

Низкотемпературная теплоемкость эльпасолита Rb_2KScF_6

© И.Н. Флёрв, Р. Бурриель*, М.В. Горев, П. Исла*, В.Н. Воронов

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

* Instituto de Ciencia de Materiales de Aragon, CSIC — Universidad de Zaragoza,
50009 Zaragoza, Spain

E-mail: flerov@ksc.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 27 февраля 2002 г.)

Теплоемкость монокристалла Rb_2KScF_6 измерена методом *ас*-калориметра в интервале температур 4–280 К. Результаты обсуждаются в совокупности с данными теоретико-группового анализа возможных искажений структуры эльпасолита и экспериментальными данными, полученными ранее методом адиабатического калориметра в более узком интервале температур.

Работа выполнена при финансовой поддержке INTAS (грант N 97-10177), Министерства науки и технологий Испании (грант N MAT2001-3607-C02-02) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 00-15-96790).

Пространственная группа $Fm\bar{3}m (O_h^5)$ характерна для нескольких семейств перовскитоподобных кристаллов, например со структурой эльпасолита, криолита, упорядоченного ReO_3 , антифлюорита. Большое разнообразие потенциально возможных структурных искажений в рамках этих структур является одной из причин наличия последовательных фазовых переходов, которые могут быть результатом изменения температуры, давления и/или замещения отдельных атомов [1]. При уменьшении температуры последовательное искажение исходной структуры G_0 происходит обычно с постепенным понижением симметрии.

Подробный теоретико-групповой и симметричный анализ колебательных представлений в кристаллах с пространственной группой $Fm\bar{3}m (O_h^5)$ выполнен в [2–4]. Структура G_0 , в частности характерная для эльпасолитов с общей формулой $\text{A}_2\text{BV}'\text{X}_6$, считалась при этом состоящей из жестких октаэдрических ионных групп $\text{V}'\text{X}_6$ и ионов A^+ и V^+ . Октаэдры $\text{V}'\text{X}_6$ являются более жесткими структурными элементами, чем VX_6 , вследствие большого различия между зарядами ионов V и V' . Было установлено, что структуры искаженных фаз эльпасолитов можно рассматривать как связанные либо с простейшими поворотами октаэдров на небольшой угол вокруг одной из осей четвертого порядка элементарной ячейки, либо с суперпозицией этих поворотов вокруг нескольких осей. Возможны также ситуации, когда наряду с поворотами октаэдров происходят смещения иона A^+ .

В [2–4] рассмотрены возможные комбинации двух основных типов поворотов октаэдров: φ и ψ . В первом случае октаэдры в соседних слоях повернуты в противоположные стороны, во втором — в одном направлении. Изменение трансляционной симметрии имеет место только в случае поворотов типа ψ . Возможными оказались также сложные комбинации одновременных поворотов одних и тех же октаэдров: $\Delta = \varphi \pm \psi$. Всего проанализировано 19 комбинаций поворотов, соответствующих 13 типам пространственных групп. Оказалось, что наиболее низкой симметрией искаженной структуры

эльпасолита может быть триклинная ($P\bar{1}$). Однако предельный случай сиперпозиции поворотов соответствует тригональной симметрии (пр. гр. $R\bar{3}$), когда осуществляются повороты типа $(\Delta\Delta\Delta)$.

Структурные исследования большого числа галоидных эльпасолитов с атомарными катионами, в которых реализуются последовательные или единичные фазовые переходы типа смещения, показали, что низшей симметрией в них является моноклинная ($P2_1/n$ — повороты $\varphi\varphi\psi$) [1]. Однако, поскольку большинство кристаллов не было исследовано ниже 70–100 К, нельзя исключить возможность реализации более сложного искажения их структуры при дальнейшем понижении температуры.

Одним из таких кристаллов является эльпасолит Rb_2KScF_6 . В результате исследований оптических, теплофизических и структурных свойств в интервале температур $100 < T < 310$ К было установлено, что этот кристалл претерпевает два последовательных фазовых перехода: $Fm\bar{3}m (G_0) \rightarrow I4m (G_1) \rightarrow P2_1/n (G_2)$ [5]. В соответствии с изменением энтропии при температурах $T_1 = 252.4$ К и $T_2 = 222.8$ К оба структурных превращения отнесены к фазовым переходам типа смещения. Необходимо отметить, что исследования комбинационного рассеяния света показали, что октаэдры являются правильными (жесткими) структурными элементами как в кубической, так и в искаженных фазах Rb_2KScF_6 [1,6]. Этот экспериментально установленный факт позволил рассматривать искажения структуры в тетрагональной и моноклинной фазах как связанные только с поворотами октаэдров следующего типа: $(000) \rightarrow (00\varphi) \rightarrow (\varphi\varphi\psi)$.

В соответствии с [2–4] наблюдающаяся в [5] последовательность смены фаз в кристалле Rb_2KScF_6 могла бы быть продолжена при температурах ниже 100 К двумя путями (рис. 1), т.е. помимо известных фазовых переходов потенциально возможны два или три дополнительных структурных превращения. Триклинная симметрия низкотемпературной фазы была обнаружена в родственных аммонийных кристаллах $(\text{NH}_4)_2\text{NH}_4\text{M}^{3+}\text{F}_6$ ($\text{M}^{3+} = \text{Ga}, \text{Sc}$) [7,8] как результат упорядочения при фазовых переходах октаэдрических и тетраэдрических

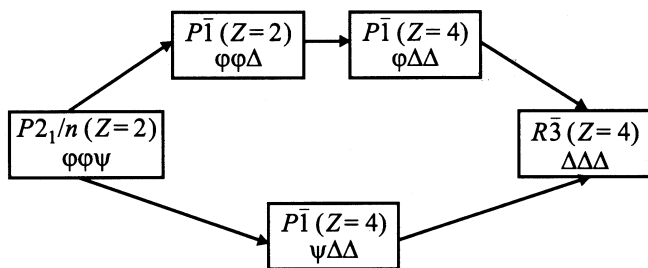


Рис. 1. Возможные пути дальнейшего искажения моноклинной фазы кристаллов со структурой эльпасолита [2-4].

ионных групп. Следует обратить внимание на то, что на схеме, приведенной на рис. 1, все фазовые превращения являются ярко выраженными переходами первого рода, так как в фазе G_i происходит изменение числа компонент искажения, которое уже существовало в фазе G_{i-1} .

Калориметрический метод является одним из наиболее предпочтительных для поиска новых фазовых переходов, так как позволяет надежно регистрировать аномалии теплоемкости, обусловленные превращениями любой природы. В связи с этим в настоящей работе выполнены измерения теплоемкости кристалла Rb_2KScF_6 в интервале температур 4–280 К с использованием калориметрической методики, основанной на переменном тепловом потоке (ac -калориметр). Задачи исследования заключались в следующем: 1) поиск аномалий теплоемкости в интервале температур ниже 100 К, связанных с возможным дальнейшим понижением симметрии; 2) анализ результатов в совокупности с данными, полученными ранее методом адиабатического калориметра, с целью выяснения влияния учета низкотемпературной теплоемкости на определенную ранее величину энтропии, связанную с фазовыми переходами.

Приготовление образца осуществлялось в два этапа. Сначала из расплава соответствующих количеств безводных исходных компонентов RbF , KF и ScF_3 в графитовом тигле в атмосфере аргона был произведен синтез соединения Rb_2KScF_6 . Затем методом Бриджмена в вакуумированной и запаянной платиновой ампуле был выращен прозрачный бесцветный монокристалл Rb_2KScF_6 . Рентгеновские исследования при комнатной температуре (в кубической фазе) показали, что в полученном монокристалле нет примесей посторонних фаз.

Динамические изменения теплоемкости были выполнены в интервале температур от 4 до 280 К на модифицированном калориметре переменного теплового потока (ac -калориметре) модели Sinku Riko ACC-1VL. Образец для исследований был вырезан из массивного монокристалла в виде плоскопараллельной пластинки размером $2 \times 2 \times 0.2$ мм. Световой пучок от стабилизированной галогенной лампы проходил через прерыватель и, подведенный по оптическому волноводу, вызывал периодические колебания температуры образца в пределах нескольких мК. Температурные осцилляции регистрировались с помощью дифференциальной термопары хромель-алюмель, изготовленной из проволок

диаметром 0.025 мм, спаи которой крепились к образцу и окружающему его медному блоку лаком GE7031. Газообразный гелий, заполняющий измерительную ячейку под небольшим давлением (10 мбар), обеспечивал отток тепла от образца к медному блоку. Абсолютное значение температуры блока определялось платиновым и германиевым термометрами сопротивления. Температура образца была несколько выше температуры медного блока и определялась как $T_B + \Delta T_{DC}$, где T_B — температура медного блока, измеренная термометром сопротивления, ΔT_{DC} — постоянная составляющая разности температур, измеряемой термопарой.

В интервале частот с характерными временами, малы́ми по сравнению со временем релаксации, характеризующим тепловую связь образца и медного блока, и большими по сравнению со временем внутренней тепловой релаксации образца, теплоемкость обратно пропорциональна амплитуде колебаний температуры ΔT_{AC} , измеряемой дифференциальной термопарой. При различных температурах были использованы частоты в пределах от 2 до 20 Hz с более высокими значениями в низкотемпературной области. Скорости изменения температуры в процессах нагрева и охлаждения составляли от 10 до 30 К/ч. Температура образца корректировалась с учетом соответствующей величины ΔT_{DC} .

В результате измерений получены относительные значения теплоемкости, которые были пересчитаны в абсолютные величины путем сравнения при 200 К с величиной теплоемкости, измеренной нами ранее методом адиабатического калориметра [5]. Выше и ниже этой температуры теплоемкость, измеренная последним методом, оказалась несколько больше. Максимальная разница в величинах достигает 1% при 110 и 275 К.

Температурная зависимость теплоемкости эльпасолита Rb_2KScF_6 , измеренной динамическим методом, представлена на рис. 2. В области температур 4–100 К,

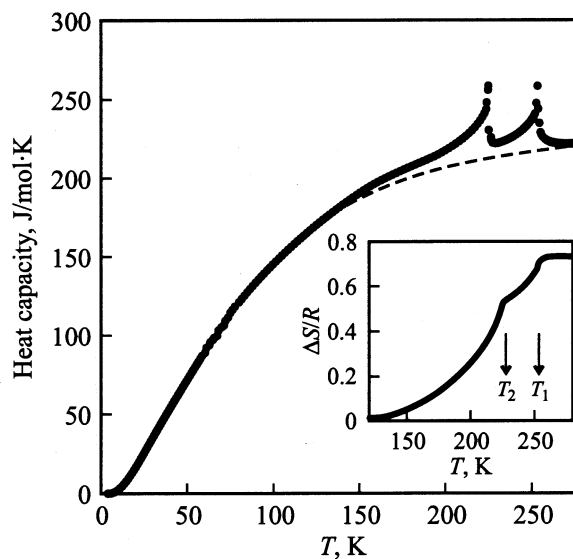


Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости кристалла Rb_2KScF_6 . Штриховая линия — решеточная теплоемкость. На вставке — температурная зависимость избыточной энтропии.

которая не была исследована ранее методом адиабатического калориметра, не наблюдалось каких-либо аномалий теплоемкости, величина которых могла бы превысить величину разброса экспериментальных точек. Это означает, что в указанном интервале температур отсутствуют структурные превращения с энтальпией больше 0.5 J/mol . Таким образом, фаза с моноклинной симметрией остается стабильной в эльпасолите Rb_2KScF_6 до весьма низких температур, по крайней мере до 4 K .

Представляет интерес рассмотрение наблюдаемой экспериментальной ситуации при сравнении с опубликованными недавно данными неэмпирических расчетов статических и динамических свойств в Rb_2KScF_6 в трех фазах [9]. Результаты вычислений из первых принципов в рамках микроскопической модели ионного кристалла, учитывающей деформируемость и поляризуемость ионов, качественно согласуются с данными экспериментальных исследований, относящихся к определению параметров элементарной ячейки, угла поворота октаэдров и температур фазовых переходов. Расчеты полного спектра колебаний кристаллической решетки показали существование в кубической и тетрагональной фазах Rb_2KScF_6 нестабильных мод колебаний, которые конденсируются соответственно в центре и на границе зоны Бриллюэна. Что касается моноклинной фазы, то в ее спектре частот колебаний нестабильные моды не были обнаружены, т.е. в соответствии с вышеупомянутыми расчетами в Rb_2KScF_6 переходы в фазы с более низкой симметрией невозможны в силу устойчивости фазы $P2_1/n$ до 0 K .

В рассматриваемых калориметрических исследованиях выше 100 K , как и следовало ожидать, исходя из данных изучения Rb_2KScF_6 методом адиабатического калориметра [5], обнаружены две аномалии теплоемкости, соответствующие известным фазовым переходам между кубической, тетрагональной и моноклинной фазами. Температуры максимумов теплоемкости $T_1 = 253.4 \pm 0.2 \text{ K}$ и $T_2 = 224.9 \pm 0.2 \text{ K}$ отличаются от температур $T_1 = 252.4 \pm 0.1 \text{ K}$ и $T_2 = 222.8 \pm 0.1 \text{ K}$, определенных методом адиабатического калориметра [5]. Необходимо заметить, что в измерениях, проведенных в настоящей работе и в [5], использовались образцы, вырезанные из разных монокристаллов. Известно [1], что во фтористых перовскитоподобных кристаллах, в том числе и в эльпасолитах, различие температур фазовых переходов в разных образцах может иногда достигать $5\text{--}7 \text{ K}$.

Описанным выше методом *ас*-калориметра нельзя измерить изменение энтальпии в точке фазового перехода первого рода (скрытую теплоту), так что форма пика теплоемкости по данным этого эксперимента может отличаться от результатов адиабатических измерений. Действительно, из рис. 2 видно, что максимальное значение теплоемкости при T_2 (фазовый переход в моноклинную фазу первого рода в соответствии с [5]) составляет $260 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$, что значительно меньше величины ($\geq 310 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$), установленной в измерениях на

адиабатическом калориметре [5]. Особенно заметно это различие проявляется при сопоставлении избыточных теплоемкостей, для определения которых необходимо было выделить решеточный вклад.

Решеточная теплоемкость определялась путем аппроксимации функциями Дебая и Эйнштейна $C_L(T) = A_1 D(\Theta_D/T) + A_2 E(\Theta_E/T)$ экспериментальных значений теплоемкости, взятых в областях температур, далеких от T_1 и T_2 . Выбранное уравнение $C_L(T)$ удовлетворительно описывает температурную зависимость экспериментальной теплоемкости. В области температур $4\text{--}110 \text{ K}$ среднее отклонение не превышает 1% . Варьирование температурного интервала, соответствующего области фазовых переходов и исключаемого из процедуры аппроксимации, от $110\text{--}270 \text{ K}$ до $140\text{--}270 \text{ K}$ не привело к существенным изменениям параметров Θ_D и Θ_E , которые составили соответственно 148.5 и 335.5 K . Поскольку избыточные теплоемкости, связанные с высоко- и низкотемпературными фазовыми переходами, перекрываются в области между T_1 и T_2 (рис. 2), в настоящей работе были определены избыточные термодинамические функции, соответствующие последовательности фазовых превращений $G_0 \rightarrow G_1 \rightarrow G_2$. Путем интегрирования функций $\Delta C_p(T)$ и $(\Delta C_p/T)(T)$ рассчитаны величины энтальпии $\Sigma \Delta H_i = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 1250 \pm 70 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ и энтропии $\Sigma \Delta S_i = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 6.0 \pm 0.3 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$. Температурная зависимость безразмерной избыточной энтропии $\Delta S/R$ представлена на вставке к рис. 2, ее величина в насыщении (0.73) хорошо совпадает с величиной, определенной в экспериментах на адиабатическом калориметре (0.71) [5].

Таким образом, выполненные в настоящей работе исследования и анализ низкотемпературной теплоемкости эльпасолита Rb_2KScF_6 в совокупности с данными [5,9] свидетельствуют о том, что моноклинная фаза этого кристалла является устойчивой вплоть до 0 K и что учет данных о зависимости $C_p(T)$ ниже 100 K не влияет на точность определения термодинамических функций последовательных фазовых переходов в данном кристалле.

Список литературы

- [1] I.N. Flerov, M.V. Gorev, K.S. Aleksandrov, A. Tressaud, J. Grannec, M. Couzi. *Mat. Sci. Eng. R* **24**, 3, 81 (1998).
- [2] С.В. Мисюль. *Кристаллография* **29**, 554 (1984).
- [3] К.С. Александров, С.В. Мисюль. *Кристаллография* **26**, 612 (1981).
- [4] M. Couzi, S. Khaïroun, T. Tressaud. *Phys. Stat. Sol.* **98**, 2, 423 (1986).
- [5] И.Н. Флёрв, М.В. Горев, С.В. Мельникова, С.В. Мисюль, В.Н. Воронов, К.С. Александров. *ФТТ* **34**, 7, 2185 (1992).
- [6] А.Н. Втюрин, А. Белю, А.С. Крылов, В.Н. Воронов. *ФТТ* **43**, 11, 2066 (2001).
- [7] С.В. Мельникова, С.В. Мисюль, А.Ф. Бовина, М.Л. Афанасьева. *ФТТ* **42**, 2, 336 (2000).
- [8] М.В. Горев, И.Н. Флёрв, С.В. Мельникова, С.В. Мисюль, А.Ф. Бовина, М.Л. Афанасьева, А. Трессо. *Изв. РАН. Сер. физ.* **64**, 6, 1104 (2000).
- [9] В.И. Зиненко, Н.Г. Замкова. *ФТТ* **41**, 7, 1297 (1999).