Из соотношений Клапейрона—Клаузиуса $T_1^{-1} (dT_1/dp) = \delta V/Vq$ и Эренфеста $T_1^{-1} (dT_1/dp) = \Delta\beta/\Delta C_p$ следует, что постоянство ξ для двух групп кристаллов означает неизменность отношений скачка объема $\delta V/V$ к скрытой теплоте q (ФП первого рода) и скачка коэффициента объемного теплового расширения $\Delta\beta$ к скачку теплоемкости ΔC_p (ФП второго рода).

Величины dT_1/dp или ξ характеризуют взаимодействие параметра перехода η с упругой подсистемой. Используя результаты настоящей работы и данные [4, 6, 12], можно определить для некоторых эльпасолитов коэффициенты при членах термодинамического потенциала, характеризующих это взаимодействие. В разложении потенциала [14] для перехода $Fm\bar{3}m \rightarrow I4/m$ присутствуют два члена такого рода

$$\Delta\Phi(\eta, x_i) = \alpha\eta^2(x_1 + x_2 + x_3) - 2\beta\eta^2(x_1 + x_2 - 2x_3),$$

где x_i — компоненты тензора деформации.

Сдвиг температуры перехода под гидростатическим давлением связан лишь с одним из коэффициентов, а именно с α

$$\frac{dT_1}{dp} = \frac{3\alpha}{A_T(C_{11} + 2C_{12})}.$$

Последнее выражение может быть получено путем подстановки в уравнения Клапейрона—Клаузиуса или Эренфеста соответственно величин $\Delta V/V$, q или $\Delta\beta$ и ΔC_p , выраженных через коэффициенты термодинамического потенциала, и является универсальным для ФП первого и второго рода. Коэффициент β определяет величину тетрагонального искажения решетки

$$\delta = \frac{c}{a} - 1 \approx x_3 - x_1 = \frac{6\beta}{c_{11} - c_{12}} \eta^2.$$

Связь параметра перехода η с компонентами тензора деформации приводит к модификации коэффициента термодинамического потенциала при члене, содержащем η^4

$$\tilde{B} = B - \frac{3\alpha^2}{2(c_{11} + 2c_{12})} - \frac{12\beta}{c_{11} - c_{12}},$$

где \tilde{B} и B — коэффициенты соответственно для свободного от напряжений и для недеформируемого кристаллов ($B > \tilde{B}$).

В таблице представлены результаты расчета величин α , β и B для ряда эльпасолитов. Модули упругости для $\text{Cs}_2\text{RbDyF}_6$ определены в настоящей работе: $c_{11} = 4.5 \cdot 10^{10}$, $c_{12} = 2.0 \cdot 10^{10}$ Н/м².

Авторы выражают благодарность Л. А. Шабановой за измерения скорости звука в кристалле $\text{Cs}_2\text{RbDyF}_6$ и В. Бюреру за предоставление кристалла $\text{Cs}_2\text{NaTmBr}_6$.

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. N 5. P. 653—656.
- [2] Bühner W., Güdel H. U. // *J. Phys. C: Solid State Phys.* 1987. V. 20. N 25. P. 3809—3821.
- [3] Knudsen G. P. // *Solid State Commun.* 1984. V. 49. N 11. P. 1045—1047.
- [4] Горев М. В., Искорнев И. М., Кот Л. А., Мисюль С. В., Флёрв И. Н. // *ФТТ*. 1985. Т. 27. № 6. С. 1723—1729.
- [5] Aleksandrov K. S., Melnikova S. V., Misyul S. V. // *Phys. Stat. Sol.* 1987. V. 104A. N 2. P. 545—548.
- [6] Горев М. В. // *ФТТ*. 1983. Т. 25. № 2. С. 566—568.
- [7] Flerov I. N., Bühner W., Gorev M. V., Güdel H. U., Usachev A. E. // *J. Phys.: Condensed Matter*. 1990. V. 2. N 46. P. 9019—9023.
- [8] Flerov I. N., Gorev M. V., Aleksandrov K. S. // *Ferroelectrics*. 1990. V. 106. P. 207—212.
- [9] Tressaud A., Khairoun S., Shaminade J. P., Couzi M. // *Phys. Stat. Sol.* 1986. V. 98. N 2. P. 417—434.
- [10] Flerov I. N., Tressaud A., Aleksandrov K. S., Couzi M., Gorev M. V., Grannec J., Melnikova S. V., Shaminade J. P., Misyul S. V., Voronov V. N. // *Ferroelectrics*. 1991. V. 124. N 1—4. P. 309—314.
- [11] Ihringer J., Wu G., Hoppe R., Hewat A. W. // *J. Phys. Chem. Solids*. 1984. V. 45. N 11—12. P. 1195—2000.

- [12] 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.
- [13] Shimizu H., Abe N., Yasuda N., Fujimoto S., Sawada S., Shiroishi Y. // Jap. J. Appl. Phys. 1979. V. 18. N 4. P. 857—858.
- [14] Александров К. С., Мисюль С. В. // Кристаллография. 1981. Т. 26. № 5. С. 1074—1085.

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

Поступило в Редакцию
1 апреля 1992 г.