

УДК 548.0 : 535.555 : 536.763

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В ДВУХСЛОЙНОМ ПЕРОВСКИТОПОДОБНОМ КРИСТАЛЛЕ $\text{Rb}_3\text{Cd}_2\text{Cl}_7$

*Р. С. Александров, И. Т. Коков, С. В. Мельникова, С. В. Мисюль,
И. Н. Флёров*

С использованием экспериментальных методов на монокристалле и порошках $\text{Rb}_3\text{Cd}_2\text{Cl}_7$ исследованы температурные зависимости двулучепреломления, теплоемкости, параметров кристаллической ячейки и интенсивностей сверхструктурных рентгеновских отражений в интервале температур 80—300 К. Установлена последовательность из двух структурных фазовых переходов с изменением симметрии:

$D_{3h}^{14} \xleftrightarrow{172.1 \text{ К}} D_{3h}^{17} \xleftrightarrow{213.6 \text{ К}} D_{4h}^{17}$. Показано, что полученные данные можно объяснить с позиций искажений структуры кристалла в результате взаимных разворотов октаэдрических ионов CdCl_6 .

В системе $\text{RbCl}/\text{CdCl}_2$ существует ряд соединений, структура которых образована октаэдрическими ионами, связанными вершинами в слое [1, 2]. В подобных системах в зависимости от способа упаковки слоев могут реализоваться каркасная кубическая структура типа перовскита ABX_3 , в которой октаэдры слоев имеют общий атом хлора, и слоистая тетрагональная структура Rb_2CdCl_4 (структурный тип K_2MgF_4), где октаэдры связаны вершинами в одиночные изолированные слои, а связь между слоями осуществляется через атомы Rb. В таких кристаллах фазовые переходы (ФП) типа смещения обусловлены поворотами октаэдров CdCl_6 и подробно описаны в [3, 4].

Проследить за влиянием степени связи слоев октаэдров на физические свойства можно путем изучения соединений, промежуточных между чисто каркасным и однослойным кристаллами. В системе $\text{RbCl}/\text{CdCl}_2$ такими являются $\text{Rb}_3\text{Cd}_2\text{Cl}_7$ и $\text{Rb}_4\text{Cd}_3\text{Cl}_{10}$, у которых в структуре имеются сдвинутые на половину пространственной диагонали двойные и тройные слои октаэдров и два сорта атомов рубидия (рис. 1). Пространственная группа исходной фазы этих кристаллов та же, что и у однослойного Rb_2CdCl_4 — $D_{4h}^{17} = I4/mmm$.

В [3] был выполнен кристаллографический анализ возможных ротационных искажений в слоистых кристаллах типа K_2MgF_4 , в результате которого, в частности, замечена возможность существования в подобных структурах дисторсионной политипии. Соображения о потенциальной неустойчивости слоистых кристаллов к либрационным колебаниям октаэдров могут быть распространены на структуры со связанными слоями.

В настоящей работе излагаются результаты поиска и исследований ФП в двухслойном перовскитоподобном кристалле $\text{Rb}_3\text{Cd}_2\text{Cl}_7$.

1. Экспериментальные результаты

Прозрачный бесцветный кристалл $\text{Rb}_3\text{Cd}_2\text{Cl}_7$, выращенный из расплава 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 оптически одноосный (тетрагональный). С понижением температуры при $T_1 = 213.6$ К оптическая изотропность в срезе $(001)_0$ нарушается и появляются двойники в виде полос вдоль направлений $[100]_0$ и $[010]_0$ с погасаниями по $[110]_0$. Картина двойниковая напоминает наблюдающуюся ранее в однослойном Rb_2CdCl_4 [5]. При дальнейшем охлаждении оптическая анизотропия в срезе $(001)_0$ исчезает при $T_2 = 172.1$ К. Кристалл вновь становится оптически одноосным и остается таким вплоть до 77 К.

Исходя из вида двойниковой картины и отсутствия второй оптической гармоники во всех фазах, можно предположить следующую последовательность фаз в $\text{Rb}_3\text{Cd}_2\text{Cl}_7$: тетрагональная ($G_0 - 4/mmm$) $\xleftrightarrow{T_1}$ ромбическая ($G_1 - mmm$) $\xleftrightarrow{T_2}$ тетрагональная ($G_2 - 4/mmm$). При этом оси ячейки ромбической фазы G_1 , лежащие в плоскости $(001)_0$, выйдут вдоль диагоналей грани тетрагональной ячейки исходной фазы G_0 . Следует отметить, что картины двойников, появляющихся в ромбической фазе

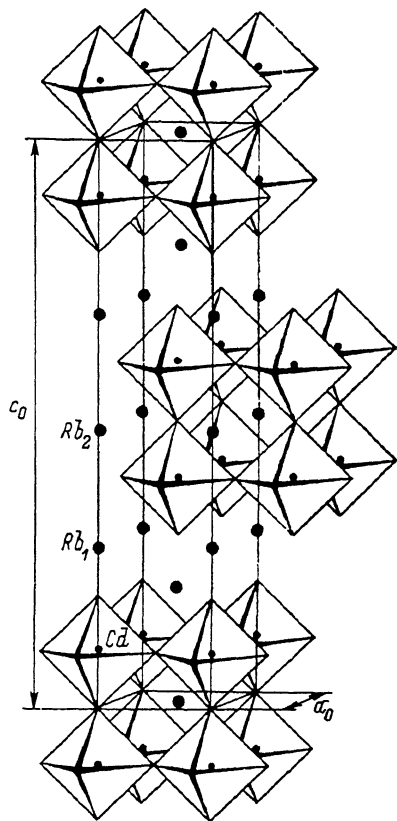


Рис. 1. Структура $\text{Rb}_3\text{Cd}_2\text{Cl}_7$ в исходной фазе $G_0 - D_{4h}^{17}$. Выделены октаэдры CdCl_6 .

при охлаждении из фазы G_0 и при нагревании из фазы G_2 , различаются, хотя геометрия границ и положение погасаний остаются прежними.

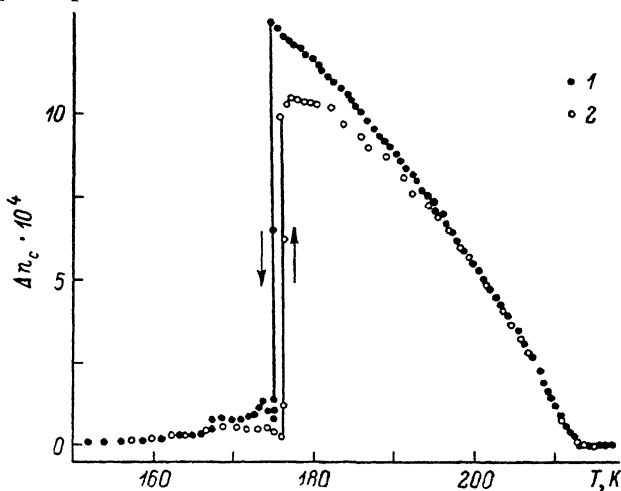


Рис. 2. Температурное поведение двулучепреломления Δn_c в срезе $(001)_0$. 1 — режим охлаждения, 2 — режим нагревания.

При многократных повторениях циклов охлаждения—нагревания указанное различие сохраняется и заключается в следующем. В процессе охлаждения при переходе $G_0 \rightarrow R_1$ двойниковые полосы имеют ширину ~ 100 мкм, тогда как в режиме нагрева при ФП $G_2 \rightarrow G_1$ они значительно

уже ~ 1 мкм. Возможно, этот факт указывает на то, что симметрии фаз G_0 и G_2 $\text{Rb}_3\text{Cd}_2\text{Cl}_7$ различны. Тогда при переходе $G_2 \rightarrow G_1$ существует дополнительный тип двойников по сравнению с ФП $G_0 \rightarrow G_1$.

Проведены измерения двупреломления в пластинках $(001)_0$ методом компенсатора Сенармана с точностью $\sim 10^{-7}$. При T_1 двупреломление Δn_c плавно появляется и непрерывно возрастает вплоть до T_2 , где резко падает почти до нуля (рис. 2). В фазе G_2 наблюдается «хвост» двупреломления, в значительной степени зависящий от качества образца. ФП $G_1 \rightarrow G_2$ первого рода, так как сопровождается температурным гистерезисом около 1 К. Наблюдаемый вид температурной зависимости $\Delta n_c(T)$ не является неожиданным. Подобное поведение $\Delta n_c(T)$ проявляется в других слоистых кристаллах, например в однослойных: $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{MnCl}_4$ и $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{FeCl}_4$ [6].

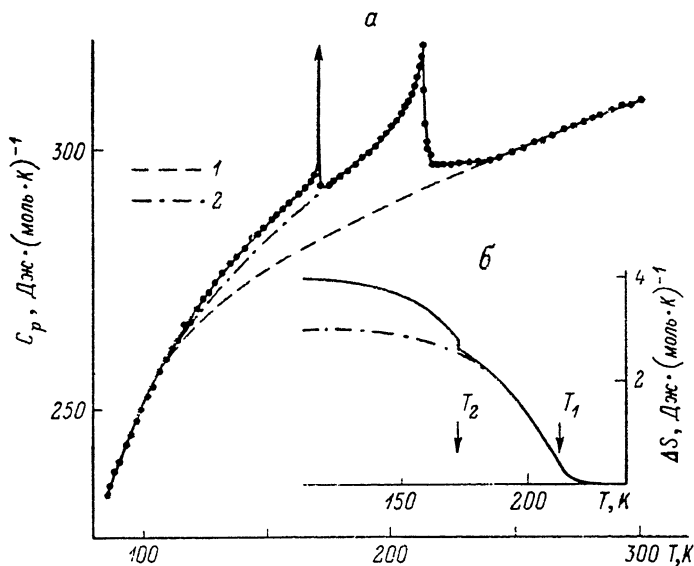


Рис. 3. Температурные зависимости теплоемкости C_p (а), избыточной энтропии (б).

1 — решеточная теплоемкость, 2 — C_p и ΔS в фазе G_2 .

Измерения теплоемкости выполнены методом адиабатического калориметра на образце массой 1.995 г (рис. 3, а). При температурах T_1 и T_2 , установленных в оптических экспериментах, на кривой $C_p(T)$ найдены аномалии, соответствующие ФП. Характер поведения теплоемкости при T_1 свидетельствует в пользу ФП второго рода. В процессе исследования окрестностей T_2 методом квазистатических термограмм найдены скачок энтальпии $\Delta H = 25.7$ Дж/моль и гистерезис температуры ФП $\delta T_2 = 0.44$ К.

Выделение регулярной части теплоемкости выполнено интерполяцией значений $C_p(T)$ из областей, удаленных от T_1 и T_2 . Избыточная теплоемкость C_p присутствует не только в интервале $T_2 - T_1$, но и в областях температур выше T_1 (до 240 К) и ниже T_2 ($\Delta T \sim 60$ К).

Полное изменение избыточной энтропии, связанное с ФП и определенное интегрированием функции $\Delta C_p/T(T)$, составляет 3.97 Дж/моль·К. Температурная зависимость $\Delta S(T)$ представлена на рис. 3, б.

Рентгеновские исследования проведены на дифрактометре ДРОН-2.0 с установленной на гониометре низкотемпературной приставкой УРНТ-180 (CuK_α -излучение, графитовый монокроматор). В качестве образцов использовались монокристалльные пластинки с плоскостями, перпендикулярными направлениям $[100]_0$ и $[001]_0$, а также порошки, полученные из монокристаллов $\text{Rb}_3\text{Cd}_2\text{Cl}_7$.

Рентгенограммы порошков и рефлексy от монокристалльных пластинок однозначно указывали на принадлежность кристалла при температурах выше T_1 к пространственной группе $D_{4h}^{17} - I4/mmm$. Параметры элемен-

Таблица 1
Основные характеристики трех фаз $Rb_3Cd_2Cl_7$

| | G_2 | G_1 | G_0 |
|-------------------------|--------------------------|----------------------|------------------------|
| T_i , ФП, К | | 172.1 | 213.6 |
| δT_i , ФП, К | | 0.44 | — |
| $\Delta S/R$ | | 0.12 | 0.36 |
| $\delta S/R$ | | 0.02 | — |
| Род ФП | | 1 | 2 |
| Пространственная группа | $D_{4h}^{17} - P4_2/mnm$ | $D_{2h}^{17} - Bbmm$ | $D_{4h}^{17} - I4/mmm$ |
| Z | 4 | 4 | 2 |
| T_3 , К | 150 | 190 | 293 |
| Параметры ячейки: | | | |
| a_i , Å | $a_0 + b_0$ 7.339 | $a_0 + b_0$ 7.341 | a_0 5.197 |
| b_i , Å | $a_0 - b_0$ 7.339 | $a_0 - b_0$ 7.341 | b_0 5.197 |
| c_i , Å | c_0 25.157 | c_0 25.235 | c_0 26.366 |
| V , Å ³ | 1408.77 | 1423.90 | 712.18 |

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

тарной ячейки при комнатной температуре приведены в табл. 1. С понижением температуры вплоть до температуры кипения жидкого азота не обнаружено заметного расщепления или уширения рефлексов на дифракто-

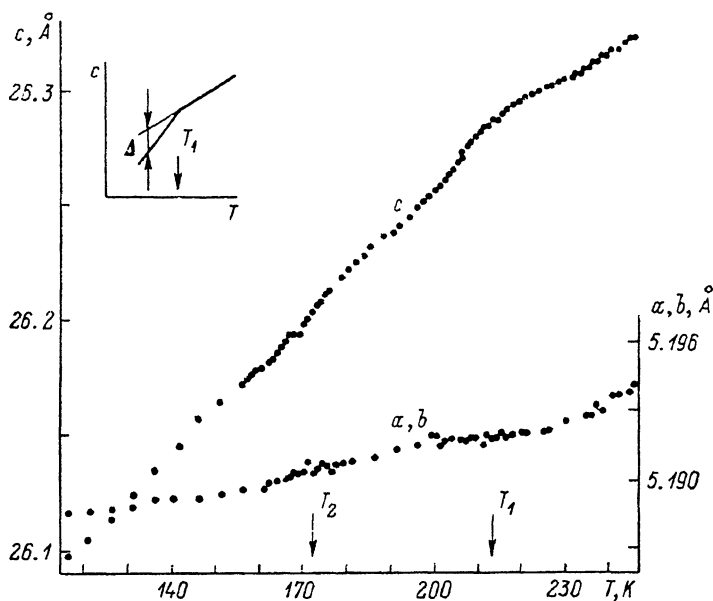


Рис. 4. Температурное поведение параметров кристаллической ячейки вдоль осей a_0 и c_0 .

Направление осей согласно рис. 1. На вставке — схема к расчету угла поворота октаэдров $CdCl_4$.

граммах порошков. То же наблюдалось при сканировании рефлексов от монокристаллических пластинок. Этот факт затруднял установление симметрии искаженных фаз и говорил о малости искажений структуры кристалла $Rb_3Cd_2Cl_7$ при ФП, что, естественно, отразилось и на температурном поведении параметров кристаллической ячейки (рис. 4).

Температурные зависимости параметров ячейки $a(T)$ и $c(T)$ (рис. 4) определялись по положению рефлексов $(0030)_0$ и $(600)_0$ на монокристаллических пластинах. Они дали возможность выявить только один переход при температуре T_1 , где лишь кривая $c(T)$ имеет заметный излом.

При понижении температуры ниже T_1 появляются сверхструктурные отражения: $(h+1/2, k+1/2, 0)$ и $(h+1/2, h+1/2, l)$, где $l=2n+1$. Интенсивность этих рефлексов нарастает по мере удаления от точки перехода (рис. 5). При дальнейшем понижении температуры в районе T_2 к существующим уже в G_1 сверхструктурным отражениям добавляются еще (hko) , (hol) и (hoo) , где h, k, l — любые целые числа. Появление приведенных сверхструктурных рефлексов наглядно свидетельствует о наличии двух ФП и указывает на изменение трансляционной симметрии в фазах G_1 и G_2 . Параметры кристаллических ячеек фаз G_i , уточненные методом МНК по всем рефлексам на дифрактограммах, представлены в табл. 1.

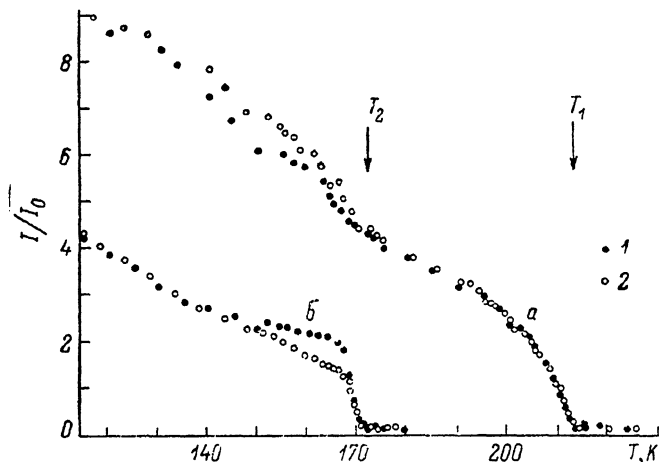


Рис. 5. Температурная зависимость интегральных интенсивностей сверхструктурных рефлексов $(3/2, 3/2, 23)$ (а) и $(1, 0, 22)$ (б).

Индексы рефлексов — согласно параметрам ячейки исходной фазы G_0 . 1 — режим охлаждения, 2 — режим нагревания.

Погасания основных и сверхструктурных рефлексов в искаженных фазах привели к нескольким вариантам пространственных групп. Среди них мы выбрали только те, которые удовлетворяли следующим условиям: 1) все фазы центросимметричны (на это указывает отсутствие второй оптической гармоники в G_i), 2) фаза G_1 — ромбическая, а G_2 — тетрагональная (вытекает из поляризационно-оптических исследований, приведенных выше). С учетом этих условий из всех вариантов остается один — для $G_1 - D_{2h}^{17} = Bbmm$ и $G_2 - D_{4h}^{14} = P4_2/mnm$ с выбором осей, как в табл. 1.

2. Обсуждение

Обратимся теперь к анализу экспериментальных результатов и представим на их основе картину ФП кристалла $Rb_3Cd_2Cl_7$.

Из температурных зависимостей $\Delta n_c(T)$, $\Delta S(T)$ и $I/I_0(T)$ (рис. 2; 3, б; 5) видно, что в фазе G_1 при приближении к T_2 двупреломление, энтропия и интенсивность сверхструктурных рефлексов не достигают насыщения. Так как $\Delta S \sim \Delta n \sim I/I_0 \sim \eta^2$, значит, параметр порядка (ПП) η ФП $G_0 \rightarrow G_1$ продолжает изменяться и в фазе G_2 . Поэтому для разделения избыточной энтропии на вклады, связанные с ФП $G_0 \rightarrow G_1$ и $G_1 \rightarrow G_2$, кривая $\Delta S_1(T)$ экстраполирована в фазу G_2 (рис. 3, б). Такой подход дает следующие величины: $\Delta S_1 = 3.0$ и $\Delta S = 0.97$ Дж/(моль·К) или $0.36R$ и $0.12R$ соответственно. Таким образом, в кристалле со связанными попарно октаэдрическими слоями $Rb_3Cd_2Cl_7$ изменение энтропии при ФП между тетрагональной и ромбической фазами оказывается больше, чем в однослойном Rb_2CdCl_4 , где $\Delta S = 0.28R$ [5]. В то же время полученные величины ΔS_1 и ΔS_2 для $Rb_3Cd_2Cl_7$, как и для Rb_2CdCl_4 , свидетельствуют в пользу ФП типа смещения.

Основу для дальнейшего анализа дает теоретико-групповое описание возможных изменений симметрий в кристаллах с пространственной группой D_{4h}^{17} [3]. Из сопоставления изменений объема ячейки и симметрии искаженных фаз, полученных в настоящей работе, с результатами из [3] можно утверждать, что цепочка ФП в $\text{Rb}_3\text{Cd}_2\text{Cl}_7$ описывается двухкомпонентным НП, преобразующимся по неприводимому представлению (НП) $\tau_4 - X_3^-$ двухлучевой звезды $K13$ точки X зоны Бриллюэна (обозначения для НП из таблиц [7, 8]). В табл. 2 приведены матрицы НП $\tau_4 - X_3^-$.

Будем считать, что в кристалле $\text{Rb}_3\text{Cd}_2\text{Cl}_7$ ФП типа смещения, тогда для построения моделей структур фаз G_1 и G_2 достаточно проанализировать колебательное представле-

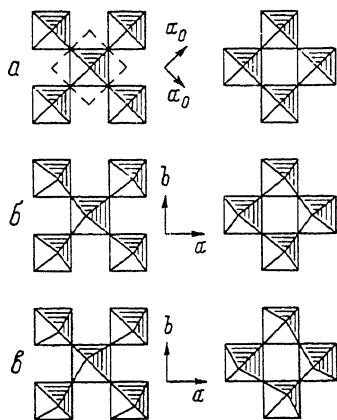


Рис. 6. Модели структур всех фаз кристалла $\text{Rb}_3\text{Cd}_2\text{Cl}_7$ (проекция на плоскость $(001)_0$; пары слоев из связанных октаэдров CdCl_6 , сдвинутые относительно друг друга на половину пространственной диагонали ячейки, изображены порознь). a — исходная фаза G_0 , пр. гр. D_{4h}^{17} , искажения в слоях (000) (000) ; $б$ — фаза G_1 , пр. гр. D_{3h}^{15} , искажения в слоях $(\Phi 00)$ $(\Phi 00)$; $в$ — фаза G_2 , пр. гр. D_{4h}^{17} , искажения в слоях $(\Phi 00)$ $(0\Phi 0)$.

ние [9], по которому преобразуются смещения атомов структуры. В настоящей работе мы не ставили перед собой задачи полного анализа колебательного представления структуры двухслойного перовскитоподобного кристалла. Такой анализ будет проведен в последующих работах. Здесь мы приведем только необходимые для дальнейшего результаты.

По НП τ_4 звезды вектора k_{13} преобразуются смещения ионов Cl , которые в совокупности можно представить как повороты Ф-типа октаэдров (терминология для поворотов согласно [3]) вокруг осей a_0 и b_0 исходной фазы. Повороты Ф-типа характеризуются чередующимися знаками углов поворота соседних октаэдров вдоль колонок, лежащих в плоскости слоев. На рис. 6 изображены по отдельности две пары октаэдрических слоев в не-

Таблица 2

Неприводимое представление $\tau_4(k_{13}) - X_3^-$ группы D_{4h}^{17}

| a_1 | a_2 | a_3 | $(h2/0)$ | $(h14/0)$ | $(h25/0)$ |
|---|---|---|--|---|--|
| $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ |

Примечание. Матрицы НП τ_4 указаны только для генераторов группы D_{4h}^{17} в обозначениях [7].

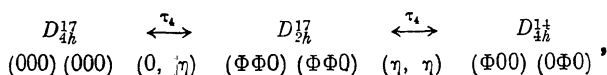
искаженной тетрагональной G_0 (a), ромбической G_1 ($б$) и низкотемпературной тетрагональной G_2 ($в$) фазах. В G_0 повороты отсутствуют. В G_1 октаэдры поворачиваются вокруг a_0 и b_0 в каждой паре слоев. Символ искажения в соответствии с [3] является $(\Phi 00)$ $(\Phi 00)$. Для G_2 такой символ $(\Phi 00)$ $(0\Phi 0)$, т. е. в одной паре слоев октаэдры поворачиваются вокруг a_0 , а в другой — вокруг b_0 (рис. 6, в). Точно та же ситуация имеет место в последовательности $G_0 \rightarrow G_1 \rightarrow G_2$ в кристаллах типа K_2MgF_4 , содержащих ионы метиламмония на месте катионов K [3]. Сведения о пространственных группах, размерах и ориентации ячеек Бравэ $\text{Rb}_3\text{Cd}_2\text{Cl}_7$ собраны в табл. 1. Видно, что в G_1 и G_2 эти ячейки имеют одинаковый объем, в два раза больший, чем объем ячейки Бравэ фазы G_0 . Однако примитивные ячейки в G_0 , G_1 и G_2 содержат соответственно 1, 2 и 4 формульных единицы.

Таким образом, мы полагаем, что, как и в кристаллах типа K_2MgF_4 с одиночными октаэдрическими слоями в $Rb_3Cd_2Cl_7$ основные смещения атомов в G_1 и G_2 определяются Φ -поворотами октаэдров в слоях.

В то же время на рис. 5 обращает на себя внимание практически линейный подъем интенсивностей сверхструктурных рефлексов с понижением температуры. Анализ колебательного представления показал, что вместе с либрациями октаэдров в соответствующем нормальном колебании присутствует смещение ионов Rb_1 (рис. 1) вдоль оси c_0 .

В пользу преимущественно ротационных искажений структуры $Rb_3Cd_2Cl_7$ говорит также температурное поведение параметров ячейки (рис. 4). При указанных выше искажениях наиболее температурно-зависимым должен быть параметр ячейки вдоль оси c_0 . Если считать, что все изменение температурного хода кривой $c(T)$ на рис. 4 при T_1 связано с поворотами недеформирующихся в процессах ФП октаэдров $CdCl_6$, то довольно просто связать угол поворота Φ октаэдра вокруг, например, оси a_0 с параметрами $a(T)$ и $c(T)$. Наиболее простое выражение для $\Phi(T)$ в фазе $G_2 - D_{4h}^{1+}$: $\cos \Phi = 1 - \Delta(T)/4a(T)$. Смысл $\Delta(T)$ понятен из вставки на рис. 4. Оценки показывают, что для $T = 160$ К $\Phi = 4^\circ$.

Суммируя сказанное выше, цепочку ФП в $Rb_3Cd_2Cl_7$ запишем



где η — компонента двухкомпонентного ПП из [3].

Из вида матриц НП $\tau_4(k_{13})$ (табл. 2) следует, что термодинамические потенциалы, описывающие ФП в $Rb_3Cd_2Cl_7$ и целом ряде слоистых однослойных соединений со структурой типа K_2MgF_4 , в том числе Rb_2CdCl_4 , имеют один и тот же вид, записанный в наиболее общей форме в работе [3].

Из вышесказанного вытекает, что ФП при T_1 может быть переходом второго рода, а при T_2 только первого рода. Температурные зависимости дупреломления и теплоемкости свидетельствуют в пользу такого характера ФП.

Анализ структуры кристалла в G_1 и G_2 позволит более полно судить о природе ФП и картине возникающих искажений в $Rb_3Cd_2Cl_7$.

В заключение заметим, что поиск и обнаружение структурных ФП в $Rb_3Cd_2Cl_7$ является естественным продолжением работ авторов по слоистым перовскитоподобным кристаллам [3, 5, 10]. В кристалле $Rb_3Cd_2Cl_7$ впервые в соединении с атомарным A^{+1} -катионом воспроизвелась последовательность ФП с возвратным повышением симметрии при понижении T от ромбической G_1 к тетрагональной G_2 . Подобное изменение симметрии в соединениях $(C_nH_{2n+1}NH_3)_2BX_4$ объяснялось особенностями упорядочения водородных связей $N-H \dots X$ алкиламмонийных ионов [11, 12]. Ясно, что в исследованном кристалле механизм ФП иной и упомянутое изменение симметрии является следствием особенностей структуры G_0 и трансформационных свойств параметра порядка.

Авторы признательны И. С. Кабанову за проведение эксперимента по второй оптической гармонике.

Л и т е р а т у р а

- [1] Александров К. С., Анистратов А. Т., Безносиков Б. В., Федосеева Н. В. Фазовые переходы в кристаллах галоидных соединений $2BX_3$. Новосибирск: Наука, 1981. 264 с.
- [2] Seifert H. J., Koknat F. W. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 1968, vol. 357, p. 314—324.
- [3] Александров К. С., Безносиков Б. В., Мисюль С. В. Препринт № 381Ф. Красноярск, ИФ СО АН СССР, 1986. 51 с.; Александров К. С. Кристаллография, 1987, т. 32, № 4, с. 937—950; Александров К. С., Безносиков Б. В., Мисюль С. В. Phys. St. Sol. (a), 1987, vol. 104, p. 529—543.
- [4] Hatch D. M., Stokes H. T. Phys. Rev. B, 1987, vol. 35, N 16, p. 8509—8519.
- [5] Aleksandrov K. S., Emelyanova L. S., Misyul S. V. et al. Jap. Appl. Phys., 1985, vol. 24, Suppl. 24—2, p. 699—701.
- [6] Knorr K., Jahn I. R., Heger G. Sol. St. Commun., 1974, vol. 15, N 2, p. 231—238.

- [7] *Ковалева О. В.* Неприводимые представления пространственных групп. Киев, 1961. 153 с.
- [8] *Miller S. C., Love W. F.* Tables of Irreducible Representations of Space Groups and Co-Representations of Magnetic Space Groups. Colorado: Pruett Press, 1967. 201 p.
- [9] *Исюмов Ю. А., Сыромятников В. Н.* Фазовые переходы и симметрия кристаллов. М.: Наука, 1984. 248 с.
- [10] *Kruglik A. I., Vasilyev A. D., Aleksandrov K. S.* Phase Transitions B, 1988, vol. 11, N 10.
- [11] *Blinc R., Zeks B., Kind R.* Phys. Rev. B, 1978, vol. 17, p. 3409—3420.
- [12] *Блат Д. Х., Зиненко В. И.* ФТТ, 1979, т. 21, № 4, с. 1009—1019.

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

Поступило в Редакцию
11 июля 1988 г.