

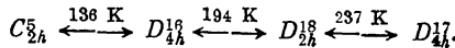
УДК 548.0 : 535.555 : 536.763

© 1990

ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ
СТРУКТУРНЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ
В ТРЕХСЛОЙНОМ ПЕРОВСКИТОПОДОБНОМ КРИСТАЛЛЕ
 $Rb_4Cd_3Cl_{10}$

А. Ф. Бовина, И. Т. Коков, С. В. Мельникова, С. В. Милюль

На порошках и монокристалле $Rb_4Cd_3Cl_{10}$ исследованы температурные зависимости угла поворота оптической индикаторы, параметров кристаллической решетки и интенсивностей сверхструктурных рентгеновских отражений в интервале температур 100–293 К. Установлена последовательность из трех структурных фазовых переходов с изменением симметрии



Показано, что полученные данные можно объяснить с позиции искажений структуры кристалла в результате взаимных разворотов октаэдрических групп $CdCl_6$.

Существует несколько семейств соединений, родственных перовскитам, в структурах которых имеются одинарные, двойные и тройные слои октаэдров BX_6 , связанных вершинами в плоскости слоя. К таким семействам относятся соединения с общими формулами ABX_4 , A_2BX_4 , $A_3B_2X_7$, $A_4B_3X_{10}$ (см., например, [1]). Некоторые из этих соединений хорошо изучены, во многих обнаружены фазовые переходы (ФП). Интерес к такого рода соединениям резко возрос в последнее время из-за обнаружения в оксидных перовскитоподобных кристаллах сверхпроводящего состояния при температурах жидкого азота [2]. Однако по ряду причин закономерности изменений структур при ФП в высокотемпературных сверхпроводниках удобнее изучать на модельных кристаллах, имеющих подобную структуру. В качестве таковых могут выступать кристаллы системы $RbCl$ – $CdCl_2$, в которой кристаллизуется несколько соединений с перовскитоподобными структурами [3].

Сравнительно недавно обнаружены и изучены ФП в кристаллах Rb_2CdCl_4 и $Rb_3Cd_2Cl_7$, имеющих одинарные и двойные слои октаэдров [4–8]. Экспериментально доказано, что ФП в Rb_2CdCl_4 вызваны конденсацией ротационных колебаний граничной точки X зоны Бриллюэна [4–6]. Конденсация этого колебания приводит к поворотам Ф-типов октаэдрических групп $CdCl_6$ (терминология для поворотов согласно [9]). Хотя прямые эксперименты, устанавливающие наличие мягкой моды в двухслойном перовските $Rb_3Cd_2Cl_7$, еще не проведены, однако калориметрические и рентгеновские исследования [4–8] дают основание считать, что и в этом кристалле ФП вызваны конденсацией ротационных колебаний той же граничной точки X зоны Бриллюэна.

Естественным продолжением работ [4–8] является настоящая работа, в которой представлены результаты поляризационно-оптических и рентгеновских исследований кристалла $Rb_4Cd_3Cl_{10}$ в диапазоне температур от 100 до 293 К. Частично эти результаты представлены в недавней публикации [10].

Кристалл $Rb_4Cd_3Cl_{10}$ имеет трехслойную перовскитоподобную структуру. Пространственная группа исходной фазы $G_0-D_{4h}^{17}=14/mmm$. Тройные слои октаэдров $CdCl_6$ в G_0 сдвинуты на половину пространственной диагонали (рис. 1).

1. Экспериментальные результаты

Прозрачный бесцветный кристалл $Rb_4Cd_3Cl_{10}$, выращенный по методу Бриджмена, имеет совершенную плоскость спайности $(001)_0$ и менее выраженные плоскости спайности по $(100)_0$ и $(010)_0$ (здесь и далее направления и плоскости в кристалле указываются согласно рис. 1). При комнатной температуре кристалл одноосный. При охлаждении наблюдается плавное появление оптической анизотропии в срезе $(001)_0$ при $T_1=237$ К. Кристалл разбивается на двойники, которые представляют широкие полосы вдоль $[100]_0$ и $[010]_0$. Погасания в двойниках происходят одновременно и совпадают с направлением $[110]_0$. При $T_2=194$ К двойники скачком (температурный гистерезис $\Delta T_2 \approx 1$ К) исчезают и кристалл вновь становится оптически одноосным. В процессе дальнейшего охлаждения обнаруживается еще одна особая точка при $T_3=136$ К. Ниже T_3 оптическая изотропия вдоль $[001]_0$ вновь нарушается. Двойниковая картина представляет собой мелкую рябь со штрихами по $[100]_0$ и $[110]_0$. Погасание в образце не четко, размытое. Однако наблюдения за отдельными более крупными фрагментами двойников позволили определить температурную зависимость угла поворота оптической индикатрисы в плоскости $(001)_0$ относительно направления $[110]_0$.

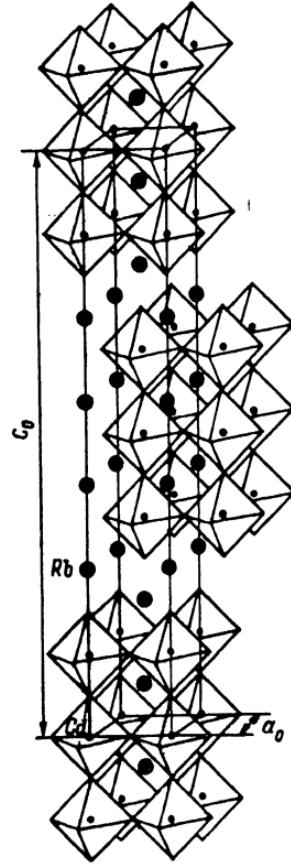


Рис. 1. Структура $Rb_4Cd_3Cl_{10}$ в исходной фазе $G_0-D_{4h}^{17}$. Выделены октаэдры $CdCl_6$.

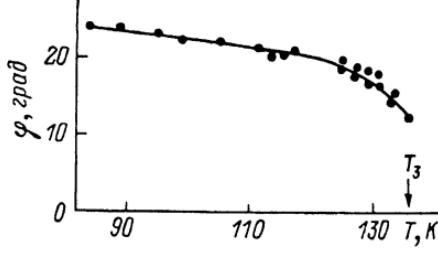


Рис. 2. Температурная зависимость угла поворота оптической индикатрисы в плоскости $(001)_0$ относительно направления $[110]_0$.

зависимость угла поворота оптической индикатрисы в плоскости $(001)_0$ относительно $[110]_0$ (рис. 2). Отметим, что этот угол возникает при T_3 скачком (температурный гистерезис $\Delta T_3 \approx 0.5$ К) и изменяется в промежутке 136—85 К от 13 до 25°. Такая большая величина ϕ обычно характерна для собственных сегнетоэластических переходов. Суммируя сказанное, можно утверждать, что в процессе охлаждения в кристалле происходят три СФП с изменением точечной симметрии: G_0 (тетрагональная) $\leftrightarrow G_1$ (ромбическая) $\leftrightarrow G_2$ (тетрагональная) $\leftrightarrow G_3$ (моноклинная).

Рентгеновские исследования проведены на дифрактометре ДРОН-2.0 с установленной на гониометре низкотемпературной приставкой УРНТ-180 (CuK_α -излучение, графитовый монохроматор). В качестве образцов использовались монокристалльные пластинки с плоскостями, перпендикулярными направлениям $[100]_0$ и $[001]_0$, а также порошки, полученные из монокристаллов $Rb_4Cd_3Cl_{10}$.

При комнатной температуре ячейка кристалла тетрагональная, объемоцентрированная с параметрами, приведенными в табл. 1. Ниже T_1 возникает система сверхструктурных рефлексов: $(h+1/2, k+1/2, l)$, где $l=2n$; h, k — любые целые числа. Индексы h, k, l приведены относительно осей ячейки фазы G_0 . (рис. 1). Температурная зависимость одного из этих рефлексов представлена на рис. 3. В промежутке T_2-T_3 к существующим уже в фазе G_1 сверхструктурным рефлексам добавляются еще с индексами

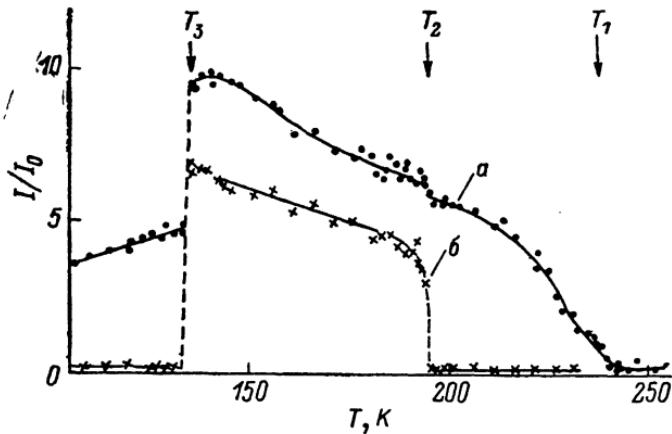


Рис. 3. Температурная зависимость интегральных интенсивностей сверхструктурных рефлексов $(1/2, 1/2, 24)$ (а) и $(1, 0, 28)$ (б).

Индексы рефлексов — согласно параметрам ячейки исходной фазы G_0 .

$(hk0)$, $(h0l)$ и $(h00)$, где h, k, l — любые целые числа. Перечисленные рефлексы возникают при T_2 скачком (рис. 3). С понижением температуры при T_3 скачком пропадают сверхструктурные рефлексы $(hk0)$, $(h0l)$ и $(h00)$, у которых сумма всех индексов есть нечетное число. Температурные зависимости интенсивностей сверхструктурных рефлексов (рис. 3) наглядно свидетельствуют о наличии трех ФП и указывают на изменение трансляционной симметрии в фазах G_1 , G_2 , G_3 .

Температурные зависимости параметров ячейки (рис. 4) в фазах G_0 , G_1 и G_2 определялись по положению рефлексов $(0, 0, 42)$ и $(4, 0, 30)$. В фазах G_1 и G_2 не обнаружено заметного расщепления или уширения рефлексов. С понижением температуры при T_3 скачком возникают расщепления неко-

Таблица 1

Кристаллографические характеристики четырех фаз $\text{Rb}_4\text{Cd}_3\text{Cl}_{10}$

	G_3	G_2	G_1	G_0
T_i , ФП, К	136	194	237	
ΔT_i , ФП, К	0.5	1	—	
Род ФП	1	1	2	
Пространственная группа	$C_{2h}^5-B12_1/c$	$D_{4h}^{18}-P4_2/ncm$	$D_{2h}^{18}-Bmcb$	$D_{4h}^{17}-14/mmm$
Z	4	4	4	2
T_3 , К	100	150	210	293
Параметры ячейки				
a_i , Å	a_0-b_0 7.476	a_0-b_0 7.317	a_0-b_0 7.318	a_0 5.182
b_i , Å	a_0+b_0 7.166	a_0+b_0 7.317	a_0+b_0 7.318	b_0 5.182
c_i , Å	c_0 36.256	c_0 36.430	c_0 36.572	c_0 36.693
β , град	90.64	90	90	90
V , Å ³	1948.22	1950.41	1958.54	985.32

Примечание. T_3 — температура, при которой определялись параметры ячейки.

торых рефлексов на дифрактограммах порошков. Система расщеплений свидетельствует о моноклинности фазы G_3 . Температурные зависимости параметров моноклинной ячейки a , b , c и угла моноклинности β (рис. 4) определялись по положениям рефлексов $(0, 0, 42)$, $(4, 0, 30)$, $(0, 4, 30)$ и $(1/2, 1/2, 24)$.

Погасания основных и сверхструктурных рефлексов, а также изменения при ФП двойниковой картины позволили однозначно выбрать пространственные группы низкосимметричных фаз. Сведения о пространственных группах, размерах и ориентации ячеек Бравэ $Rb_4Cd_3Cl_{10}$ собраны в табл. 1. Видно, что в G_1 , G_2 и G_3 эти ячейки имеют одинаковый объем, в два раза больший, чем объем ячейки Бравэ фазы G_0 . Однако примитивные ячейки в G_0 , G_1 , G_2 и G_3 содержат соответственно 1, 2, 4 и 2 формульные единицы.

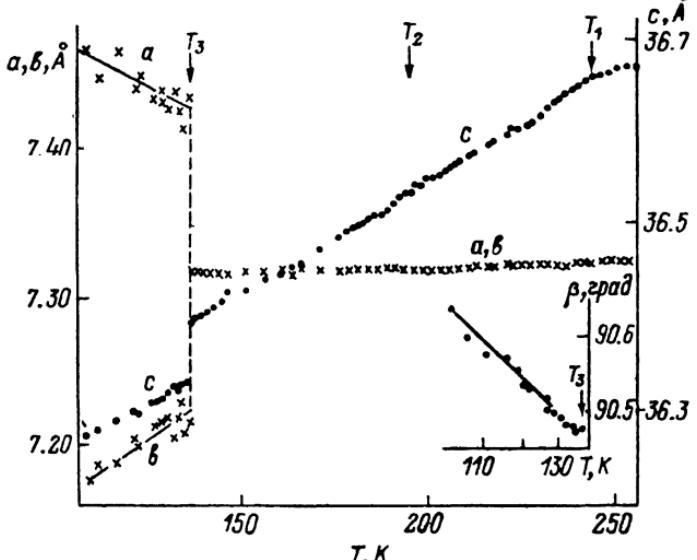


Рис. 4. Температурное поведение параметров кристаллической ячейки и угла моноклинности.

a , b направлены по диагоналям грани $(001)_0$ ячейки фазы G_0 ; c — вдоль c_0 .

2. Обсуждение

Для анализа полученных экспериментальных данных обратимся к работам [11, 12], где проведен теоретико-групповой анализ СФП в кристаллах с пространственной группой D_{4h}^{17} . Сопоставляя данные по изменению симметрии при СФП с результатами работ [11, 12], можно утверждать, что цепочка $C\Phi P G_0 \leftrightarrow G_1 \leftrightarrow G_2$ описывается двухкомпонентным параметром порядка (ПП), преобразующимся по НП $\tau_3 - X_3^+$, двухлучевой звезды K13 точки X зоны Бриллюэна (обозначения для НП из таблиц [13]). Низкотемпературный переход $G_2 \leftrightarrow G_3$ можно осуществить при взаимодействии двух ПП, один из которых преобразуется по $\tau_3 - X_3^+$, другой —

Таблица 2

Матрицы неприводимых представлений $\tau_3(k_{18}) - X_3^+$ и $\tau_7(k_{18}) - X_2^+$ группы D_{4h}^{17}

τ_3	$a1$	$a2$	$a3$	$h \ 2/0$	$h \ 14/0$	$h \ 25/0$
τ_3	$(1 \ 0)$ $(0 \ -1)$	$(1 \ 0)$ $(0 \ -1)$	$(-1 \ 0)$ $(0 \ 1)$	$(0 \ 1)$ $(1 \ 0)$	$(0 \ -1)$ $(1 \ 0)$	$(1 \ 0)$ $(0 \ 1)$
τ_7	$(1 \ 0)$ $(0 \ -1)$	$(1 \ 0)$ $(0 \ -1)$	$(-1 \ 0)$ $(0 \ 1)$	$(0 \ -1)$ $(-1 \ 0)$	$(0 \ 1)$ $(1 \ 0)$	$(1 \ 0)$ $(0 \ 1)$

Примечание. Матрицы НП указаны только для генераторов группы D_{4h}^{17} в обозначениях [13].

до $\tau_7 - X_2^+$ той же самой звезды $K13$. В табл. 2 приведены матрицы НП τ_8 и τ_7 .

Обратимся теперь к той части упомянутой работы [11], где представлены атомные компоненты базисных функций НП τ_3 и τ_7 , звезды $K13$.

Совокупность атомных компонент базисных функций НП τ_3 можно представить в виде поворотов Ф-типа октаэдров (терминология для поворотов согласно [9]) вокруг осей a_0 и b_0 исходной фазы G_0 . Повороты Ф-типа характеризуются чередующимися знаками углов поворота соседних октаэдров вдоль колонок, лежащих в плоскости слоев. Совокупность атомных компонент базисных функций НП τ_7 , дает повороты октаэдров $CdCl_6$ уже вокруг оси c_0 . Такие повороты в [9] названы Θ -типом. Далее из каждой тройки связанных слоев октаэдров выделим средние и рассмотрим повороты только в этих слоях. В силу своего расположения искажения в средних слоях будут задавать искажения в связанных с ними слоях. Для изображения моделей структур искаженных фаз $Rb_4Cd_3Cl_{10}$ используем способ, который применялся в [9] при анализе искажений в однослоиных перовскитоподобных соединениях типа K_2MgF_4 . Для этого слои октаэдров, сдвинутые на половину диагонали кристаллической ячейки, изображены

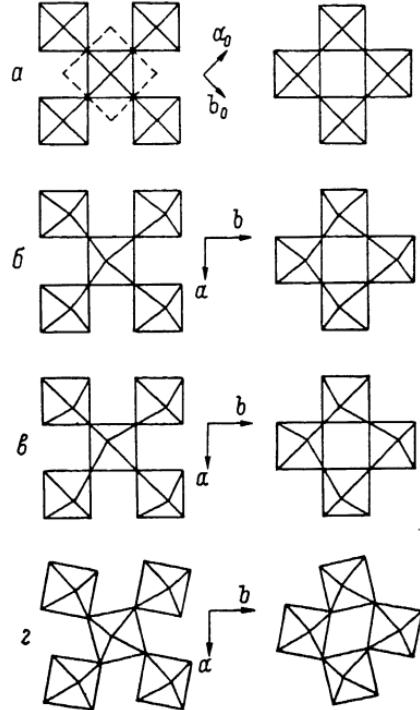


Рис. 5. Модели структур всех фаз кристалла $Rb_4Cd_3Cl_{10}$.

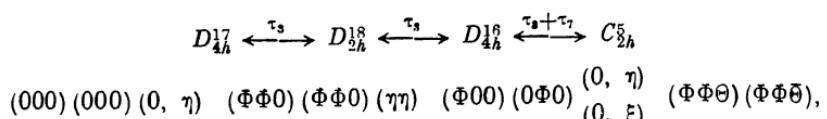
Проекции на плоскость (001)₀. Приведены только центральные слои из каждой тройки связанных октаэдров. Центральные слои октаэдров, сдвинутые относительно друг друга на половину пространственной диагонали ячейки, изображены порознь. а – исходная фаза G_0 , пр. гр. D_{4h}^{17} , искажения в слоях (000) (000); б – фаза G_1 , пр. гр. D_{2h}^{18} , искажения в слоях (ФФ0) (ФФ0); в – фаза G_2 , пр. гр. D_{4h}^{19} , искажения в слоях (Ф00) (0Ф0); г – фаза G_3 , пр. гр. C_{2h}^5 , искажения в слоях (ФФ0) (ФФ0).

порознь (рис. 5). В G_0 повороты отсутствуют. Символ искажения (000) (000) (рис. 5, а). В G_1 октаэдры поворачиваются вокруг осей a_0 и b_0 в каждой паре слоев, что соответствует символу (ФФ0) (ФФ0) из [9] (рис. 5, б). Для G_2 такой символ (Ф00) (0Ф0), т. е. в одной тройке слоев октаэдры поворачиваются вокруг a_0 , а в другой – вокруг b_0 (рис. 5, в). В G_3 к поворотам типа Ф добавляются искажения, связанные с поворотами октаэдров вокруг оси c_0 , т. е. повороты типа Θ (рис. 5, г). Отметим, что при переходе из G_2 в G_3 происходит перестройка системы Ф поворотов, которая была в G_2 . Таким образом, совокупную систему поворотов в G_3 можно записать в виде (ФФ0) (ФФ0). Судя по работе [11], ротационные искажения не исчерпывают всех возможных изменений структуры $Rb_4Cd_3Cl_{10}$. Помимо поворотов октаэдрических групп, должны происходить их искажения, а также сдвиги ионов Rb и Cd .

Однако температурные зависимости параметров ячейки кристалла свидетельствуют в пользу преимущественно ротационных искажений (рис. 4). Действительно, если при $\Phi P G_0 \rightarrow G_1$ происходят искажения типа (ФФ0) (ФФ0), то наиболее температурно-зависимым должен быть параметр вдоль оси c_0 . На кривой $c(T)$ (рис. 4) при T_1 заметен излом, после которого параметр $c(T)$ уменьшается значительно быстрее, чем это наблюдается в фазе G_0 . Отметим, что при таком типе искажения должна быть видна разница в параметрах a и b ромбической ячейки фазы G_1 . То, что эту разницу не удалось обнаружить, связано, с одной стороны, с малостью угла Φ ,

а с другой — с качеством образца, с наличием ярко выраженной плоскости спайности (001)₀, приводящей к существенному уширению рентгеновских отражений. Перестройка поворотов от (ФФ0)(ФФ0) к (Ф00)(0Ф0) при T_2 может не вызывать изменения в температурном ходе с (T) и а (T) (рис. 4). Наиболее существенное влияние на параметры ячейки должны оказать перестройка системы поворотов типа Ф и появление нового поворота типа Θ при T_3 . Так как скачок ΔΦ при ФП $G_2 \rightarrow G_3$, видимо, значителен, то хорошо видна разница в температурном поведении между параметрами a и b моноклинной ячейки фазы G_3 (рис. 4), тем более что эта разницу усиливает скачок ΔΘ поворота октаэдрических групп вокруг оси c_0 .

Суммируя сказанное выше, цепочку ФП в $\text{Rb}_4\text{Cd}_3\text{Cl}_{10}$ запишем



где η , ξ — компоненты двухкомпонентных ПП, преобразующихся по τ_3 и τ_7 , соответственно.

Таким образом, кристаллы системы $\text{RbCl}-\text{CdCl}_2$ оказались удачными объектами для изучения ФП в слоистых первоскитоподобных соединениях. Кристаллы Rb_2CdCl_4 , $\text{Rb}_3\text{Cd}_2\text{Cl}_7$ и $\text{Rb}_4\text{Cd}_3\text{Cl}_{10}$ испытывают соответственно один, два и три ФП. Выше упоминалось, что ФП в Rb_2CdCl_4 связан с ротационным искажением, символ которого $(\Phi_1\Phi_20)(\Phi_2\Phi_10)$ [4–6]. Важной особенностью ФП в $\text{Rb}_3\text{Cd}_2\text{Cl}_7$ и $\text{Rb}_4\text{Cd}_3\text{Cl}_{10}$ является наличие переходов, при которых точечная симметрия кристаллов повышается с уменьшением температуры [7, 8]. Если обратиться к структурным исследованиям слоистого $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{CdCl}_4$ [14, 15], то видна аналогия в последовательности пространственных групп низкосимметричных фаз $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{CdCl}_4$ и $\text{Rb}_4\text{Cl}_3\text{Cl}_{10}$. Подобное изменение симметрии в соединении $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{CdCl}_4$ объяснялось особенностями [3] упорядочения водородных связей N—H . . . Cd [16, 17]. Очевидно, в $\text{Rb}_3\text{Cd}_2\text{Cl}_7$ и $\text{Rb}_4\text{Cd}_3\text{Cl}_{10}$ механизмы ФП иные и, вероятнее всего, так же как и в Rb_2CdCl_4 [4–6], связаны с конденсацией ротационных колебаний точки X границы зоны Бриллюзена.

Авторы благодарят К. С. Александрова за плодотворное обсуждение результатов работы.

Список литературы

- [1] Александров К. С., Анистратов А. Т., Безносиков Б. В., Федосеева Н. В. Фазовые переходы в кристаллах галоидных соединений ABX₃. Новосибирск, 1981. 268 с.
- [2] Bednorz J. C., Müller K. A. // J. Phys. B: Condensed Matter. 1986. V. 6. P. 189.
- [3] Seifert H. J., Koknet P. W. // Anorg. Allgem. Chem. 1968. V. 357. P. 314–324.
- [4] Aleksandrov K. S., Emelyanova L. S., Misyl S. V., Melnikova S. V., Gorev M. V., Kokov I. T., Schäfer A. D. // Jap. J. Appl. Phys. 1985. V. 24. Suppl. 24–2. P. 399–400.
- [5] Горев М. В., Мельникова С. В., Флеров И. Н. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 7. С. 2084–2088.
- [6] Kruglik A. I., Vasilyev A. D., Aleksandrov K. S. // Phase Transitions. 1989. V. 15. P. 69–75.
- [7] Александров К. С., Коков И. Т., Мельникова С. В., Мисюль С. В., Флеров И. Н. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 12. С. 3652–3659.
- [8] Flerov I. N., Aleksandrov K. S., Melnikova S. V., Kruglik A. I., Misyl S. V., Beznosikov B. V. // Ferroelectrics. 1989. V. 96. P. 175–179.
- [9] Александров К. С. // Кристаллография. 1987. Т. 32. № 4. С. 937–950; Aleksandrov K. S., Beznosikov B. V., Misyl S. V. // Phys. St. Sol. (a). 1987. V. 104. P. 529–543.
- [10] Aleksandrov K. S., Flerov I. N., Melnikova S. V., Kruglik A. I., Misyl S. V., Ageev O. A. // Ferroelectrics. 1990. V. 104. P. 285–297.
- [11] Иванова Т. И., Сахненко В. П., Чечин Г. М., Мисюль С. В., Александров К. С. // Препринт Ин-та физики СО АН СССР. Красноярск, 1989. № 548Ф. 60 с.

- [12] Aleksandrov K. S., Misyul S. V., Ivanova T. I., Sakhnenko V. P., Chechin G. M. // Phase Transitions, 1990. V. 22. P. 245—255.
- [13] Ковалев О. В. Неприводимые представления пространственных групп. Киев, 1961. 153 с.
- [14] Kind R., Chapius G., Arend P. // Phys. St. Sol. (a). 1975, V. 31. P. 449—454.
- [15] Chapius G., Kind R., Arend H. // Phys. St. Sol (a), 1976. V. 36. P. 285.
- [16] Blinc R., Zeks B., Kind R. // Phys. Rev. 1978. V. B17. P. 3409—3420.
- [17] Блат Д. Х., Зиненко В. И. // ФТТ. 1979. Т. 21. С. 1009—1019.

Институт физики им. А. Л. Кириенского
СО АН СССР
Красноярск

Поступило в Редакцию
12 марта 1990 г.
