

УДК 536.424.1:539.89

©1994

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СЕГНЕТОЭЛАСТИКА Rb_2KFeF_6

М.В.Горев, И.Н.Флёргов, В.Н.Воронов, А.Трессо,¹
 Ж.Граннек,¹ Ж.-П.Шаминад¹

Измерена температурная зависимость теплоемкости кристалла Rb_2KFeF_6 со структурой альпасолита. Обнаружен фазовый переход при $T_0 = 198$ К. Исследовано влияние гидростатического давления.

В кристаллах ряда $Rb_2KB^{3+}F_6$, имеющих исходную кубическую структуру $Fm\bar{3}m$, при понижении температуры происходят многочисленные фазовые переходы (ФП), причем температуры и последовательности искаженных фаз, а также такие параметры, как изменение энтропии ΔS и величина сдвига температуры перехода под действием гидростатического давления dT_0/dp , существенно зависят от размеров трехвалентного иона B^{3+} [1-9]. Так, в кристаллах с большими ионами ($B^{3+} = Tb, Ho, Dy, Er, Y$) наблюдается один триггерный ФП $Fm\bar{3}m \rightarrow P2_1/n$, связанный с зацеплением двух ротационных мод (развороты октаэдров $B^{3+}F_6$ и KF) Γ_4^+ и X_2^+ [1-3,7] или Γ_4^+ и X_5^+ [1,2]. В кристаллах с меньшими размерами иона B^{3+} ($B^{3+} = Sc, In, Lu$) этот ФП расщепляется на последовательность из двух превращений $Fm\bar{3}m \rightarrow I4/m \rightarrow P2_1/n$ [4-7], причем по мере уменьшения размера иона область стабильности промежуточной тетрагональной фазы расширяется. Первый ФП $Fm\bar{3}m \rightarrow I4/m$ происходит в результате конденсации моды Γ_4^+ , а во втором ФП $I4/m \rightarrow P2_1/n$ задействована мода, принадлежащая граничной точке X зоны Бриллюэна.

Все эти кристаллы изучены довольно подробно различными методами, что позволяет до некоторой степени представить картину ФП и построить обобщенные фазовые диаграммы $p-T$ и $r_{B^{3+}}-T$, а также зависимости $\Delta S(r_{B^{3+}})$ и $dT_0/dp(r_{B^{3+}})$ [6]. Как нами было показано недавно, изменение энтропии составляет $1.1R$ в случае $B^{3+} = Ho$ и уменьшается до $0.2R + 0.5R$ в скандиевом соединении, а величина dT_0/dp также уменьшается от 23 до ~ 17 К·ГПа⁻¹. Более подробно эти результаты и их обсуждение будут представлены в отдельной работе.

Кристаллы с размерами B^{3+} , меньшими, чем Sc^{3+} , изучены гораздо меньше. Соединение с $B^{3+} = Al$ остается кубическим до 77 К [1], а в кристаллах $B^{3+} = Fe$ [1,2,5,9], Cr [1,2,9], Ga [8,9] обнаружено по одному ФП

¹ Лаборатория химии твердого тела. Бордо, Франция.

первого рода. В работе [9] при ЭПР-исследованиях Rb_2KFeF_6 помимо скачка ширины линии при ~ 170 К, связанного с уже известным ФП, обнаружен еще один слабый скачок вблизи 110 К. Однако симметрия искаженных фаз ни в одном из этих кристаллов однозначно определена не была из-за разрушения кристаллов при ФП. Возможные пространственные группы $P4/m$, $P2/m$, $P2_1/n$, $P\bar{1}$ [1,2].

Довольно большое изменение энтропии $\gtrsim 1.3R$ [1], а также значительный сдвиг температуры перехода под давлением, измеренный в Rb_2KFeF_6 ($131 \text{ K}\cdot\text{GPa}^{-1}$) [5], позволяют выделить эти кристаллы в ряду $\text{Rb}_2\text{KB}^{3+}\text{F}_6$ и дают основание считать, что ФП в них может иметь другую природу и требует более подробного изучения.

Сведения об изменении энтропии в [1] имеют оценочный характер, так как были получены методом дифференциальной сканирующей калориметрии. В настоящей работе представлены результаты исследований теплоемкости кристалла Rb_2KFeF_6 , выполненные в вакуумном адиабатическом калориметре, позволяющем зарегистрировать незначительные вклады в энергию (энтропию) кристалла, связанные с возможным изменением параметра ФП в искаженной фазе.

Синтез соединения Rb_2KFeF_6 проводится в платиновых лодочках при сплавлении в атмосфере сухого аргона RbF , $\text{KF}\cdot\text{HF}$ и FeF_3 , взятых в стехиометрических соотношениях, при температуре $\sim 1100^\circ\text{C}$. Прозрачные монокристаллы диаметром 9–10 мм и длиной до 10 мм были получены методом Бриджмена в вакуумированных и запаянных платиновых ампулах при скорости опускания ~ 0.8 мм/ч и температурном градиенте ~ 1 К/мм.

Измерения теплоемкости выполнены на образце массой 2.069 г в интервале температур 67–290 К в режимах непрерывных и дискретных нагревов по методике, описанной в [10,11]. Температурный шаг измерений в режиме дискретных нагревов варьировался от 1–3 К вдали от ФП до ~ 0.2 К вблизи T_0 . Результаты измерений представлены на рис. 1. Выделение аномального вклада в теплоемкость ΔC_p осуществлялось путем графической экстраполяции. Обнаружена одна аномалия теплоемкости с максимумом при $T_0 = 198.0 \pm 0.2$ К. Других аномалий C_p в низкотемпературной фазе, связанных, например, с особенностями спектров ЭПР [9], не наблюдалось по крайней мере в пределах разброса экспериментальных точек ($\sim 0.3\%$).

Избыточная теплоемкость наблюдается в широком ~ 60 К интервале температур ниже T_0 , в кубической фазе ΔC_p отлична от нуля в области порядка 10 К. При этом величина ΔC_p достигает лишь $\leq 5\%$ от решеточной теплоемкости при $T_0 - 4$ К, что свидетельствует о незначительном изменении параметра перехода в искаженной фазе, и резко возрастает при приближении к T_0 до величины $\sim 1000 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$, которая в 5 раз превышает решеточную теплоемкость.

При изменениях в режимах непрерывного нагрева и охлаждения со скоростями $dT/dt \approx \pm 1.6 \cdot 10^{-2}$ К/мин определена величина гистерезиса температуры ФП $\delta T_0 = 4.6 \pm 0.2$ К, что согласуется с величиной $\delta T_0 \sim 6$ К, определенной при исследовании люминесценции для аналогичного ФП в Rb_2KGaF_6 [8]. Все это характеризует ФП в Rb_2KFeF_6 как переход первого рода, сравнительно далекий от трикритической точки. Изменение энтропии при ФП определялось интегрированием зави-

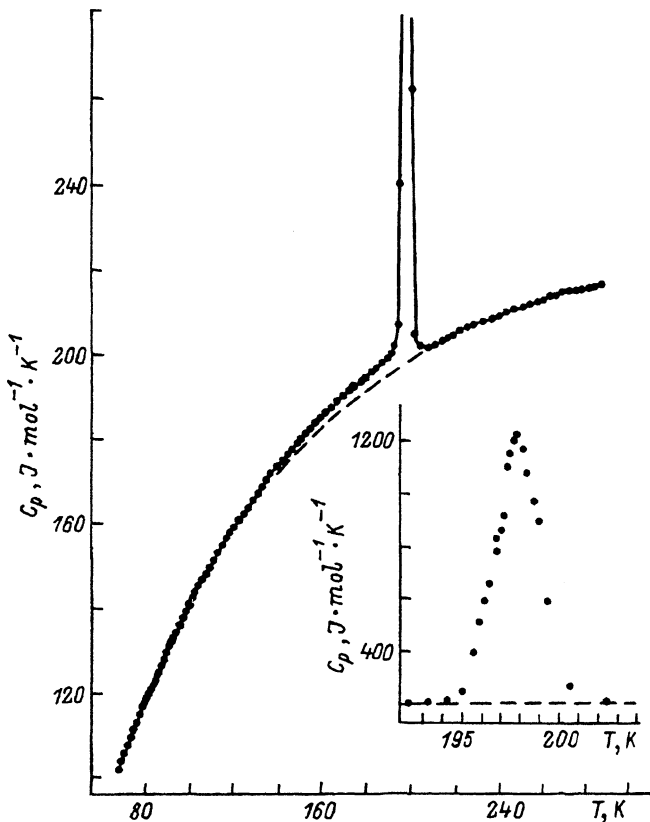


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости кристалла Rb_2KFeF_6 . На вставке $C_p(T)$ в области T_0 .

симости $(\Delta C_p/T)(T)$ и составило $\Delta S = 15.6 \pm 0.6 \text{ J/mol}\cdot\text{K} = (1.88 \pm 0.08)R$, причем значительная часть этой величины ($\sim 1.3R$) приходится на узкий ($\sim 4 \text{ K}$) интервал температур вблизи T_0 . Таким образом, в работе [1] методом дифференциальной сканирующей калориметрии зарегистрирована лишь часть изменения энтропии, в основном соответствующая скачку параметра перехода.

Поляризационно-оптические исследования тонкой ($\delta \approx 0.06 \text{ mm}$) монокристаллической пластинки Rb_2KFeF_6 , которую удалось перевести в низкотемпературную фазу без разрушения путем медленного охлаждения, позволили наблюдать двойниковую структуру, что свидетельствует о сегнетоэластической природе ФП.

Значительное отличие температур ФП образцов, исследованных в настоящей работе и в [1,2,5,9] ($T_0 = 170 \text{ K}$), вынудило нас повторить исследования под гидростатическим давлением. Измерения проводились методом диффузионно-термического анализа с термопарой Ge-Si в камере высокого давления типа цилиндр-поршень, заполненной трансформаторным маслом, в диапазоне давлений до $\sim 0.6 \text{ GPa}$ по методике, использованной при исследовании кристалла с $T_0 = 170 \text{ K}$ [5] и описанной в [12]. Результаты измерений представлены на рис. 2. От-

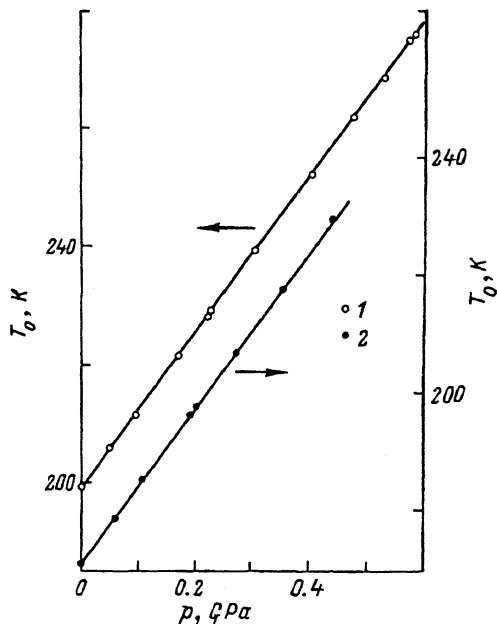


Рис. 2. Фазовая p - T диаграмма Rb_2KFeF_6 .

1 — настоящая работа, 2 — [5].

личие температуры ФП нашего образца от T_0 , наблюдавшейся в [1,5], почти на 30 К не привело к изменению величины dT_0/dp . Так же как и в [5], она составила $132 \pm 3 \text{ K}\cdot\text{GPa}^{-1}$.

Нестабильность температур ФП от образца к образцу характерна для кристаллов семейства эльпасолита. Подобные явления наблюдались в соединениях $\text{Rb}_2\text{KV}^{3+}\text{F}_6$ с $V^{3+} = \text{Dy}, \text{Lu}$ [7]. Следует отметить, что даже в случае стехиометрического состава и отсутствия посторонних примесей существует несколько явлений, способных нарушить идеальное строение кубической решетки эльпасолита. Во-первых, это разупорядочение одновалентных щелочных ионов по двум неэквивалентным позициям: в центрах октаэдров и в межоктаэдрических полостях [13]. Во-вторых, возможно разупорядочение ионов K^+ и V^{3+} по октаэдрическим позициям (нарушение чередования ионов вдоль ребер кубической решетки) [7,14]. И наконец, в случае $V^{3+} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$ возможно наличие этих ионов в решетке в различном спиновом состоянии и соответственно с различными размерами [15].

Как технология приготовления образцов влияет на эти процессы и как в свою очередь они влияют на температуру ФП, пока не ясно, тем более что не ясна сама природа ФП в эльпасолитах $\text{Rb}_2\text{KV}^{3+}\text{F}_6$ с малыми радиусами иона V^{3+} . Предварительные исследования влияния на температуру ФП термической обработки образцов при 700°C разной продолжительности и охлаждения с различными скоростями позволили добиться незначительных изменений T_0 (в пределах 196–203 К) по сравнению с разницей T_0 на кристаллах из разных кристаллизаций.

Характеристики ФП ($\Delta S, T_0(p)$) в Rb_2KFeF_6 резко отличаются от аналогичных для кристаллов с большими радиусами иона V^{3+} . По-видимому, в этом кристалле в индуцировании ФП наряду с ротационными модами Γ_4^+ и $X_2^+(X_5^+)$ участвует какая-то другая мода колебаний.

Для выяснения особенностей механизма ФП в Rb_2KFeF_6 необходимо проведение тщательных структурных исследований в низкотемпературной фазе.

Выражаем признательность С.В.Мельниковой за поляризационно-оптические исследования образца и Российскому фонду фундаментальных исследований за поддержку исследований, выполненных в Институте физики СО РАН (проект 93-02-24-25).

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., Флёров И.Н. // *ФТТ*. 1991. Т. 33. № 10. С. 2145-2147.
- [4] Флёров 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] Флёров И.Н., Горев М.В., Мельникова С.В., Мисюль С.В., Воронов В.Н., Александров К.С., Трессо А., Граннек Ж.-П., Рабардель Л., Гэнгар Х. // *ФТТ*. 1992. Т. 34. № 11. С. 3493-3500.
- [7] Горев М.В., Флёров 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. Luminescence*. 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., Гекк П.И., Гоняев В.С., Искорнев И.М., Кот Л.А., Флёров И.Н., Черепанов В.А. // *Измерительная техника*. 1988. № 8. С. 33-34.
- [11] Флёров И.Н., Искорнев И.М. // *Метрология*. 1979. № 1. С. 21-25.
- [12] Горев М.В., Флёров И.Н. // *ФТТ*. 1992. Т. 34. № 8. С. 2614-2618.
- [13] Tressaud A., Bariet J., Lagassie P., Grannec J., Hagenmüller P. // *Mat. Res. Bull.* 1984. V. 19. N 8. P. 983-988.
- [14] Bokov A.A., Rayevsky I.P. // *Ferroelectrics*. 1989. V. 90. P. 125-133.
- [15] Pistorius C.W.F.T. // *J. Solid State, Chem.* 1975. V. 13. N 3. P. 208.

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

Поступило в Редакцию
23 ноября 1993 г.