

УДК 548.0 : 537.226.4

## СТРУКТУРНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В СЕГНЕТОЭЛАСТИКЕ CsScF<sub>4</sub>

К. С. Александров, В. Н. Воронов, А. И. Круглик,  
С. В. Мельникова, И. Н. Флёров

Обнаружены два структурных фазовых перехода в CsScF<sub>4</sub>. Определены симметрия фаз и термодинамические характеристики. Фазовый переход в ромбическую фазу является сегнетоэластическим.

Среди неорганических соединений АВХ<sub>4</sub> слоистая перовскитоподобная структура типа TlAlF<sub>4</sub>, по данным кристаллохимического анализа [1], свойственна ограниченному кругу кристаллов, а именно фторидам A<sup>+</sup>V<sup>3+</sup>F<sub>4</sub> и оксидам A<sup>+</sup>Np<sup>7+</sup>O<sub>4</sub>, где A=K, NH<sub>4</sub>, Tl, Rb, Cs. Образование подобной структуры в других галогенидах возможно только с молекулярным катионом A<sup>+</sup> [2]. Симметрия исходной фазы G<sub>0</sub> таких кристаллов тетрагональная с пространственной группой D<sub>4h</sub><sup>1</sup>. Последовательные фазовые переходы (ФП) ротационного типа в кристаллах ABF<sub>4</sub> обнаружены и частично изучены сравнительно недавно ([3-5], см. также библиографию в [6, 7]). В [7] рассмотрен и систематизирован на основе кристаллографического анализа широкий круг возможных ротационных искажений слоев. При понижении температуры могут наблюдаться различные варианты чередования и нарастания числа компонент искажений, а также возникновение дисторсионных политипов. Мягкие моды, свидетельствующие о принадлежности ФП к превращениям типа смещения, обнаружены в RbAlF<sub>4</sub> методами неупругого рассеяния нейтронов и рамановской спектроскопии [6].

Одним из вероятных соединений со структурой TlAlF<sub>4</sub>, согласно прогнозу [1], является CsScF<sub>4</sub>. В работе сообщается о результатах исследований оптических, термодинамических и структурных свойств этого кристалла.

Оптически прозрачный кристалл CsScF<sub>4</sub>, выращенный из расплава по методу Бриджмена, имеет идеальную плоскость спайности (001) и менее ярко выраженные спайности по (010) и (100). При наблюдении в поляризационном микроскопе при комнатной температуре обнаружена двойниковая структура в виде полос, параллельных [110] с погасаниями по [100]. При понижении температуры картина не меняется. Под действием механических напряжений границы двойников перемещаются, т. е. наблюдаемая фаза является сегнетоэластической. В процессе нагревания оптическая анизотропия и двойники исчезают при T=317 К. Кристалл становится оптически одноосным. При дальнейшем повышении температуры до ~600 К никаких изменений этой картины не обнаружено. Таким образом, по данным поляризационно-оптических исследований, при T=317 К в CsScF<sub>4</sub> происходит ФП из тетрагональной фазы в ромбическую с ориентацией главных осей оптической индикатрисы по псевдотетрагональным осям (см. ниже).

Следует обратить внимание, что для образцов из разных кристаллизаций температуры ФП заметно отличаются. В то же время параметры эле-

ментарной ячейки этих образцов совпадают с удовлетворительной точностью. Отжиг не приводит к изменению температуры ФП, как и в случае другого слоистого перовскита  $\text{RbAlF}_4$  [8]. Подобные явления, по-видимому, свойственны фторидам, так как наблюдались ранее при исследовании родственных структур: перовскитов ( $\text{KMnF}_3$ ) [8] и эльпасолитов ( $\text{Rb}_2\text{NaNbO}_6$ ) [9].

На тонких пластинках (001) выполнены измерения двупреломления (рис. 1). При  $T=317$  К  $\Delta n$  возникает и плавно возрастает до  $3.3 \cdot 10^{-4}$  при 100 К. Во всем исследованном интервале температур ( $\sim 200$  К) двупреломление не достигает насыщения.

Измерения теплоемкости выполнены в широкой области температур

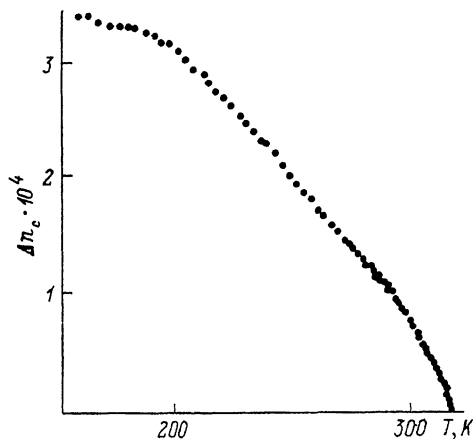


Рис. 1. Температурная зависимость двупреломления  $\Delta n_c$   $\text{CsScF}_4$ .

на адиабатическом (80—300 К) и дифференциально-сканирующем (340—630 К) калориметрах. Обнаружены аномалии теплоемкости (рис. 2) при  $T_1=475$  и  $T_2=317.5$  К, соответствующие двум последовательным ФП  $G_0 \rightarrow G_1 \rightarrow G_2$ . Изменения энтропии, определенные как  $\Delta S_i = \int (\Delta C/T) dT$ , составляют  $\Delta S_1=1.14$  и  $\Delta S_2=1.76$  Дж/моль·К. ФП  $G_0 \rightarrow G_1$  сопровож-

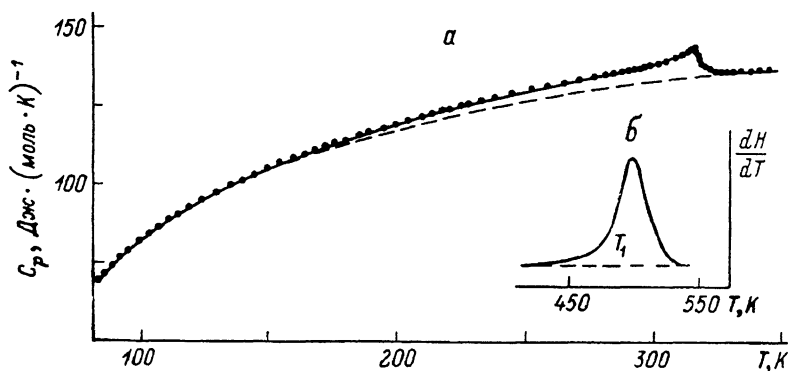


Рис. 2. Теплоемкость  $\text{CsScF}_4$ , измеренная адиабатическим (а) и дифференциально-сканирующим (б) калориметрами.

Штриховая линия — решеточная теплоемкость.

дается скачком энтропии  $\delta S_1=0.91$  Дж/моль·К, составляющим основной вклад в  $\Delta S_1$ . ФП  $G_1 \rightarrow G_2$  второго рода характеризуется небольшим «скачком» теплоемкости при  $T_2$ ,  $\Delta C/C_{\text{пер}} \approx 6\%$  и широким интервалом наличия избыточной теплоемкости,  $\Delta T \approx 170$  К.

Для определения изменения симметрии при  $T_1$  и  $T_2$  проведены рентгеновские исследования порошков и монокристаллических пластинок в широком интервале температур. Индексирование рентгенограммы, полученной при 500 К, показало, что в фазе  $G_0$  кристалл принадлежит к тетрагональной сингонии с параметрами элементарной ячейки:  $a=b=4.025$  (2),  $c=6.822$  (3) Å,  $Z=1$ . Полученные данные и отсутствие погасаний в дифракционной картине позволяют отнести  $\text{CsScF}_4$  к семейству кристаллов  $\text{TlAlF}_4$  с пространственной группой исходной фазы  $G_0$  —  $P4/mmm$  ( $D_{4h}^1$ ).

По порошковым рентгенограммам не удалось установить отличия между фазами  $G_0$  и  $G_1$ , хотя на температурной зависимости параметра  $c$

заметен излом при  $T_1$  (рис. 3). При исследовании монокристалльных пластинок обнаружены слабые сверхструктурные рефлексy типа  $(h/2, k/2, l)$  для нечетных  $h$  и  $k$ . Индексы отражений приводятся в ячейке исходной фазы  $G_0$ . Наличие такой сверхструктуры соответствует изменению симметрии  $D_{3h}^1(v_0) \rightarrow D_{3h}^5(2v_0)$ , которое связано с поворотами типа  $(00\theta)$  октаэдров  $\text{ScF}_6$  вокруг оси  $c$  [1].

Параметры элементарной ячейки в фазе  $G_1$  при 400 К:  $a_1 = 5.662(2) \approx a_0 \sqrt{2}$ ,  $c_1 = 6.814(2) \text{ \AA} \approx c_0$ . При  $T_2$  ячейка претерпевает ромбическое искажение и появляются новые сверхструктурные рефлексy типа  $(h/2, k/2, l)$ , для которых либо  $h$ , либо  $k$  — четные. Анализ погасаний сверхструктурных рефлексов позволяет предположить для фазы  $G_2$  пространственную группу  $D_{3h}^{13}$ , реализация которой

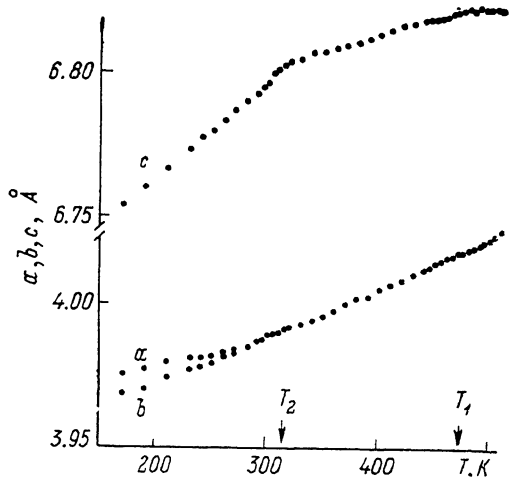


Рис. 3. Температурная зависимость параметров элементарной ячейки.

связана с поворотами октаэдров вокруг осей  $a$  и (или)  $b$  исходной фазы  $G_0$ . При 200 К параметры следующие:  $a = 7.944(3) \approx 2a_0$ ,  $b = 7.956(3) \approx 2a_0$ ,  $c = 6.763(3) \text{ \AA} \approx c_0$ ,  $Z = 4$ .

Интенсивность структурного рефлекса  $(008)$  в фазах  $G_1$  и  $G_2$  изменяется мало и без особенностей в  $T_2$  (рис. 4). В то же время интенсивности всех сверхструктурных рефлексов, возникающих при  $T_2$ , растут быстро и практически линейно ниже  $T \approx (T_2 - 20)$  К (например,  $(3/2\ 0\ 6)$  на рис. 4).

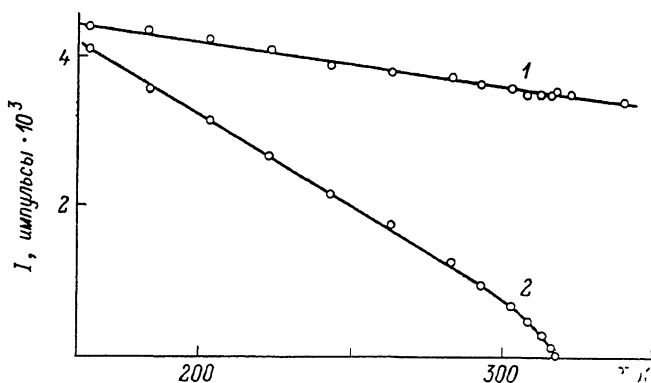


Рис. 4. Интегральные интенсивности структурного  $(008)$  (1) и сверхструктурного  $(3/2\ 0\ 6)$  (2) рефлексов в фазе  $G_2$ .

Такое поведение можно объяснить нарастанием при уменьшении  $T$  смещения атомов Cs вдоль оси  $z$  от положения в фазах  $G_0$  и  $G_1$ . Это смещение разрешено симметрией фазы  $G_2 - Pm\bar{3}n$ . Оценки показывают, что при  $T_2 - 170$  К  $\Delta z$  достигает  $0.1 \text{ \AA}$ .

Наблюдаемая при ФП последовательность искажений в кристалле  $\text{CsScF}_4$   $(000) \rightarrow (00\theta) \rightarrow (\psi_1\psi_2\theta)$  отличается от реализующейся в других соединениях с цезиевым катионом и похожа на чередование поворотов октаэдров в  $\text{RbAlF}_4$  [7]. Особенность фазы  $G_2$   $\text{RbAlF}_4$  состоит в том, что  $\psi_2 = 0$  почти до  $T_2 - 80$  К [3]. Уточнить соотношение между углами поворота октаэдров  $\psi_1$  и  $\psi_2$  в фазе  $G_2$   $\text{CsScF}_4$  на данном этапе не представляется возможным, для этого необходимо определение координат атомов.

Согласно результатам теоретико-группового анализа [7] возможных ФП из группы  $D_{4h}^1$ , повороты типа  $\theta$  и  $\phi$  определяются неприводимыми представлениями, принадлежащими точкам  $M$  и  $X$  зоны Бриллюэна. Прямое подтверждение тому, что в  $RbAlF_4$  реализуются ФП типа смещения, получено путем обнаружения мягких мод  $M_3$  при  $T_1$  и  $X_3^1$  при  $T_2$  в экспериментах по неупругому рассеянию нейтронов [6]. Данные об изменении энтропии при ФП в кристаллах с исходной группой  $D_{4h}^1$  существуют лишь для соединений с молекулярным катионом [10] и для  $TlAlF_4$  [4]. В последнем случае оценен лишь скачок энтропии при  $T_1$   $\delta S_1 \simeq 0.02R$ . Определенные в настоящей работе для  $CsScF_4$   $\Delta S_1 = 0.16R$  и  $\Delta S_2 = 0.21R$  невелики и вполне соответствуют ФП типа смещения. Ранее нами исследован слоистый перовскит  $Rb_2CdCl_4$  со структурой  $K_2MgF_4$ , испытывающий ФП типа смещения из тетрагональной ( $D_{4h}^{17}$ ) в ромбическую фазу с искажениями типа  $(000) \rightarrow (\varphi\varphi 0)$  [11]. Изменение энтропии при этом превращении ( $\Delta S = 0.28R$ ) сопоставимо с  $\Delta S_2$  в  $CsScF_4$ .

Таким образом, кристаллы  $CsScF_4$  испытывает последовательность ФП  $D_{4h}^1 \rightarrow D_{4h}^5 \rightarrow D_{2h}^{13}$ , отличающуюся от последовательности в других соединениях с цезиевым катионом. Благодаря оптической прозрачности кристалла представляется возможным использование рамановской спектроскопии для обнаружения и установления особенностей поведения мягких мод.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] Александров К. С., Безносиков Б. В., Мисюль С. В. Препринт № 333-Ф ИФ СО АН СССР. Красноярск, 1985.
- [2] Aleksandrov K. S., Beznosikov B. V., Misyul S. V. *Ferroelectrics*, 1987, vol. 73, N 1-2, p. 201-220.
- [3] Bulou A., Nouet J. J. *Phys. C: Sol. St. Phys.*, 1982, vol. 15, p. 183-196.
- [4] Bulou A., Nouet J. J. *Phys. C: Sol. St. Phys.*, 1987, vol. 20, p. 2885-2900.
- [5] Hidaka M., Fujii H., Garrard B. J., Wanklyn B. M. *Phys. St. Sol.*, 1984, vol. 86 (a), p. 75-83.
- [6] Bulou A. *These de Doctorat d'Etat. Universite Pierre et Marie Curie, Paris VI*, 1985.
- [7] Александров К. С. *Кристаллография*, 1987, т. 32, № 3, с. 661-672.
- [8] Kleemann W., Schäfer F. J., Nouet J. J. *Phys. C: Sol. St. Phys.*, 1982, vol. 15, p. 197-208.
- [9] Хлюстов В. Г., Флёров И. Н., Симиин А. Т., Сальников А. Н. *ФТТ*, 1972, т. 14, № 1, с. 175-177.
- [10] Горев М. В., Флёров И. Н., Искорнев И. М., Воронов В. Н. *ФТТ*, 1984, т. 26, № 5, с. 1285-1289.
- [11] Fouskova A. *Ferroelectrics*, 1980, vol. 25, N 1/4, p. 451-452.
- [12] Горев М. В., Мельникова С. В., Флёров И. Н. *ФТТ*, 1987, т. 29, № 7, с. 2084-2088.

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

Поступило в Редакцию  
1 июня 1988 г.