

УДК 535.343

© 1992

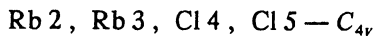
ДИНАМИКА РЕШЕТКИ ТЕТРАГОНАЛЬНОЙ ФАЗЫ Rb_2CdCl_4

А. Д. Шефер, И. В. Шаниро, А. Н. Втюрин

На основе экспериментальных измерений спектров комбинационного рассеяния проведен анализ устойчивости и динамики решетки тетрагональной фазы кристалла Rb_2CdCl_4 . Обнаружены сильная анизотропия колебаний решетки, наличие слабо устойчивого колебания (мягкой моды) на границе зоны Бриллюэна, отвечающего за фазовый переход в низкотемпературную орторомбическую фазу. Определен вклад различных структурных единиц в данное колебание решетки.

Слоистые перовскитоподобные кристаллы давно привлекают внимание исследователей. Благодаря разнообразию наблюдаемых в них фазовых переходов они представляют большой интерес для фундаментальных исследований. В то же время широкие возможности замещения структурных единиц предоставляют большие перспективы для поиска в этом семействе новых сред для разнообразных практических приложений. Кристаллы A_2BX_4 , принадлежащие к этому семейству, обладают достаточно простой структурой для того, чтобы служить модельными объектами для проведения подобных исследований, однако их изучение еще далеко не завершено. В частности, даже для одного из простейших представителей этого семейства Rb_2CdCl_4 до сих пор не определена точно пространственная группа низкотемпературной фазы; не установлено, какие именно структурные единицы играют определяющую роль в фазовом переходе; не установлен механизм возникновения неустойчивости решетки [1,2]. Для решения таких задач эффективно применяются методы колебательной спектроскопии и динамики решетки, и поэтому в данной работе сделана попытка использовать эти методы для исследования данного кристалла.

Структура тетрагональной фазы Rb_2CdCl_4 , по данным [1], показана на рис. 1. Она описывается пространственной группой $I4/mmm$ ($Z = 2$). Примитивная ячейка содержит два типа структурно-неэквивалентных атомов хлора: аксиальные (Cl_4, Cl_5) и плоскостные (Cl_6, Cl_7). Симметрия положений атомов



Атомы хлора образуют почти идеальные октаэдры, внутри которых находятся атомы кадмия. Фазовый переход в орторомбическую фазу может быть связан как с разворотом этих октаэдров, так и со смещением атомов рубидия от равновесных положений.

Колебательное представление разлагается на неприводимые следующим образом:

$$\Gamma = 2A_{1g} + 2E_g + 4A_{2u} + B_{2u} + 5E_u, \quad (2)$$

представление оптических колебаний

$$\Gamma_{\text{опт}} = 2A_{1g} + 2E_g + 3A_{2u} + B_{2u} + 4E_u, \quad (3)$$

и акустических

$$\Gamma_{\text{ак}} = A_{2u} + E_u. \quad (4)$$

В спектре комбинационного рассеяния (КР) активны колебания типов A_{1g} (компоненты xx , yy , zz тензора КР) и E_g (компоненты xz , yz). Колебания, активные в компоненте xu , в данной структуре отсутствуют. Для вырожденных полярных колебаний типа E_u возможно $LO-TO$ расщепление. Координаты симметрии для колебаний атомов в центре зоны Бриллюэна (точка Γ , волновой вектор колебания $q = 0$) имеют вид:

Для Rb2, Rb3

$$A_{1g}(z2 - z3) + E_g(x2 - x3 + y2 - y3) + A_{2u}(z2 + z3) + E_u(x2 + x3 + y2 + y3), \quad (5)$$

Для Cl4, Cl5

$$A_{1g}(z4 - z5) + E_g(x4 - x5 + y4 - y5) + A_{2u}(z4 + z5) + E_u(x4 + x5 + y4 + y5), \quad (6)$$

для Cd

$$A_{2u}(z1) + E_u(x1 + y1), \quad (7)$$

для Cl6, Cl7

$$A_{2u}(z6 + z7) + B_{2u}(z6 - z7) + 2E_u(x6 + x7 + y6 + y7). \quad (8)$$

Как видно из этих выражений, каждое из нормальных колебаний решетки даже в центре зоны Бриллюэна являются суперпозицией смещений практически всех структурных единиц кристалла и определить преимущественный вклад того или иного иона в определенную моду колебаний на основании симметричного анализа не представляется возможным.

Экспериментальный спектр КР был получен на модифицированном спектрометре ДФС-24, управляемом микро-ЭВМ. Возбуждение осуществлялось линией 488 нм Ar^+ лазера мощностью 1 Вт. Образцы вырезались в виде прямоугольного параллелепипеда $3 \times 3 \times 4$ мм с ребрами, параллельными кристаллографическим осям. Качество ориентации контролировалось по отсутствию эффектов двулучепреломления. Полученные спектры приведены на рис. 2. Число обнаруженных линий соответствует (2), их частоты равны

$$A_{1g}: 89 \text{ см}^{-1}, 209 \text{ см}^{-1}, \\ E_g: 46 \text{ см}^{-1}, 85 \text{ см}^{-1}. \quad (9)$$

Отсутствие линий в ориентации, соответствующей компоненте xu тензора КР, подтверждает корректность проведенного симметричного анализа и правильность ориентировки образца. Сильная анизотропия кристаллической решетки прояв-

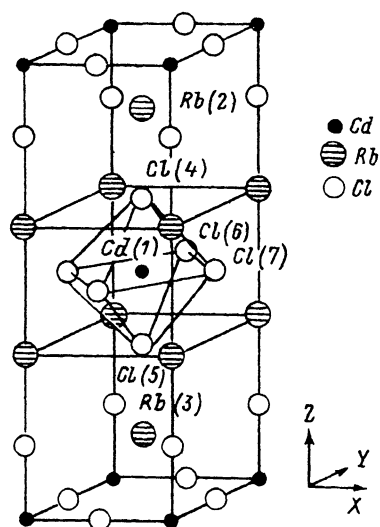


Рис. 1. Структура тетрагональной фазы кристалла Rb_2CdCl_4 .

$a = 5.125 \text{ \AA}$, $c = 16.192 \text{ \AA}$ $Z_{Rb} = 0.3591$, $Z_{Cl} = 0.1606$.

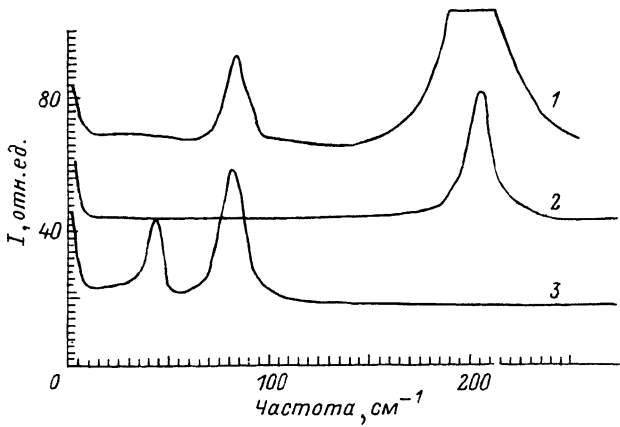


Рис. 2. Экспериментальный спектр КР кристалла Rb_2CdCl_4 при комнатной температуре: $Y(ZZ)X-Z(XX)Y$ (1), $Z(YZ)X-Z(XZ)X$ (2), $Z(YZ)X-Z(XZ)X$ (3).

ляется в резком (примерно на порядок) различии интенсивностей линий в геометриях, соответствующих, с одной стороны, zz , а с другой — xx и yy компонентам тензора КР. Необходимо отметить отсутствие каких-либо признаков разупорядочения структуры кристалла (уширение линий, деполяризация компонент КР и т. п.).

Энергия межионного взаимодействия моделировалась в виде суммы кулоновского U_C и короткодействующего U_{SR} вкладов. Кулоновское слагаемое представлялось в приближении жестких ионов; для учета возможных эффектов экранирования или поляризации ионов их заряды рассматривались как переменные величины. Для потенциала ближнего взаимодействия использовалась широко распространенная форма Борна—Майера

$$\varphi_{SR}(x(l, k, k')) = \lambda_{kk'} \exp(-x(l, k, k')/\rho_{kk'}). \quad (10)$$

Здесь $x(l, k, k') = x(l, k') - x(0, k)$ — расстояние между парой ионов $(0, k)$ и (l, k') , где $l = \sum (n_i, a_i)$, n_i — целые числа, a_i — векторы элементарных трансляций решетки; λ и ρ — параметры потенциала, первоначальные значения которых были взяты по данным для двухатомных кристаллов, содержащих эти же ионы [3–6]. Для удобства машинного счета от этих параметров удобно перейти к

$$A_{kk'} = \left(\frac{\partial^2 \varphi(x(l, k, k'))}{\partial x^2(l, k, k')} \right)_{x=x_{eq}}, \quad (11)$$

$$B_{kk'} = \frac{1}{x(l, k, k')} \left(\frac{\partial \varphi(x(l, k, k'))}{\partial x(l, k, k')} \right)_{x=x_{eq}}. \quad (12)$$

Здесь x_{eq} — равновесное расстояние для данной пары атомов. Найденные с использованием структурных данных [1] значения параметров A и B приведены в табл. 1. Отметим, что параметры A и B определяют вклады ближнего взаимодействия в радиальные и тангенциальные силовые константы соответственно.

Параметры A и B при известных зарядах ионов z_k позволяют при заданной структуре кристалла определить частоты нормальных колебаний решетки, а также в принципе решить обратную задачу — при известных значениях частот колебательного спектра уточнить параметры межионного потенциала. Однако ввиду малого количества линий, активных в колебательном спектре Rb_2CdCl_4 ,

Таблица 1

Значения параметров A , B ближнего взаимодействия (числитель — исходная величина, знаменатель — достигнутая при подгонке, в Н/м)

k, k'	Cd1	Rb2	Rb3	C4	C5	C6	C17
A							
Cd1	$\frac{.0}{.0}$	$\frac{.0}{-1.92}$	$\frac{.0}{-1.92}$	$\frac{94.84}{94.84}$	$\frac{94.84}{94.84}$	$\frac{92.76}{92.76}$	$\frac{92.76}{92.76}$
	$\frac{.0}{-1.92}$	$\frac{.0}{.0}$	$\frac{.0}{.0}$	$\frac{19.22}{19.22}$	$\frac{5.61}{5.45}$	$\frac{10.25}{10.25}$	$\frac{10.25}{10.25}$
Rb2	$\frac{.0}{-1.92}$	$\frac{.0}{.0}$	$\frac{.0}{.0}$	$\frac{5.61}{5.45}$	$\frac{19.22}{19.22}$	$\frac{10.25}{10.25}$	$\frac{10.25}{10.25}$
	$\frac{94.84}{94.84}$	$\frac{19.22}{19.82}$	$\frac{5.61}{5.45}$	$\frac{.0}{.0}$	$\frac{.16}{.16}$	$\frac{5.29}{5.29}$	$\frac{5.29}{5.29}$
Rb3	$\frac{94.84}{94.84}$	$\frac{5.61}{5.45}$	$\frac{19.22}{19.22}$	$\frac{.16}{.16}$	$\frac{.0}{.0}$	$\frac{5.29}{5.29}$	$\frac{5.29}{5.29}$
	$\frac{92.76}{92.76}$	$\frac{10.25}{10.25}$	$\frac{10.25}{10.25}$	$\frac{5.29}{5.29}$	$\frac{5.29}{5.29}$	$\frac{.0}{.0}$	$\frac{5.29}{5.29}$
C14	$\frac{92.76}{92.76}$	$\frac{10.25}{10.25}$	$\frac{10.25}{10.25}$	$\frac{5.29}{5.29}$	$\frac{5.29}{5.29}$	$\frac{5.29}{5.29}$	$\frac{.0}{.0}$
	$\frac{92.76}{92.76}$	$\frac{10.25}{10.25}$	$\frac{10.25}{10.25}$	$\frac{5.29}{5.29}$	$\frac{5.29}{5.29}$	$\frac{5.29}{5.29}$	$\frac{.0}{.0}$
B							
Cd1	$\frac{.0}{.0}$	$\frac{.0}{.93}$	$\frac{.0}{.93}$	$\frac{-11.65}{-11.20}$	$\frac{-11.65}{-11.20}$	$\frac{-11.36}{-10.81}$	$\frac{-11.36}{-10.81}$
	$\frac{.0}{.93}$	$\frac{.0}{.0}$	$\frac{.0}{.0}$	$\frac{-2.35}{-2.35}$	$\frac{-.59}{-.59}$	$\frac{-1.15}{-1.15}$	$\frac{-1.15}{-1.15}$
Rb2	$\frac{.0}{.93}$	$\frac{.0}{.0}$	$\frac{.0}{.0}$	$\frac{-.59}{-.59}$	$\frac{-2.35}{-2.35}$	$\frac{-1.15}{-1.15}$	$\frac{-1.15}{-1.15}$
	$\frac{-11.65}{-11.20}$	$\frac{-2.35}{-2.35}$	$\frac{-.59}{-.59}$	$\frac{.0}{.0}$	$\frac{-.02}{-.02}$	$\frac{-.45}{-.45}$	$\frac{-.45}{-.45}$
Rb3	$\frac{-11.65}{-11.20}$	$\frac{-.59}{-.59}$	$\frac{-2.35}{-2.35}$	$\frac{-.02}{-.02}$	$\frac{.0}{.0}$	$\frac{-.45}{-.45}$	$\frac{-.45}{-.45}$
	$\frac{-11.36}{-10.81}$	$\frac{-1.15}{-1.15}$	$\frac{-1.15}{-1.15}$	$\frac{-.45}{-.45}$	$\frac{-.45}{-.45}$	$\frac{.0}{.0}$	$\frac{-.45}{-.45}$
C14	$\frac{-11.36}{-10.81}$	$\frac{-1.15}{-1.15}$	$\frac{-1.15}{-1.15}$	$\frac{-.45}{-.45}$	$\frac{-.45}{-.45}$	$\frac{-.45}{-.45}$	$\frac{.0}{.0}$
	$\frac{-11.36}{-10.81}$	$\frac{-1.15}{-1.15}$	$\frac{-1.15}{-1.15}$	$\frac{-.45}{-.45}$	$\frac{-.45}{-.45}$	$\frac{-.45}{-.45}$	$\frac{.0}{.0}$
C15	$\frac{-11.36}{-10.81}$	$\frac{-1.15}{-1.15}$	$\frac{-1.15}{-1.15}$	$\frac{-.45}{-.45}$	$\frac{-.45}{-.45}$	$\frac{-.45}{-.45}$	$\frac{.0}{.0}$
	$\frac{-11.36}{-10.81}$	$\frac{-1.15}{-1.15}$	$\frac{-1.15}{-1.15}$	$\frac{-.45}{-.45}$	$\frac{-.45}{-.45}$	$\frac{-.45}{-.45}$	$\frac{.0}{.0}$
C16	$\frac{-11.36}{-10.81}$	$\frac{-1.15}{-1.15}$	$\frac{-1.15}{-1.15}$	$\frac{-.45}{-.45}$	$\frac{-.45}{-.45}$	$\frac{-.45}{-.45}$	$\frac{.0}{.0}$
	$\frac{-11.36}{-10.81}$	$\frac{-1.15}{-1.15}$	$\frac{-1.15}{-1.15}$	$\frac{-.45}{-.45}$	$\frac{-.45}{-.45}$	$\frac{-.45}{-.45}$	$\frac{.0}{.0}$
C17	$\frac{-11.36}{-10.81}$	$\frac{-1.15}{-1.15}$	$\frac{-1.15}{-1.15}$	$\frac{-.45}{-.45}$	$\frac{-.45}{-.45}$	$\frac{-.45}{-.45}$	$\frac{.0}{.0}$
	$\frac{-11.36}{-10.81}$	$\frac{-1.15}{-1.15}$	$\frac{-1.15}{-1.15}$	$\frac{-.45}{-.45}$	$\frac{-.45}{-.45}$	$\frac{-.45}{-.45}$	$\frac{.0}{.0}$

постановка такой задачи для этого кристалла была бы некорректной. Кроме того, определенный таким путем потенциал не обязательно, вообще говоря, соответствует устойчивой конфигурации решетки, так как отсутствуют условия на его первые производные в равновесных положениях ионов. Наложение этих условий (равенство нулю производных энергии решетки по относительным смещениям подрешеток ионов, а также по макроскопическим деформациям структуры [3,7,8]) позволяет доопределить форму межионного потенциала. Полученные таким образом параметры A и B приведены в табл. 1, заряды ионов — в табл. 2. Рассчитанные далее в квазигармоническом приближении [3] частоты колебаний решетки в центре зоны Бриллюэна равны

$$1B_{2u}: 112.3 \text{ см}^{-1},$$

$$4A_{2u}: 0.0 \text{ см}^{-1}, 84.2 \text{ см}^{-1}, 180.9 \text{ см}^{-1}, 217.2 \text{ см}^{-1},$$

$$5E_u(TO): 0.0 \text{ см}^{-1}, 50.9 \text{ см}^{-1}, 81.6 \text{ см}^{-1}, 135.4 \text{ см}^{-1}, 268.5 \text{ см}^{-1},$$

Таблица 2

Заряды ионов в структуре Rb_2CdCl_4 (в единицах заряда электрона)

z_k	Сорт иона			
	Cd1	Rb2, Rb3	Cl4, Cl5	Cl6, Cl7
	2.0	.86	-.93	-.93

$$5E_u(LO): 0.0 \text{ см}^{-1}, 78.9 \text{ см}^{-1}, 84.3 \text{ см}^{-1}, 193.3 \text{ см}^{-1}, 286.9 \text{ см}^{-1},$$

$$2A_{1g}: 87.6 \text{ см}^{-1}, 208.4 \text{ см}^{-1},$$

$$2E_g: 47.3 \text{ см}^{-1}, 86.5 \text{ см}^{-1}. \quad (13)$$

Значения частот, активных в спектре КР, хорошо совпадают с экспериментальными (9). Этот факт в сочетании с небольшими отклонениями полученных параметров потенциала от исходных значений (табл. 1, 2) подтверждает применимость данного подхода к моделированию динамики этого кристалла и использованной модели межионного взаимодействия.

Обращают на себя внимание сильная анизотропия колебаний решетки и значительный вклад кулоновских взаимодействий в динамику решетки. Это проявляется, в частности, в значительном $LO-TO$ расщеплении E_u колебаний. Даже для слабо расщепленного дублета $84.3-81.6 \text{ см}^{-1}$ формы колебаний компонент различаются радикально (табл. 3). Это означает, что для кристаллов данного семейства будет не применимо широко распространенное приближение близости собственных векторов $LO-TO$ дублетов. Следует отметить также близость частот колебаний различного типа симметрии. Это должно приводить к сильной чувствительности динамики Rb_2CdCl_4 к внешним воздействиям, понижающим симметрию структуры (электрическое поле, одноосное сжатие и т. п.). Снятие симметричного запрета на взаимодействие этих мод приведет к почти резонансному расталкиванию их частот и существенной деформации собственных векторов колебаний.

Используя полученные параметры потенциала, можно решить динамическую задачу для произвольной точки зоны Бриллюэна кристалла (ее форма показана на рис. 3). Примеры полученных в результате дисперсионных кривых фононов в направлениях $[001]$ и $[100]$ показаны на рис. 4. Как видно из этого рисунка, фононы, распространяющиеся в этих направлениях, достаточно устойчивы (отсутствуют ветви с частотами, близкими к нулю). Принципиально отличается картина, полученная для направления $[110]$ — здесь обнаружено колебание, частота которого аномально снижается при подходе к границе зоны Бриллюэна (рис. 5, обозначения неприводимых представлений внутри зоны Бриллюэна даны в соответствии

Таблица 3

Расщепление формы собственного вектора $LO-TO$ дублета

Сорт атома	Тип смещения	$TO: 81.6 \text{ см}^{-1}$	$LO: 84.3 \text{ см}^{-1}$
Cd1	$u_x(1)$	-.298	-.035
Rb2	$u_x(2)$.174	.085
Rb3	$u_x(3)$.174	.085
Cl4	$u_x(4)$.274	-.357
Cl5	$u_x(5)$.274	-.357
Cl6	$u_x(6)$	-.431	.478
Cl7	$u_x(7)$	-.142	0.035

Примечание. В соответствии с симметрией колебания $u_y(k) = -u_x(k)$ при $k = 1 + 5$, $u_x(6) = -u_y(7)$, $u_x(7) = -u_y(6)$, $u_z(k) = 0$.

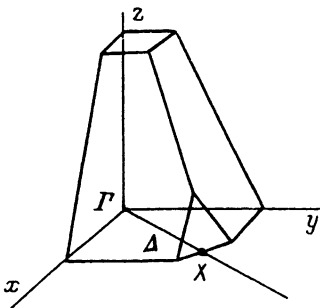


Рис. 3. Вид 1/8 первой зоны Бриллюэна для Rb_2CdCl_4 .

с корреляционной диаграммой рис. 6). Координаты собственного вектора данного колебания приведены в табл. 4. Как следует из анализа этих данных (необходимо учесть перенормировку на массы ионов при переходе к реальным их смещениям [3]), данное колебание представляет собой поворот практически жесткого октаэдра $CdCl_6$, сопровождаемый небольшими, но не пренебрежимо малыми антисимметричными продольными колебаниями ионов Rb^+ .

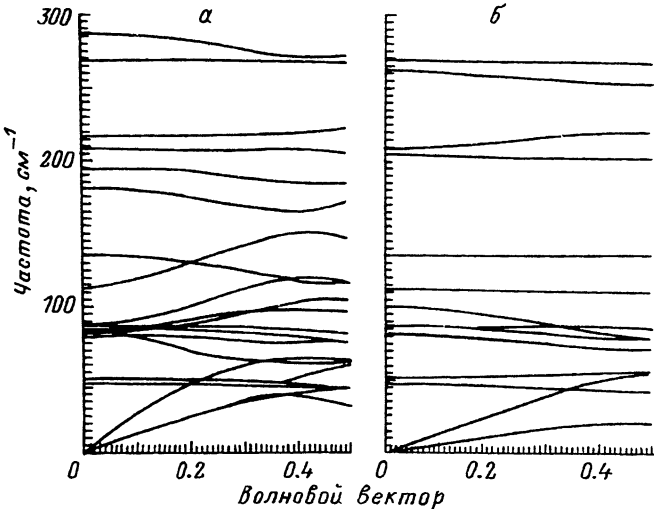


Рис. 4. Рассчитанные дисперсионные кривые фононов для направлений $[100]$ (а) и $[001]$ (б).

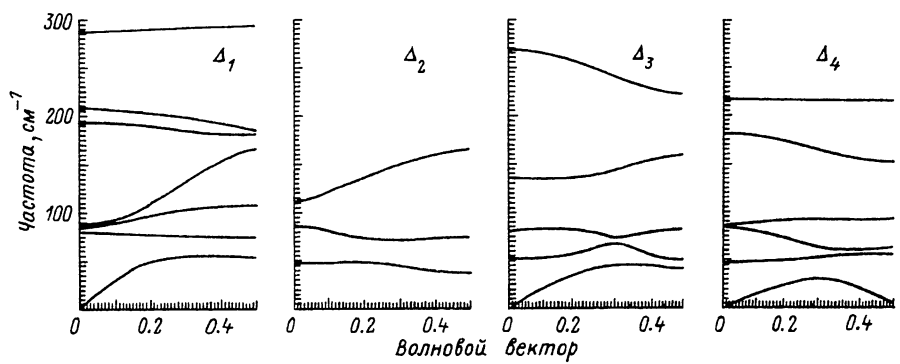


Рис. 5. Дисперсионные кривые фононов в направлении $[110]$.

Чтобы убедиться, что точка X (рис. 3) действительно соответствует минимуму дисперсии данного фонона, были рассчитаны его дисперсионные зависимости во всей плоскости xu зоны Бриллюэна. Полученные результаты показаны на рис. 7, 8. Видно, что точка X является глобальным минимумом данной зависимости (хотя «смягчение» происходит достаточно плавно — минимум имеет довольно плоское дно). Как показывает симметричный анализ, конденсация данной моды в этой точке должна приводить к образованию орторомбической фазы, что действительно наблюдается экспериментально [1].

На дисперсионных зависимостях (рис. 7, 8) имеются также локальные минимумы в точке $(.5, .0, .0)$ и симметрично ей эквивалентных. Можно предположить, что определенные внешние воздействия могут привести к такой деформации формы межионного потенциала, которая вызовет конденсацию фононов, соответствующую этим точкам дисперсионной зависимости.

Таблица 4

Собственный вектор «мягкой» моды на границе зоны Бриллюэна

Сорт атома	Тип смещения	$\chi_3 : 6.2 \text{ см}^{-1}$
Cd1	$u_x(1) = u_y(1) = u_z(1)$.00
Rb2	$u_x(2) = u_y(2)$	-.196
Rb3	$u_x(3) = u_y(3)$.196
C14	$u_x(4) = u_y(4)$.391
C15	$u_x(5) = u_y(5)$	-.391
C16	$u_z(6)$	-.340
C17	$u_z(7)$	-.340

Примечание. В соответствии с симметрией колебания все остальные $u_z(k) = 0$.

Таким образом, проведенное рассмотрение показывает, что квазигармоническое рассмотрение может достаточно эффективно применяться для анализа колебательного спектра кристалла Rb_2CdCl_4 . В рамках данного подхода удалось

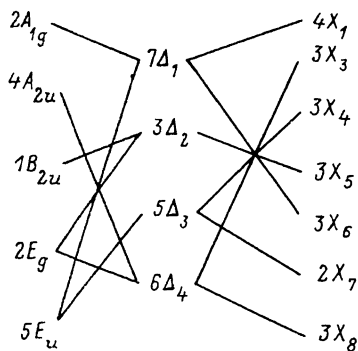


Рис. 6. Корреляционная диаграмма неприводимых представлений, по которым преобразуются фононы в направлении [110].

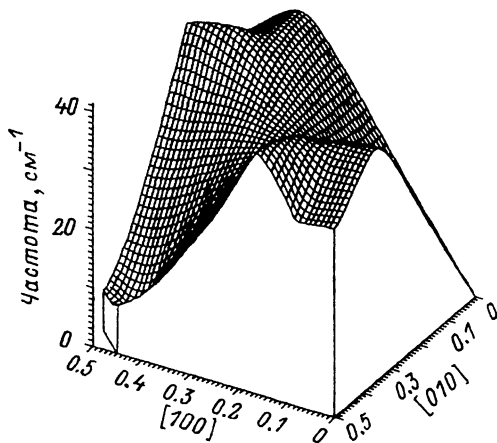


Рис. 7. Дисперсионная зависимость частоты «мягкого» фонона в плоскости h_u .

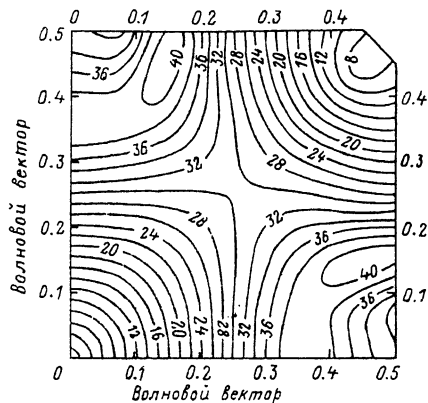


Рис. 8. Сечения постоянной частоты для дисперсионной зависимости «мягкого» фонона (рис. 7).

построить модель межионного взаимодействия, согласующуюся с определенными ранее параметрами образующих структуру ионов, полученными экспериментальными данными по колебательному спектру кристалла, и отвечающую устойчивой конфигурации решетки. Обнаружено колебание, ответственное за фазовый переход в низкотемпературную орторомбическую фазу, представляющее собой суперпозицию поворотов октаэдров CdCl_6 со сравнительно небольшими смещениями ионов Rb^+ . Предсказана сильная чувствительность колебательного спектра к понижающим симметрию кристалла внешним воздействиям.

В заключение авторы выражают благодарность К. С. Александрову, В. Ф. Шабанову, С. В. Мисколю, Л. М. Йомину за полезное обсуждение результатов.

Список литературы

- [1] Kruglik A. I., Vasilyev A. D., Aleksandrov K. S. // Phase Transitions B. 1988. V. 11. N 10. P. 64—76.
- [2] Александров К. С., Агеев О. А. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 7. С. 2126—2128.
- [3] Борн М., Кунь Хуан. Динамическая теория кристаллических решеток. М.: ИЛ, 1958. 488 с.
- [4] Урусов В. С., Дудникова В. Б. // Теоретическая и экспериментальная химия. 1985. № 6. С. 708—713.
- [5] Yuen P. S., Murfitt R. M., Collin R. L. // J. Chem. Phys. 1974. V. 61. N 5. P. 2383—2393.
- [6] Urusov V. S., Dudnikova V. B., Gagarin A. V. // Phys. Stat. Sol. (b). 1980. V. 102. N 1. P. 695—703.
- [7] Boyer L. L., Hardy J. R. // Phys. Rev. B. 1973. V. 6. N 5. P. 2886—2888.
- [8] Boyer L. L. // Phys. Rev. B. 1974. V. 9. N 5. P. 2684—2692.

Институт физики им. Л. В. Киренского
СО РАН
Красноярск

Поступило в Редакцию
4 июня 1991 г.

Красноярский государственный университет
