

Фазовый переход в слоистом перовските CsScF₄, индуцированный гидростатическим давлением

© К.С. Александров, А.Н. Втюрин, С.В. Горяйнов*, И.В. Шмыголь

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

* Объединенный институт геологии, геофизики и минералогии Сибирского отделения Российской академии наук, 630090 Новосибирск, Россия

E-mail: dir@post.krascience.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 21 декабря 1998 г.)

Методами поляризационной микроскопии и комбинационного рассеяния света обнаружен новый фазовый переход в слоистом перовскитоподобном кристалле CsScF₄ при гидростатическом давлении около 6 ГПа. Предполагаемая пространственная группа фазы высокого давления C_{2h}^2 , $Z = 4$.

Слоистые перовскитоподобные кристаллы являются традиционным модельным объектом исследования механизмов фазовых переходов; в то же время с ними связаны многочисленные практические приложения (см., например, [1,2]). Кристалл CsScF₄ является типичным представителем этого семейства. Согласно данным рентгеноструктурных исследований и измерений макроскопических характеристик [3], структура его высокотемпературной фазы (пространственная группа D_{4h}^1 , $Z = 1$; см. рис. 1) образована квадратными слоями связанных между собой октаэдров ScF₆, разделенных ионами Cs⁺. При охлаждении ниже 475 К происходит переход типа смещения первого рода, близкого ко второму, в фазу D_{4h}^5 с удвоением элементарной ячейки, и при дальнейшем охлаждении ниже 317 К — в ромбическую фазу D_{2h}^{13} , $Z = 4$ [3,4]. Данная последовательность фазовых переходов необычна для цезийсодержащих перовскитов [1,2] и аналогична наблюдаемой в кристалле RbAlF₄ [5,6].

В кристалле KAlF₄, изоморфном кристаллу RbAlF₄, при 260 К, а также при комнатной температуре и гидростатическом давлении около 0.25 ГПа наблюдался также переход в фазу C_{2h}^2 , $Z = 4$ [7], однако поиски аналогичного перехода в RbAlF₄, а также в широком интервале температур в CsScF₄ [3,4] не привели к положительным результатам. В связи с этим было предпринято настоящее исследование влияния на CsScF₄ высоких гидростатических давлений.

Образцы CsScF₄ в условиях высокого (до 10 ГПа) гидростатического давления исследовались на установке с алмазными наковальнями, аналогичной [7,8], при комнатной температуре. Использовались образцы той же кристаллизации, что и в [1,4]; диаметр камеры с образцом составлял 0.25 мм, высота — 0.1 мм. Ввиду выраженной слоистой структуры кристалла образцы в камере ориентируются таким образом, что наблюдение производится вдоль оси четвертого порядка тетрагональных фаз кристалла (ось Z на рис. 1). Давление с точностью 0.05 ГПа определялось по сдвигу полосы люминесценции рубина [8,9], микросталл которого помещался рядом с образцом. В качестве передающей давление среды использовались смесь этилового

и метилового спиртов или глицерин. Спектры рамановского рассеяния возбуждались излучением (514 nm, 0.5 W) лазера Ar⁺ и регистрировались многоканальным спектрометром OMARS 89 (Dilor). В связи с малыми размерами образцов и сильным диффузным рассеянием на его доменной структуре регистрировалась высокочастотная (300–600 см⁻¹) часть спектра, где проявляются валентные колебания связи Sc–F аксиальных атомов фтора (F3–Sc–F4 на рис. 1); по характерному низкочастотному сдвигу аналогичной линии колебания Al–F диагностировался фазовый переход в KAlF₄ [7]. Одновременно производилось наблюдение доменной структуры образца с помощью поляризационного микроскопа.

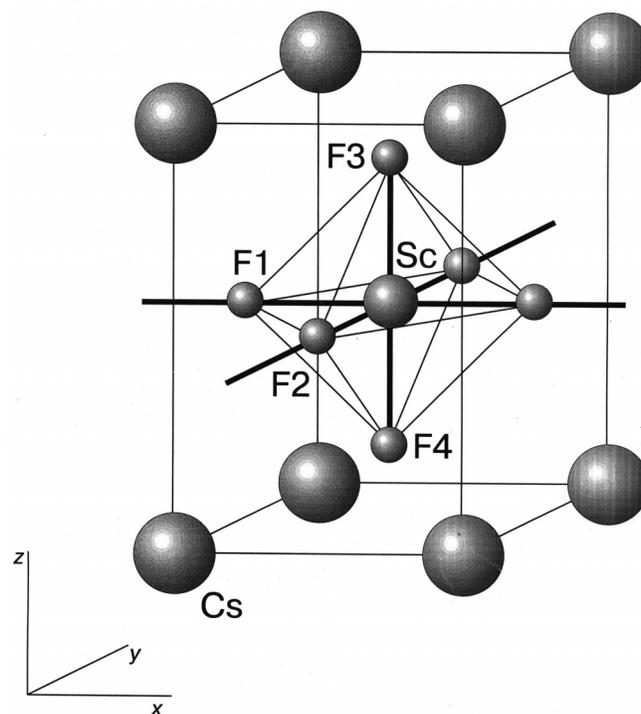


Рис. 1. Структура элементарной ячейки высокотемпературной фазы CsScF₄.

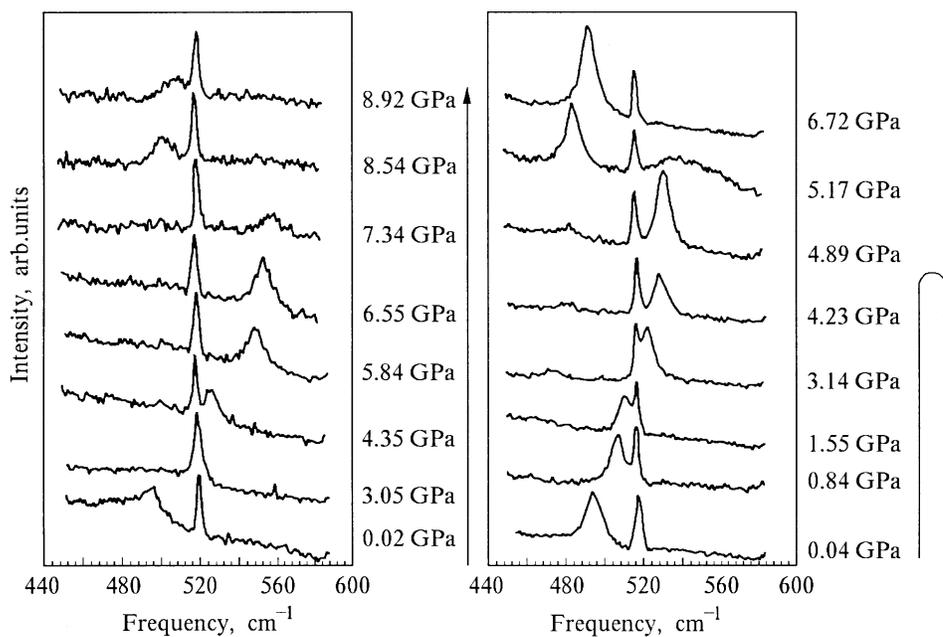


Рис. 2. Изменения спектров рамановского рассеяния под давлением. Узкая линия 520 cm^{-1} в центре — реперная линия газового разряда. Стрелки справа показывают направление изменения давления при подходе к экспериментальным точкам.

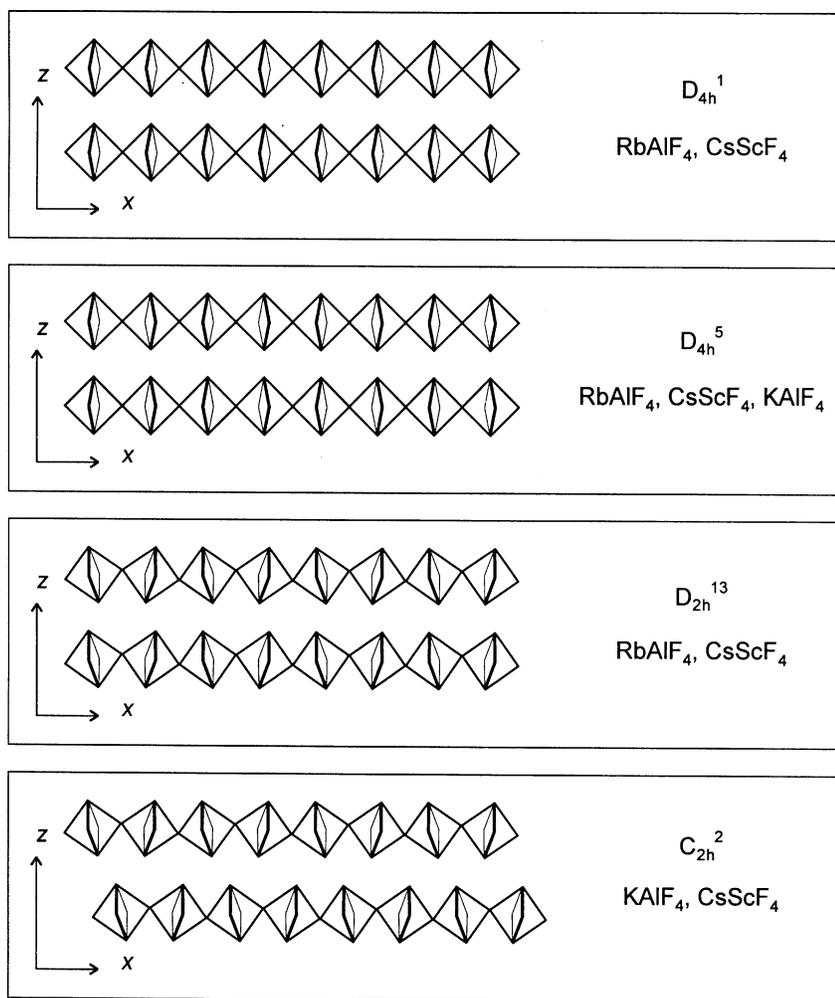


Рис. 3. Схема упаковки октаэдров ScF_6 в различных фазах CsScF_4 и изоморфных кристаллов.

Было выполнено две серии экспериментов: в одном случае давление монотонно повышалось с остановками для снятия спектров; во втором — перед снятием спектра производилось понижение давления на 0.5–1 GPa для оценки величины возможных гистерезисных эффектов.

При нормальном давлении кристалл находится в ромбической фазе D_{2h}^{13} . В указанной области спектра наблюдается одна интенсивная линия 495 см^{-1} ; в микроскоп видна слабо выраженная неокрашенная система 90-градусных доменов. При повышении давления система доменов становится более контрастной (что соответствует удалению от точки $D_{4h}^5 \rightarrow D_{2h}^{13}$ перехода), частота наблюдаемой линии линейно растет ($7.8\text{ см}^{-1}/\text{GPa}$).

В области выше 6 GPa наблюдается резкое изменение картины. Скачком возникает новая доменная структура: ориентация доменных стенок в ней сохраняется прежней, но новая структура имеет яркую интерференционную окраску, а домены — большой размер. При дальнейшем повышении давления цвета интерференции непрерывно изменяются. В спектре при этом происходит резкое уширение и уменьшение интенсивности наблюдаемой линии (рис. 2); в серии экспериментов с непрерывным повышением давления это происходит при 6.6 GPa, ширина контура при этом увеличивается в 4–5 раз, до $40\text{--}50\text{ см}^{-1}$, и выше 8.5 GPa он уже не наблюдается. В экспериментах с частичным понижением давления аналогичный скачок происходит при 5.6 GPa, и этот контур полностью исчезает при 7.5 GPa. Положение максимума этого широкого контура в обоих случаях с давлением изменяется очень слабо, $1.8\text{ см}^{-1}/\text{GPa}$. Одновременно в спектре сразу после перехода появляется новая интенсивная линия более низкой частоты, 490 см^{-1} , которая при дальнейшем повышении давления линейно сдвигается вверх ($7.5\text{ см}^{-1}/\text{GPa}$).

Обнаруженный переход имеет выраженный гистерезис, 1–1.5 GPa, ясно видимый на рис. 2, и является обратимым. Возникновение интерференционной окраски доменов и ее непрерывное изменение указывает на низкую (не выше моноклинной) симметрию образовавшейся фазы, которая допускает изменение ориентации оптической индикатрисы. Сдвиг частоты валентного колебания Sc–F в низкочастотную область коррелирует с предполагаемой структурой фазы C_{2h}^2 , в которой сдвиг перовскитоподобных слоев приводит к увеличению расстояний между атомами фтора соседних слоев и уменьшению соответствующей силовой постоянной (рис. 3). Аналогичный низкочастотный сдвиг наблюдался при переходе в эту фазу в спектре кристалла KAlF₄ [7]. Столь сильное искажение структуры при переходе должно приводить к образованию ярко выраженных доменных стенок и большого числа дефектов, чем может объясняться затягивание высокочастотной линии спектра выше точки перехода.

Таким образом, проведенное исследование позволило впервые наблюдать переход в новую низкосимметричную фазу CsScF₄, индуцированный гидростатическим давлени-

ем в области 6 GPa. Переход первого рода сопровождается гистерезисом 1–1.5 GPa. Все обнаруженные экспериментальные факты согласуются с тем, что обнаруженная фаза изоморфна фазе высокого давления KAlF₄ с пространственной группой C_{2h}^2 , $Z = 4$.

Авторы благодарны А.П. Шебанину за содействие в проведении экспериментальных измерений.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 96-15-96700), а также частично в рамках гранта INTAS–РФФИ N IR-97-0177.

Список литературы

- [1] К.С. Александров, А.Т. Анистратов, Б.В. Безносиков, Н.В. Федосеева. Фазовые переходы в кристаллах АВХ₃. Наука, Новосибирск (1981).
- [2] К.С. Александров, Б.В. Безносиков. Перовскитоподобные кристаллы. Наука, Новосибирск (1997).
- [3] К.С. Александров, В.Н. Воронов, А.И. Крутлик, С.В. Мельникова, И.Н. Флеров. ФТТ **30**, 3325 (1988).
- [4] А.Н. Втюрин, А.С. Крылов, И.В. Шмыголь, А.П. Шебанин. ФТТ **39**, 717 (1997).
- [5] К.С. Александров. Кристаллография **32**, 661 (1987).
- [6] A. Bulou, M. Rousseau, J. Nouett, B.J. Hennion. J. Phys. C: Condensed Matter **1**, 4553 (1989).
- [7] Q. Wang, G. Ripault, A. Bulou. Phase Transitions **53**, 1 (1995).
- [8] S.V. Goryainov, I.A. Belitsky. Phys. Chem. Minerals **22**, 443 (1995).
- [9] R.G. Munro, G.J. Piermarini, S. Block, W.B. Holzapfel. J. Appl. Phys. **57**, 165 (1985).