

ТРИГГЕРНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ЭЛЬПАСОЛИТАХ $Rb_2KB^{3+}F_6$ (B^{3+} : Er, Ho)

© И.Н.Флеров, М.В.Горев, В.Н.Воронов, А.Трессо*, Ж.Граннек*

Институт физики им. Л.В. Киренского
Сибирского отделения Российской академии наук,
660036 Красноярск, Россия

*Institut de chimie de la matière condensée de Bordeaux, France
(Поступила в Редакцию 7 июля 1995 г.)

Исследовано поведение теплоемкости, энтропии и восприимчивости к гидростатическому давлению кристаллов Rb_2KErF_6 и Rb_2KHoF_6 , испытывающих триггерные фазовые переходы $Fm\bar{3}m-P12_1/n1$. Результаты обсуждаются с позиций возможности существования тройной точки на диаграммах $T-p$ и $T-R_{B^{3+}}$ ряда эльпасолитов $Rb_2KB^{3+}F_6$.

Сегнетоэластические фазовые переходы (ФП) в многочисленных кристаллах семейства эльпасолита $A_2B^+B^{3+}X_6^-$, где $X^- = F, Cl, Br$, обусловлены нестабильностью исходной кубической фазы $Fm\bar{3}m$ по отношению к ротационным искажениям каркаса связанных вершинами октаэдров $B^{3+}X_6$ и B^+X_6 [1-11]. От размеров ионов A^+ , B^{3+} , X^- существенно зависят последовательность ФП и температурные интервалы стабильности искаженных фаз. Так, среди кристаллов $Rb_2KB^{3+}F_6$ существуют три группы, отличающиеся характером и термодинамическими параметрами ФП [7,9]. Относительно симметрии низкотемпературной фазы кристаллов с малыми размерами ионов B^{3+} (Ga, Sr, Fe), претерпевающих один ФП, вопрос остается открытым до сих пор [4,5,12]. Долгое время оставалась надежно определенной лишь тетрагональная симметрия $I4/m$ промежуточной фазы соединений со средним размером трехвалентного иона (B^{3+} : Sc, In, Lu), испытывающих последовательные структурные превращения $Fm\bar{3}m-I4/m-P2_1/n$ [7,9]. Что касается низкотемпературной фазы, то лишь недавно удалось прийти к заключению, что превращение между тетрагональной и моноклинной фазами в этих кристаллах связано в основном с поворотами октаэдров и уточненной пространственной группой является $P12_1/n1$ [13]. К подобному выводу о симметрии искаженной фазы ($P12_1/n1$) одного из кристаллов со значительно большими размерами иона B^{3+} , а именно Rb_2KYF_6 , испытывающего, как и соединения с Ho, Tb, Dy, Er, прямой ФП между кубической и моноклинной фазами $Fm\bar{3}m-P2_1/n$, пришли

авторы [14]. Структурные искажения в этой группе кристаллов связаны с двумя ротационными модами Γ_4^+ и X_2^+ [3,4,14], и в связи с этим ФП характеризуются как триггерные [15].

Одним из вопросов, связанных с возможностью построения общей фазовой диаграммы $T-R_{B^{3+}}$ или $T-a_0$ для эльпасолитов $Rb_2KB^{3+}F_6$, является проблема существования тройной точки на диаграмме $T-p$. На основе анализа поведения под гидростатическим давлением температур ФП кристаллов, испытывающих последовательные превращения, было показано, что тройная точка, в которой сходятся фазовые границы между фазами $Fm\bar{3}m$, $I4/m$ и $P12_1/n1$ может, по-видимому, существовать в соединениях с $R_{B^{3+}} \geq 0.88 \text{ \AA}$ [9]. Выполненные в [11] исследования под давлением соединений с $R_{B^{3+}} > 0.90 \text{ \AA}$ не позволили наблюдать расщепление ФП $Fm\bar{3}m-P12_1/n1$ на два последовательных. Одной из причин отрицательного результата могло быть недостаточно высокое давление.

Поскольку симметрия низкотемпературных фаз в кристаллах с последовательными (B^{3+} : Sc, In, Lu) и триггерными (B^{3+} : Ho, Tb, Er) ФП одна и та же, то для них должно выполняться следующее соотношение: $\Delta S_0 = \Delta S_1 + \Delta S_2$. Здесь ΔS_0 , ΔS_1 , ΔS_2 — изменение энтропии при ФП $Fm\bar{3}m-P12_1/n1$, $Fm\bar{3}m-I4/m$ и $I4/m-P12_1/n1$ соответственно. До сих пор надежно, методом адiabатического калориметра, были определены лишь энтропии, связанные с ФП $Fm\bar{3}m-I4/m-P12_1/n1$ в кристаллах с $B^{3+} = \text{Sc, In}$ [8,9].

В настоящей работе представлены результаты исследований температурной зависимости теплоемкости кристаллов Rb_2KErF_6 и Rb_2KHoF_6 , выполненных с целью получения информации о точном значении изменения энтропии при триггерном ФП и о выполнении упомянутого выше соотношения между энтропиями соединений, испытывающих ФП по разные стороны от тройной точки, а также исследований влияния гидростатического давления на триггерный ФП в кристалле Rb_2KErF_6 , характеризующемся более близким к критическому значением размера трехвалентного иона ($R_{Er^{3+}} = 0.89 \text{ \AA}$).

Синтез соединений Rb_6KErF_6 и Rb_2KHoF_6 проводился в графитовых лодочках при сплавлении в атмосфере сухого аргона RbF , KF и $B^{3+}F_6$, взятых в стехиометрических соотношениях. Прозрачные монокристаллы диаметром 10 мм и длиной до 25 мм были получены методом Бриджмена в вакуумированных и запаянных платиновых ампулах.

О ФП в соединении Rb_2KErF_6 до настоящего времени, насколько известно авторам, сведений не существовало. Однако сомневаться в наличии структурных превращений не было оснований. Единственное, что было неизвестно — будет ли этот кристалл испытывать триггерный ФП $Fm\bar{3}m-P12_1/n1$ согласно предсказаниям анализа, выполненного в [9], или последовательные превращения $Fm\bar{3}m-I4/m-P12_1/n1$. Поляризационно-оптические исследования показали, что оптически анизотропный при комнатной температуре эрбиевой кристалл становится изотропным при $T \cong 395 \text{ K}$. В районе этой же температуры была обнаружена аномалия теплоемкости в предварительных исследованиях, выполненных методом дифференциальной сканирующей микрокалориметрии. Картина двойникования кристалла совпадает с ранее наблюдавшейся в других кристаллах $Rb_2KB^{3+}F_6$ с триггерными ФП.

При T_0 наблюдалось движение фазового фронта, свидетельствующее в пользу ФП первого рода. Параметр ячейки в кубической фазе составляет $a_0 = 9.303 \text{ \AA}$.

Измерения теплоемкости выполнены на адиабатическом вакуумном калориметре в диапазоне температур 150–430 К на образцах массой 5.353 ($\text{B}^{3+} = \text{Er}$) и 5.996 г ($\text{B}^3 = \text{Ho}$) в режимах непрерывных и дискретных нагревов по методике, описанной в [16]. Температурный шаг измерений в режиме дискретных нагревов варьировался от 1–3 К вдали от ФП до 0.2 К вблизи аномалии теплоемкости. Режим непрерывных нагревов и охлаждений со скоростями $|dT/dt| \simeq 4 \cdot 10^{-4} \text{ K/s}$ использовался вблизи температур ФП для определения величины скрытой теплоты и гистерезиса T_0 . Температура образца измерялась платиновым термометром сопротивления ИС-568А, поскольку для термометров типа ТСПН, использованных ранее при изучении других эльпасолитов [8,9], предельно допустимая температура не превышает 300 К. Градуировка термометра, выполненная в термостате при 373.15 К, а также путем сличения с термометром ТСПН-1 в интервале температур 77–300 К в вакуумном адиабатическом калориметре, позволила измерять температуру с точностью $\pm 0.025 \text{ K}$.

Влияние гидростатического давления до 0.6 ГПа на температуру ФП в Rb_2KErF_6 было исследовано методом дифференциально-термического анализа с термопарой Ge–Cu в камере высокого давления типа цилиндр–поршень, заполненной трансформаторным маслом. Детали экспериментальной методики подобны использованным при изучении других эльпасолитов и описаны в [11].

Как уже отмечалось, теплоемкость кристаллов измерена в широком интервале температур, включающем температуры ФП. Аномалии теплоемкости в эрбиевом и гольмиевом кристаллах обнаружены соответственно при 395 и 403 К. Разделение решеточного и аномального ΔC_p вкладов проводилось графической экстраполяцией теплоемкости кубической фазы в низкотемпературную область. Избыточная теплоемкость ΔC_p наблюдается в широком интервале температур ниже T_0 .

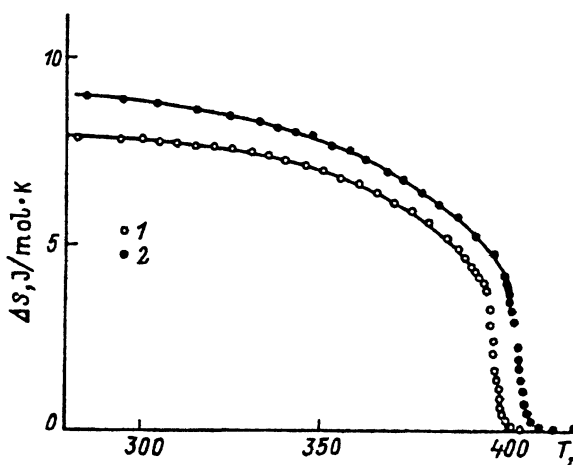


Рис. 1. Температурная зависимость изменения энтропии при ФП $Fm\bar{3}m-P12_1/n1$ в кристаллах Rb_2KErF_6 (1) и Rb_2KHoF_6 (2).

и в интервале $\simeq T_0 + 10$ К в кубической фазе обоих кристаллов. Температурные зависимости энтропий, связанных с ФП $Fm\bar{3}m-P12_1/n1$ и определенных как $\Delta S = \int (\Delta C_p/T) dT$, представлены на рис. 1. Общее изменение энтропии при ФП составляет для эрбиевого соединения $7.90 \pm 0.55 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, а для гольмиевого — $9.40 \pm 0.50 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

При измерениях в режимах непрерывных нагрева и охлаждения определены температуры T_0 , скачки энтропии δS_0 и гистерезис температур переходов δT_0 (см. таблицу). Эти данные подтверждают результаты оптических наблюдений, а именно то, что ФП $Fm\bar{3}m-P12_1/n1$ во фтористых эльпасолитах $\text{Rb}_2\text{KB}^{3+}\text{F}_6$ с $R_{B^{3+}} > 0.88 \text{ \AA}$ являются переходами первого рода, но, по-видимому, достаточно близкими к трикритической точке, так как далеко не все изменение энтропии происходит при T_0 , т. е. $\Delta S_0 > \delta S_0$.

На рис. 2 представлены результаты исследования фазовой диаграммы $T-p$ кристалла Rb_2KErF_6 . Тройная точка, соответствующая появлению последовательных ФП $Fm\bar{3}m-I4/m-P12_1/n1$, не была обнаружена, так же как и в других эльпасолитах с $\text{B}^{3+} = \text{Ho}, \text{Dy}, \text{Tb}$ [11]. С нашей точки зрения, это может быть связано с двумя причинами. Во-первых, давление 0.6 ГПа оказывается недостаточным для расщепления триггерного ФП и в кристалле с $R_{B^{3+}}$, близким к 0.88 Å. Во-вторых, ожидаемая при этом давлении разница температур ФП $Fm\bar{3}m-I4/m$ и $I4/m-P12_1/n1$ может быть настолько мала, что затрудняет обнаружение небольшой аномалии, связанной с ФП второго рода $Fm\bar{3}m-I4/m$, на фоне аномалии, соответствующей ФП первого рода в моноклинную фазу. На рис. 3 показаны аномалии ДТА при атмосферном давлении, соответствующие последовательным ФП в Rb_2KLuF_6 ($T_1 - T_2 = 3.7 \text{ K}$, $dT_1/dp - dT_2/dp = 4 \text{ K} \cdot \text{GPa}^{-1}$) [9] и Rb_2KErF_6 . Основываясь на анализе фазовых диаграмм кристаллов с последовательными ФП, можно получить оценки температурного интервала тетрагональной фазы и разности величин сдвигов температур ФП в эрбиевом соединении при $p = 0.6 \text{ GPa}$. Действительно, эти величины малы ($dT_1/dp - dT_2/dp \approx 3 \text{ K} \cdot \text{GPa}^{-1}$, $T_1 - T_2 < 2 \text{ K}$), а нелинейность зависимостей $T_i(p)$ осложняет обнаружение небольшого изменения dT_0/dp в тройной точке.

Зависимость $T_0(p)$ в Rb_2KErF_6 нелинейна, так же как и в других кристаллах эльпасолитов, испытывающих как триггерные [11], так и

Термодинамические характеристики фазовых переходов в эльпасолитах $\text{Rb}_2\text{KB}^{3+}\text{F}_6$

	T , К	δT , К	$\delta S/R$	$\Delta S/R$	ζ , GPa^{-1}
Rb_2KHoF_6	403.17	1.27	0.46	1.13 ± 0.06	0.052
Rb_2KErF_6	395.41	1.29	0.42	0.95 ± 0.06	0.058
Rb_2KLuF_6 [9]	360.20	—	—	—	0.061
	356.50	—	—	—	0.050
Rb_2KInF_6 [9]	282.80	—	—	0.18 ± 0.03	0.067
	264.20	0.92	0.20	0.59 ± 0.05	0.034
Rb_2KScF_6 [8]	252.40	—	—	0.20 ± 0.03	0.065
	222.80	0.69	0.16	0.51 ± 0.04	0.017

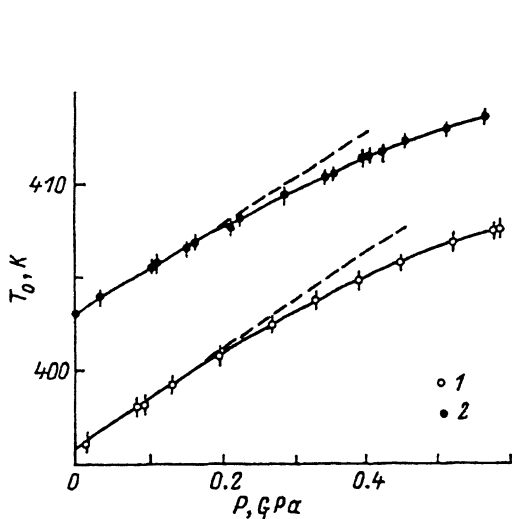


Рис. 2. Зависимость температуры ФП $Fm\bar{3}m-P12_1/n1$ от давления в кристаллах Rb_2KErF_6 (1) и Rb_2KHoF_6 [11] (2).

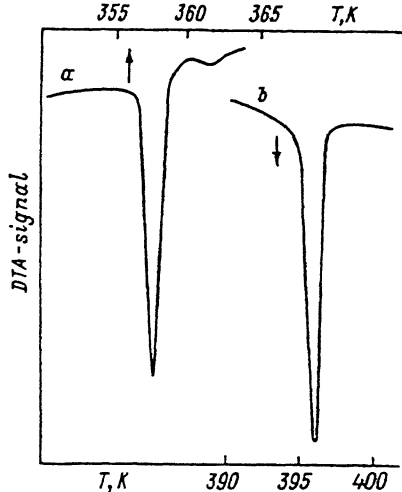


Рис. 3. ДТА-кривые при атмосферном давлении для Rb_2KErF_6 в области ФП $Fm\bar{3}m-P12_1/n1$ (a) и для Rb_2KLuF_6 в области последовательных ФП $Fm\bar{3}m-I4/m-P12_1/n1$ (b).

последовательные [8,9] ФП. Причины нелинейности $T_0(p)$ были проанализированы ранее на основе термодинамической теории и микроскопической модели ФП [11,17]. Начальный наклон $T_0(p)$ для Rb_2KErF_6 составляет $(dT_0/dp)_{p=0} = 23 \pm 3 \text{ K} \cdot \text{GPa}^{-1}$. Таким образом, малая величина $\zeta = T_0^{-1}(dT_0/dp) = 0.06 \text{ GPa}^{-1}$ характерна для различных типов ФП из кубической фазы фтористых эльпасолитов (см. таблицу). Следует заметить, что для ФП $Fm\bar{3}m-I4/m$ величина ζ остается почти постоянной с ростом размера иона V^{3+} , в то время как для превращения $I4/m-P12_1/n1$ она увеличивается по мере сужения области стабильности тетрагональной фазы и приближается к значению, свойственному для ФП $Fm\bar{3}m-P12_1/n1$.

Низкотемпературные фазы эльпасолитов ряда $Rb_2KV^{3+}F_6$ с $R_{Tb^{3+}} \geq R_{V^{3+}} \geq R_{Sc^{3+}}$ характеризуются моноклинным искажением $P12_1/n1$ с одной и той же системой поворотов октаэдров ($\phi\phi\psi$) на языке модели [18]. Общее изменение энтропии в результате двух последовательных ФП в кристаллах с $V^{3+} = Sc, In$, так же как и в кристалле Cs_2RbDyF_6 , испытывающем три ФП с результирующим искажением того же типа [19], составляет $\approx 0.7R$. Эта величина соответствует предположению о том, что суперпозиция поворотов октаэдров сопровождается суммированием энтропий, связанных с поворотом вокруг одной оси. Для эльпасолитов эта величина составляет $\approx 0.23R$ [6]. На основании этого можно было ожидать, что и в кристаллах с триггерными ФП изменение энтропии будет того же порядка. Однако экспериментальные значения ΔS_0 оказались выше: $0.95R$ (Er) и $1.1R$ (Ho). Такое значительное расхождение ΔS_0 и $\Delta S_1 + \Delta S_2$ может быть следствием зависимости ΔS_i от размера трехвалентного иона, например в результате

увеличения ангармонизма колебаний атомов фтора и усиления в ФП черт, свойственных превращениям типа порядок-беспорядок. Соотношение $\Delta S_0 = \Delta S_1 + \Delta S_2$ выполняется в этом случае лишь вблизи тройной точки. Для проверки этого предположения необходимы сведения об энтропии соединения, испытывающего последовательные ФП вблизи тройной точки, например Rb_2KLuF_6 ($R_{\text{Lu}^{3+}} = 0.86 \text{ \AA}$). В ближайшее время будут выполнены калориметрические исследования этого кристалла.

Выражаем признательность С.В. Мельниковой за поляризационно-оптические исследования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 93-02-24-25).

Список литературы

- [1] Beznosikov B.V., Flerov I.N., Gorev M.V., Melnikova S.V., Misyul S.V., Voronov V.N. *Ferroelectrics Lett.* **1**, **2**, 35 (1983).
- [2] Buhner W., Gudel H.U. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **20**, **25**, 3809 (1987).
- [3] Tressaud A., Khairoun S., Chaminade J.-P., Couzi M. *Phys. Stat. Sol. (a)* **98**, **1**, 417 (1986).
- [4] Couzi M., Khairoun S., Tressaud A. *Phys. Stat. Sol. (a)* **98**, **1**, 423 (1986).
- [5] Горев М.В., Флеров И.Н., Воронов В.Н., Трессо А., Граннек Ж., Шаминад Ж.-П. *ФТТ* **36**, **4**, 1121 (1994).
- [6] Flerov I.N., Gorev M.V., Aleksandrov K.S. *Ferroelectrics* **106**, **1**, 207 (1990).
- [7] 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* **124**, **1**, 309 (1991).
- [8] Флеров И.Н., Горев М.В., Мельникова С.В., Мисюль С.В., Воронов В.Н. *ФТТ* **34**, **7**, 2185 (1992).
- [9] Флеров И.Н., Горев М.В., Мельникова С.В., Мисюль С.В., Воронов В.Н., Александров К.С., Трессо А., Граннек Ж., Шаминад Ж.-П., Рабардель Л., Гэнгар Х. *ФТТ* **34**, **11**, 3493 (1992).
- [10] Воронов В.Н., Горев М.В., Мельникова С.В., Мисюль С.В., Флеров И.Н. *ФТТ* **34**, **1**, 316 (1992).
- [11] Горев М.В., Флеров И.Н., Воронов В.Н., Мисюль С.В. *ФТТ* **35**, **4**, 1022 (1993).
- [12] Dance J.M., Grannec J., Tressaud A., Moreno M. *Phys. Stat. Sol. (b)* **173B**, **2**, 579 (1992).
- [13] Guengard H. *These de Doctorat de Sciences. Universite de Bordeaux I* (1994).
- [14] Guengard H., Grannec J., Tressaud A., Gravereau P. *C. r. Acad. Sci. Paris* **317**, Ser. II, 37 (1993).
- [15] Holakovsky J. *Phys. Stat. Sol. (b)* **56**, **2**, 615 (1973).
- [16] Горев М.В., Гекк П.И., Гоняев В.С., Искорнев И.М., Кот Л.А., Флеров И.Н., Черепанов В.А. *Измерительная техника*, **8**, 33 (1988).
- [17] Флеров И.Н., Горев М.В., Александров К.С. *ФТТ* **35**, **6**, 1657 (1993).
- [18] Александров К.С., Мисюль С.В. *Кристаллография* **26**, **8**, 1074 (1981).
- [19] Горев М.В., Искорнев И.М., Кот Л.А., Мисюль С.В., Флеров И.Н. *ФТТ* **27**, **6**, 1723 (1985).