

УДК 536.424.1

© 1991

СТРУКТУРНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ЭЛЬПАСОЛИТАХ Rb_2KHoF_6 и Rb_2KTbF_6

В. Н. Воронов, М. В. Горев, С. В. Мельникова, С. В. Мисюль, И. Н. Флёров

Обнаружены сегнетоэластические триггерные фазовые переходы в эльпасолитах Rb_2KHoF_6 и Rb_2KTbF_6 . Определены изменения энтропии $\Delta S/R \sim 0.66$ и параметры элементарных ячеек в кубической и моноклинной фазах.

Структурные фазовые переходы (ФП) в галоидных эльпасолитах $A\frac{1}{2}B^+B^3+X_6$ ($A, B = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}; B^3+ = \text{La}, \text{Y}, \text{Bi}; X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$), как правило, описываются схемой последовательных превращений, построенной на основе кристаллохимического и теоретико-группового анализов [1]. Эти превращения обычно обусловлены конденсацией ротационных мод Γ_4^+ и/или X_2^+ , которые характеризуются соответственно волновыми векторами $k=0$ и $k=1/2(b_1+b_2)$ зоны Бриллюэна гранецентрированной кубической решетки с пространственной группой $G_0 = Fm\bar{3}m$ [1^{-4}] (здесь и далее обозначения мод приняты согласно [5]).

Результаты исследований ряда соединений $A_2B \text{DyF}_6$ [6] показали, что на характер и последовательность ФП оказывают влияние, в частности, величины напряженности связи между ионами A^+ и F^- $\mu_A = a_0 \sqrt{2}/4 (R_A + R_F)$, где a_0 — параметр кубической ячейки, R_A и R_F — ионные радиусы. По мере увеличения от кристалла к кристаллу μ_A происходит следующее чередование симметрии: кубическая $G_0 \rightarrow$ тетрагональная G_1 ($\text{Cs}_2\text{Na} \cdot \text{DyF}_6$, Cs_2KDyF_6 , $\text{Rb}_2\text{NaDyF}_6$); $G_0 \rightarrow G_1 \rightarrow$ моноклинная $G_2 \rightarrow$ моноклинная G_3 ($\text{Cs}_2\text{RbDyF}_6$), $G_0 \rightarrow G_3$ (Rb_2KDyF_6). Предполагается, что в последнем случае реализуется триггерный ФП. При замещении диспрозия на гольмий величина μ_A для каждого кристалла уменьшается, становясь отрицательной в $\text{Cs}_2\text{NaHoF}_6$, остающемся кубическим до температуры $\sim 2 \text{ K}$ [7]. Cs_2KHoF_6 и $\text{Rb}_2\text{NaHoF}_6$ испытывают по одному превращению, как и кристаллы с диспрозием. В $\text{Cs}_2\text{RbHoF}_6$ фаза G_2 отсутствует, т. е. реализуется последовательность из двух ФП. Сведения об исследовании Rb_2KHoF_6 отсутствуют, и, таким образом, неизвестно, влияет ли незначительное изменение радиуса иона B^{3+} , находящегося в центре одного из октаэдров, на характер триггерного ФП. В настоящей работе сообщаются результаты изучения кристаллов Rb_2KHoF_6 и Rb_2KTbF_6 .

Синтез соединений проводился путем сплавления безводных фторидов RbF , KF и HoF_3 или TbF_3 в графитовых тиглях в атмосфере азота. Монокристаллы выращивались методом Бриджмена в запаянных платиновых ампулах.

Только один ФП был зарегистрирован в каждом кристалле с помощью поляризационного микроскопа путем наблюдения за исчезновением оптической анизотропии при нагревании кристаллических пластинок толщиной $\sim 1 \text{ мм}$, ориентированных по кубическим направлениям типа $[100]_0$. Температуры ФП в кубическую фазу составляют 392 К для гольмиевого и 410 К для тербиевого кристаллов. Двойниковая картина с границами типа $[100]_0$ и $[110]_0$ аналогична ранее наблюдавшейся в Rb_2KDyF_6 [6] и представляет собой систему пересекающихся линий, образующих раз-

личного рода треугольники и многоугольники. Погасание в двойниках происходит по $[110]_0$ с небольшой разориентацией оптических индикатрис ($\pm\varphi \approx 1 \div 2^\circ$), что свидетельствует о расположении осей элементарной ячейки низкотемпературной фазы под углом 45° к осям кубической ячейки. Преобладание границ типа $[100]_0$ и разориентация оптических индикатрис в соседних двойниках свидетельствуют о том, что симметрия искаженной фазы этих кристаллов, вероятно, моноклиная centrosимметричная $2/m$ с расположением оси 2 вдоль диагонали грани кубической ячейки.

Теплофизические исследования выполнены на порошках от монокристаллических образцов с массами 0.084 г (Rb_2KHoF_6) и 0.124 г (Rb_2KTbF_6) с помощью дифференциального сканирующего микрокалориметра ДСМ-2М. Скорости нагрева и охлаждения составляли 8 К/мин. Аномалии теплоемкости зарегистрированы при соответствующих температурах ФП. В обоих исследованных кристаллах происходят ФП первого рода. Но в низкосимметричной фазе в интервале $T_0 - 40$ К наблюдается аномальная теплоемкость, обусловленная наличием температурной зависимости параметра порядка помимо скачка при T_0 . Изменения энтальпии при ФП составляют 2100 и 2280 Дж/моль соответственно для гольмиевого и тербиевого эльпасолитов.

Рентгеновские исследования проведены на дифрактометре ДРОН-2.0 (CuK-излучение, графитовый монохроматор). В качестве образцов использовались монокристаллические пластинки с плоскостями, перпендикулярными направлениям $[100]_0$ и $[110]_0$, а также порошки, полученные из монокристаллов. Параметры кубических гранецентрированных ячеек определены при 483 К (см. таблицу). Ниже температур T_0 ячейки моноклинные

Характеристики кристаллов $\text{Rb}_2\text{KB}^{3+}\text{F}_6$ ($\text{B}^{3+} = \text{Ho}, \text{Tb}$)

	T_0 , К	$\Delta S/R$	a_0 , Å	a , Å	b , Å	c , Å	β , град
Rb_2KHoF_6	392	0.65	9.367	6.469	6.577	9.276	90.22
Rb_2KTbF_6	410	0.67	9.356	6.506	6.600	9.260	90.31
Rb_2KDuF_6 [6]	381	0.52	9.370	6.504	6.678	9.263	90.10

с одинаковыми для обоих кристаллов типами искажений. Об этом свидетельствуют профили рентгеновских отражений от монокристаллических пластинок и расщепление рефлексов на дифрактограммах порошков. В искаженных фазах наблюдались достаточно интенсивные сверхструктурные отражения типа $(hk0)$ и (hkl) , для которых сумма двух любых индексов представляет нечетное число. Среди рефлексов типа $(h00)$ и $(hh0)$ наблюдаются отражения только с четными значениями индекса h . Основываясь на погасаниях структурных и сверхструктурных рефлексов, можно выбрать две моноклинные пространственные группы $P112_1/n$ и $P12_1/n1$. В первой группе ось z_1 совпадает с направлением $[001]_0$ кубической ячейки, во второй — с $[110]_0$. Наблюдаемые расщепления рефлексов на рентгенограммах не позволяют сделать однозначный выбор между приведенными моноклинными группами. В то же время расщепления рефлексов, рассчитанные в предположении, что пространственная группа моноклиной фазы $P12_1/n1$, лучше описывают экспериментальные профили дифракционных отражений. Размеры ячеек Браве представлены в таблице для $T = 120$ К. Более подробно экспериментальные данные будут опубликованы позднее.

Кристаллографический и теоретико-групповой анализы возможных искажений структуры эльпасолита, выполненные в [1], свидетельствуют о том, что пространственная группа $P12_1/n1$ появляется в результате триггерного ФП из-за взаимодействия ротационных мягких мод Γ_4^+ и X_2^+ . Модель структуры искаженной фазы можно представить в терминах поворотов октаэдрических ионных групп, образующих каркас структуры и обозначаемых φ и ψ для компонент ротационных колебаний, связанных с центром и

границей зоны Бриллюэна [1]. Фазовое превращение $Fm\bar{3}m \rightarrow P12_1/n1$ выглядит в этом случае как $(000) \rightarrow (\varphi\varphi\psi)$. В пользу триггерного характера свидетельствуют первый род превращений и довольно большие для ФП типа смещения величины изменений энтропии (см. таблицу). Последнее обстоятельство становится понятным при сопоставлении с данными калориметрических исследований эльпасолита Cs_2RbDyF_8 , испытывающего последовательное нарастание искажений структуры в результате трех ФП $(000) \rightarrow (00\varphi) \rightarrow (0\varphi\varphi) \rightarrow (\psi\varphi\varphi)$ с суммарным изменением энтропии $0.67R$ [8].

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Александров К. С., Мисюль С. В. // Кристаллография. 1981. Т. 26. № 5. С. 1074—1085.
- [2] Prokert F., Aleksandrov K. S. // Phys. Stat. Sol. 1984. V. B124. N 2. P. 503—513.
- [3] Knudsen G. P. // Solid State Commun. 1984. V. 49. N 11. P. 1045—1047.
- [4] Bühner W., Güdel H. U. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1987. V. 20. N 25. P. 3809—3821.
- [5] Bradley C. J., Cracknell A. P. The mathematical theory of symmetry in solids. Clarendon Press, Oxford, 1972. P. 737.
- [6] Александров К. С., Воронов В. Н., Горев М. В., Мельникова С. В., Мисюль С. В., Прокерт Ф., Флёров И. Н. // Препринты 345-Ф, 346-Ф. Красноярск. Институт физики СО АН СССР, 1985. 78 с.
- [7] Veeneendal E. J., Brom H. B. // Physica. 1982. V. 113 B+C. N 1. P. 118—120.
- [8] Горев М. В., Искорнев И. М., Кот Л. А., Мисюль С. В., Флёров И. Н. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 6. С. 1723—1729.

Институт физики им. Л. В. Киренского
СО АН СССР
Красноярск

Поступило в Редакцию
6 мая 1991 г.