

## Поиск и исследование фазовых переходов в некоторых представителях семейства $APb_2X_5$

© С.В. Мельникова, Л.И. Исаенко\*, В.М. Пашков\*, И.В. Певнев\*

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

E-mail: msv@iph.krasn.ru

\* Филиал института минералогии и петрографии Сибирского отделения Российской академии наук,  
630058 Новосибирск, Россия

E-mail: lisa@lea.nsk.su

(Поступила в Редакцию 30 января 2006 г.)

На выращенных монокристаллах  $KPb_2Cl_5$ ,  $RbPb_2Cl_5$  и  $RbPb_2Br_5$  проведены поляризационно-оптические исследования, исследования теплоемкости методом дифференциальной сканирующей микрокалориметрии, а также измерены двупреломление и угол поворота оптической индикатрисы кристаллов в диапазоне температур 270–640 К. В  $KPb_2Cl_5$  обнаружен сегнетоэластический фазовый переход первого рода при  $T_{0\uparrow} = 530$  К,  $T_{0\downarrow} = 528$  К,  $\Delta H = 1000 \pm 200$  Дж/моль. Переход сопровождается двойникованием и изменением симметрии  $mmm \leftrightarrow P2_1/c$ . Кристалл  $RbPb_2Cl_5$  остается моноклинным вплоть до температуры плавления.  $RbPb_2Br_5$  принадлежит тетрагональной модификации  $I4/mcm$  и не испытывает структурных превращений.

Работа выполнена при финансовой поддержке CRDF (+RE 2-2222).

PACS: 77.22.-d, 77.84.Bw, 78.20.Fm.

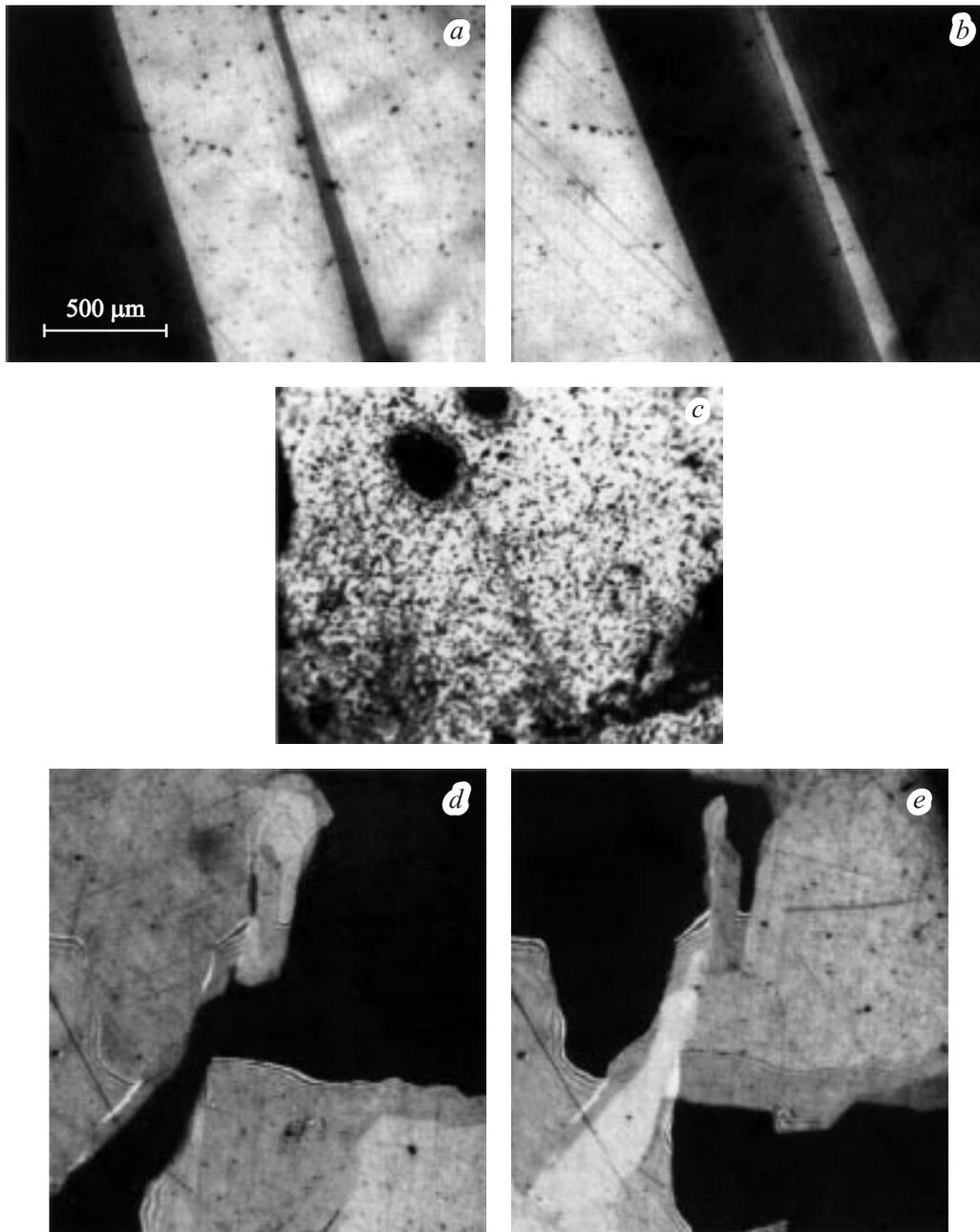
Вещества с общей формулой  $APb_2X_5$ , где  $A = Cs, Rb, K, NH_4$ ;  $X = Cl, Br$ , активно исследуются в последнее время в качестве матриц для твердотельных лазеров, генерирующих в ИК-диапазоне [1]. Эти соединения в зависимости от соотношения ионных радиусов  $A/X$  и  $B/X$  принадлежат двум типам структуры: моноклинному  $P2_1/c$  или тетрагональному  $I4/mcm$  [2]. Исследования моноклинного кристалла  $KPb_2Br_5$  [3] показали, что в срезе (010) при комнатной температуре наблюдаются оптические неоднородности в виде систематической полосчатой двойниковой структуры с компонентами, различающимися положениями погасания на угол  $2\varphi$  и границами вдоль [100] и [001]. Такая двойниковая структура появляется в результате фазового превращения, происходящего при высоких температурах:  $T_{0\uparrow} = 519.5$  К,  $T_{0\downarrow} = 518.5$  К. Это сегнетоэластический фазовый переход (ФП) первого рода, сопровождающийся изменением симметрии  $mmm \leftrightarrow P2_1/c$  и значительной тепловой аномалией:  $\Delta H = 1300 \pm 200$  Дж/моль.

С точки зрения использования данных веществ в оптических приборах наличие доменной (двойниковой) структуры является фактором нежелательным. О существовании фазовых переходов у других представителей данного семейства известно немного. На возможность полиморфного превращения в  $KPb_2Cl_5$  указывалось еще в 1960 г. [4]. На термограмме этого вещества выявлена тепловая аномалия при 524 К. Кроме того, о наличии фазового перехода в  $KPb_2Cl_5$  при 543 К упоминается в работе [5], в которой также на основе данных дифференциально-термического анализа (ДТА) обнаружена серия ФП при 443, 573 и 613 К в кристалле  $RbPb_2Cl_5$ .

Задачей настоящей работы является исследование представителей семейства  $APb_2X_5$ :  $KPb_2Cl_5$ ,  $RbPb_2Cl_5$  и  $RbPb_2Br_5$  с целью обнаружения и изучения возможных фазовых переходов в них. Для решения поставленной задачи использовались поляризационно-оптические исследования, измерение теплоемкости и двупреломления в интервале температур 270–650 К.

Кристаллы  $KPb_2Cl_5$ ,  $RbPb_2Cl_5$  и  $RbPb_2Br_5$  выращены методом Бриджмена из шихты стехиометрического состава. Температура плавления хлоридов ( $T = 717$  К) немного выше, чем у бромида ( $T = 655$  К). Исходные вещества  $PbCl_2$ ,  $PbBr_2$ ,  $KCl$  и  $KBr$  квалификации ОСЧ сушили в динамическом вакууме и затем подвергали многократной очистке методом направленной кристаллизации. Ростовая установка представляла собой вертикальную однозонную печь с температурным градиентом не менее 5 К/мм. Монокристаллы диаметром до 15 мм и длиной 40 мм были выращены в вакуумированных кварцевых ампулах со средней скоростью 2–4 мм в сутки.

Исследования термодинамических свойств выращенных кристаллов выполнены на дифференциальном сканирующем микрокалориметре ДСМ-2М с регистрацией и обработкой рабочих сигналов прибора с помощью ПК. Двупреломление кристаллов исследовалось на пластинках срезов (001), (010) и (100) методами компенсатора Берека с точностью  $\cong 10^{-5}$  и компенсатора Сенармона с чувствительностью не ниже  $\cong 10^{-7}$  на длине волны 6328 Å. Первый метод использовался для определения абсолютного значения измеряемой величины, второй позволял исследовать ее температурную зависимость. Поляризационно-оптические наблюдения и измерение угла поворота оптической индикатрисы



**Рис. 1.** Двойникование кристаллов  $KPb_2Cl_5$  (*a, b*) и  $RbPb_2Cl_5$  (*d, e*) в срезе (010), *c* — вид кристаллической пластинки  $KPb_2Cl_5$  при температуре 635 К.

выполнены на поляризационном микроскопе Axiolab с точностью  $\pm 0.5$  deg.

## 1. Результаты экспериментов

Исследования пластинок разных ориентаций в поляризованном свете показали, что среди выращенных соединений  $RbPb_2Br_5$  резко отличается от двух других. Это оптически одноосный кристалл, хорошо погасающий в срезах параллельных оптической оси, а области температур 77–600 К. Данные наблюдения свидетельствуют

как о принадлежности  $RbPb_2Br_5$  к тетрагональной модификации, так и об отсутствии в нем структурных превращений.

Два других кристалла оптически анизотропны с „прямыми“ погасаниями в срезах (100) и (001). В пластинках среза (010) при комнатной температуре визуализируется система двойников с компонентами, различающимися положениями погасания на угол  $2\varphi \approx 2-3^\circ$  (рис. 1). В  $KPb_2Cl_5$  наблюдается полосчатая структура с границами вдоль [100] и [001]. Ширина двойников может быть разной: и мелкой, порядка нескольких

микрон, и крупной, до миллиметра. При нагревании двойниковая картина сохраняется вплоть до температуры 530 К, а затем исчезает. В процессе охлаждения двойники возникают вновь при 528 К. В области 530–560 К в поляризованном свете наблюдается, подобно  $\text{KPb}_2\text{Br}_5$  [3], необычная картина: пластинка в положении погасания становится окрашенной и для каждой температурной точки характерен свой цвет, начиная с красного. Выше 560 К окраска исчезает, и погасание становится четким, ровным и „прямым“. После температуры  $\sim 630$  К кристалл начинает разлагаться с поверхности. На рис. 1, с показано, как выглядит образец при 635 К.

Пластинки среза (010) кристалла  $\text{RbPb}_2\text{Cl}_5$  выявляют несколько иную двойниковую структуру. В поле зрения поляризационного микроскопа видны области-блоки с границами неопределенной формы как и в плоскости пластинки, так и по ее толщине. В то же время, подобно  $\text{KPb}_2\text{Cl}_5$ , двойники различаются положением погасания на угол  $2\varphi \approx 2-3^\circ$  (рис. 1, d, e). При нагревании эти области без изменения сохраняются до 650 К.

Температурная зависимость угла поворота оптической индикатрисы  $\varphi(T)$  вокруг оси [010] в отдельном двойнике кристаллов  $\text{KPb}_2\text{Cl}_5$  и  $\text{RbPb}_2\text{Cl}_5$  представлена на рис. 2. Кривая 1 отражает зависимость  $\varphi(T)$  в калиевом кристалле. Она имеет необычный вид. При комнатной температуре угол  $\varphi$  невелик и составляет 1–2 градуса. В процессе нагревания его величина остается постоянной и лишь вблизи перехода возрастает до 5 градусов, а затем резко падает до нуля. При дальнейшем нагревании положение погасания образца не изменяется.

На кривой 2 (рис. 2) представлена зависимость  $\varphi(T)$  в кристалле  $\text{RbPb}_2\text{Cl}_5$ . Видно, что величина угла разориентации соседних областей при комнатной температуре

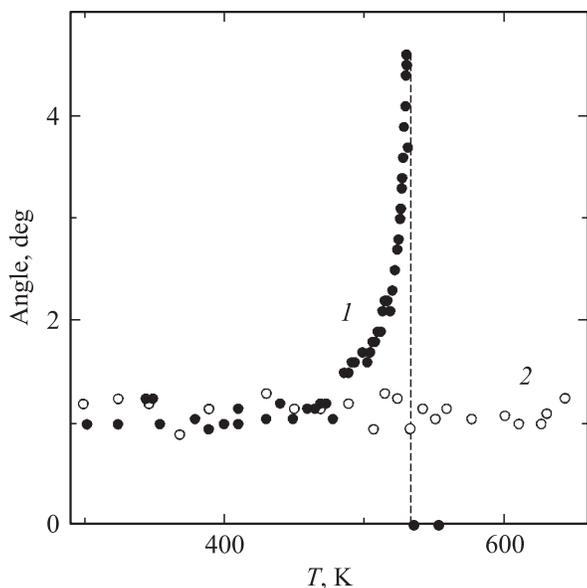


Рис. 2. Температурные зависимости угла поворота оптической индикатрисы  $\varphi(T)$  кристаллов  $\text{KPb}_2\text{Cl}_5$  (1) и  $\text{RbPb}_2\text{Cl}_5$  (2).

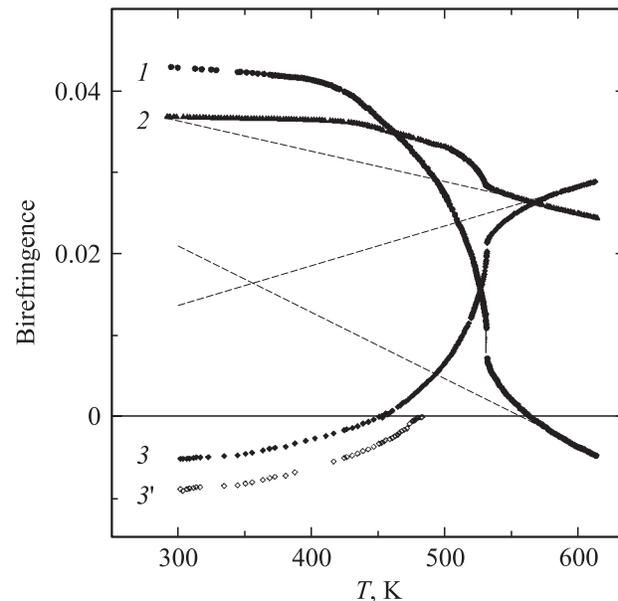


Рис. 3. Зависимость двупреломления кристалла  $\text{KPb}_2\text{Cl}_5$  от температуры: 1 —  $\Delta n_0$ , 2 —  $\Delta n_a$ , 3 —  $\Delta n_c$ .

такая же, как у  $\text{KPb}_2\text{Cl}_5$ , и не изменяется вплоть до температуры плавления.

Результаты исследования температурных зависимостей двупреломления кристалла  $\text{KPb}_2\text{Cl}_5$  по трем кристаллографическим направлениям на длине волны  $\lambda = 6328 \text{ \AA}$  представлены на рис. 3. При комнатной температуре двупреломление  $\Delta n_a$  приблизительно равно  $\Delta n_b$  и составляет около 0.04, а в третьем срезе оно невелико:  $\Delta n_c = 0.0051$ . Кривая 3' отражает температурное поведение двупреломления  $\Delta n_c(T)$  на зеленой длине волны света. Кристалл обладает сильной дисперсией двупреломления в видимой области спектра ( $\sim 0.003$ ). С ростом температуры разница в показателях преломления по всем срезам вначале изменяется линейно и незначительно, а выше 450 К выявляется аномальное поведение  $\Delta n(T)$ . При  $T_{0\uparrow} = 530 \text{ К}$ ,  $T_{0\downarrow} = 528 \text{ К}$  в  $\text{KPb}_2\text{Cl}_5$  происходит небольшой скачок двупреломления с температурным гистерезисом ( $\Delta T \approx 2 \text{ К}$ ) (рис. 3). В процессе дальнейшего нагревания выше 570 К двупреломление в кристалле изменяется линейно от температуры. На рис. 3 штриховыми прямыми показаны линейные температурные зависимости двупреломления, экстраполированные из исходной фазы. Видно, что в исследованном кристалле в широком интервале температур выше ФП наблюдаются сильные предпереходные явления, растянутые на  $\approx 60 \text{ К}$ .

Немного выше температуры перехода  $T_0$  в срезе (010) имеет место „изотропная точка“, где двупреломление  $\Delta n_b$  уменьшается до нуля, а затем изменяет знак. Именно в этой температурной области в поле зрения поляризационного микроскопа наблюдается непрерывная смена интерференционной окраски пластинки (010) с изменением температуры. Кристалл обладает большой

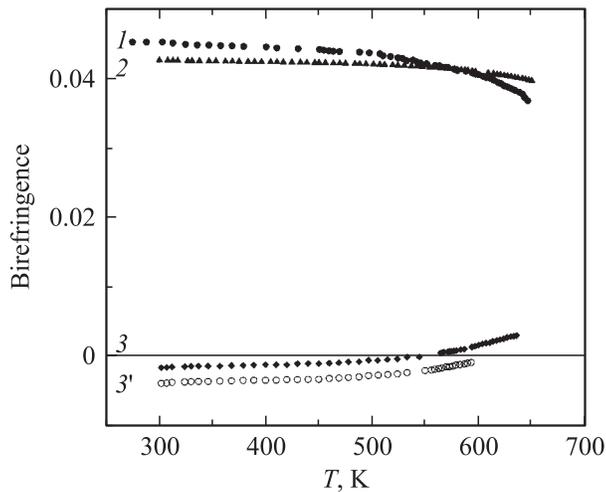


Рис. 4. Зависимость двупреломления кристалла  $RbPb_2Cl_5$  от температуры: 1 —  $\Delta n_b$ , 2 —  $\Delta n_a$ , 3 —  $\Delta n_c$ .

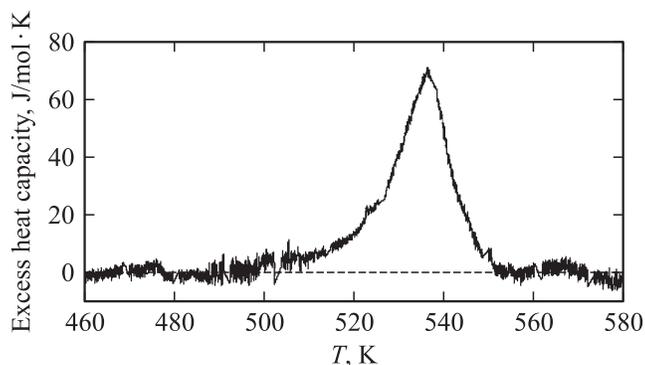


Рис. 5. Температурная зависимость избыточной теплоемкости  $KPB_2Cl_5$ .

дисперсией двупреломления, поэтому для каждой длины волны в области 530–560 К существует на температурной шкале своя нулевая точка. Кроме (010) нулевая точка двупреломления существует в срезе (001) при температурах 450–500 К (рис. 3). Подобные явления наблюдались ранее в  $KPB_2Br_5$  [3].

На рис. 4 представлены результаты измерения двупреломления в  $RbPb_2Cl_5$ . Подобно  $KPB_2Cl_5$  (рис. 3) величина двупреломления в срезах (100) ( $\Delta n_a$ ) и (010) ( $\Delta n_b$ ) этого кристалла приблизительно одинакова (кривые 1 и 2) и составляет около 0.04 при комнатной температуре. В третьем срезе двупреломление мало:  $\Delta n_c = 0.0017$ . Дисперсия двупреломления в срезе (001) составляет 0.0022 (кривые 3 и 3'). В процессе нагрева наблюдаются слабые линейные изменения двупреломления по всем срезам вплоть до температуры порядка 500 К. Затем линейность нарушается и наблюдается тенденция к аномальному поведению. Эта картина наиболее очевидна в зависимости  $\Delta n_b(T)$  (кривая 1).

На рис. 5 приведены результаты ДСМ-исследований в виде температурной зависимости избыточной тепло-

емкости, сопровождающей фазовый переход в  $KPB_2Cl_5$ . Изменение энтальпии  $\Delta H$  при фазовом переходе определялось путем интегрирования функции  $\Delta C_p(T)$ , где  $\Delta C_p$  — избыточная теплоемкость. Полученное изменение энтальпии составляет  $\Delta H = 1000 \pm 200$  J/mol. Большая ошибка объясняется тем, что кристалл при высоких температурах начинает разлагаться (рис. 1, с).

## 2. Обсуждение результатов

Проведенные исследования трех представителей семейства  $APb_2X_5$  позволили обнаружить фазовый переход в кристалле  $KPB_2Cl_5$  при  $T_{0\uparrow} = 530$  К,  $T_{0\downarrow} = 528$  К. Подобно обнаруженному ранее фазовому переходу в  $KPB_2Br_5$  [3], он сопровождается скачком двупреломления и температурным гистерезисом, характерным для переходов первого рода. Геометрия двойникования и вращение оптической индикатрисы указывает на моноклинность фазы при комнатной температуре с осью второго порядка по [010], что согласуется с группой симметрии  $P2_1/c$  [5]. Согласно наблюдениям в поляризованном свете, симметрия высокотемпературной фазы ромбическая. Полученные результаты позволяют утверждать, что при  $T_0$  происходит сегнетоэластический ФП первого рода с изменением симметрии  $mmm \leftrightarrow P2_1/c$  и тепловой аномалией с энтальпией  $\Delta H = 1000 \pm 200$  J/mol. В результате такого изменения симметрии появляется компонента сдвиговой спонтанной деформации  $x_5$ , и кристалл разбивается на двойники с поворотом оптической индикатрисы вокруг (010) на угол  $\pm\varphi$ .

Необычная форма кривой  $\varphi(T)$  (рис. 2) наблюдалась ранее в калиевом бромиде в [3], там же она объясняется взаимодействием компонент тензора поляризационных констант  $a_{ij}$  и большими изменениями двупреломления  $\Delta n_b(T)$  вблизи фазового перехода.

На рис. 6 показана аномальная часть двупреломления  $\delta(\Delta n)$  кристалла  $KPB_2Cl_5$ , полученная вычитанием из зависимостей  $\Delta n(T)$  (рис. 3) экстраполированного ли-

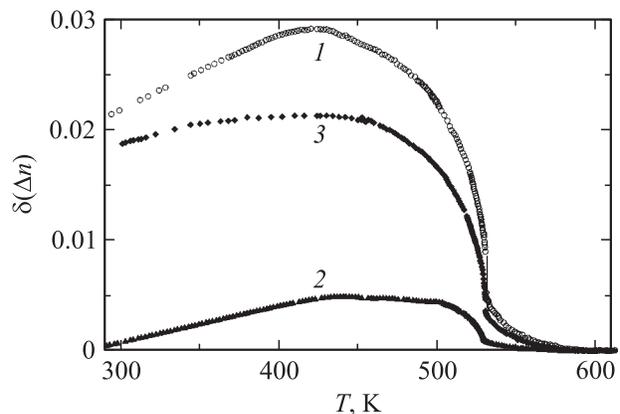


Рис. 6. Температурная зависимость аномальной части двупреломления кристалла  $KPB_2Cl_5$ : 1 —  $\delta(\Delta n_b)$ , 2 —  $\delta(\Delta n_a)$ , 3 —  $\delta(\Delta n_c)$ .

нейного хода двупреломления исходной фазы. В широком интервале температур выше ФП наблюдаются сильные предпереходные явления, растянутые на  $\approx 60$  К, характерные для переходов типа порядок-беспорядок. При ФП происходит небольшой скачок двупреломления, а затем его плавное нарастание. Аномальная часть двупреломления, измеренного в ромбической установке, ниже ФП обычно пропорциональна квадрату параметра перехода:  $\delta(\Delta n)(T) \sim \eta^2$ , и поэтому отражает его температурную зависимость. Однако, подобно  $\text{KPb}_2\text{Br}_5$  [3], в калиевом хлориде величина  $\delta(\Delta n)$  достигает максимального значения в области температур 420–430 К, затем вновь уменьшается. Причина этого явления, как и в  $\text{KPb}_2\text{Br}_5$ , не выяснена.

Согласно [5], кристалл  $\text{RbPb}_2\text{Cl}_5$  при комнатной температуре имеет пространственную группу симметрии  $P2_1/c$ , подобно  $\text{KPb}_2\text{Cl}_5$  и  $\text{KPb}_2\text{Br}_5$  [3]. Однако в отличие от соединений с калием исследования, проведенные нами на  $\text{RbPb}_2\text{Cl}_5$ , не обнаружили фазового перехода в ромбическую фазу вплоть до плавления. В то же время зависимость двупреломления от температуры (рис. 4) обнаруживает аномальное предпереходное поведение, подобно  $\text{KPb}_2\text{Cl}_5$  (рис. 3). Экстраполируя зависимости  $\Delta n(T)$  к высоким температурам, можно видеть, что переход в нем можно было бы ожидать много выше температуры плавления. Поэтому ромбическую симметрию в кристалле  $\text{RbPb}_2\text{Cl}_5$  следует рассматривать как прафазу. Кристаллизация вещества происходит в моноклинной фазе и сопровождается формированием объемных блоков, различающихся знаками спонтанной деформации и угла разворота оптической индикатрисы. По этой причине образовавшиеся блоки не имеют строгих геометрических форм, как в калиевых кристаллах, связанных с потерей элементов симметрии при фазовом переходе. Эта особенность кристалла может оказаться положительным фактором при выращивании монокристаллического образца путем подбора условий роста.

Таким образом, настоящие исследования подтвердили наличие фазового перехода в кристалле  $\text{KPb}_2\text{Cl}_5$  вблизи  $T = 530$  К, где в [4,5] была обнаружена слабая тепловая аномалия. Это сегнетоэластический ФП первого рода с небольшим температурным гистерезисом, сопровождающийся двойникованием, характерным для изменения симметрии  $mmm \leftrightarrow P2_1/c$ . Он аналогичен переходу в  $\text{KPb}_2\text{Br}_5$  [3], лишь его температура на десять градусов выше, чем у бромида. Исследования показали, что  $\text{RbPb}_2\text{Cl}_5$  не испытывает ФП в исследованном интервале температур, а серия тепловых аномалий, обнаруженная ранее [5], не связана с изменением симметрии. Таким образом, замена галогена  $\text{Cl} \rightarrow \text{Br}$  в семействе  $\text{APb}_2\text{X}_5$  незначительно понижает границу устойчивости ромбической фазы, в то время как замена иона А:  $\text{K} \rightarrow \text{Rb}$  существенно повышает ее, смещая в жидкое агрегатное состояние вещества. Кристалл  $\text{RbPb}_2\text{Br}_5$  принадлежит тетрагональной модификации  $I4/mcm$ , и эта структура устойчива в исследованном интервале температур.

Авторы благодарны А.В. Карташеву за помощь в ДСМ-измерениях.

## Список литературы

- [1] А.М. Ткачук, С.Э. Иванова, Л.И. Исаенко, А.П. Елисеев, S. Payne, R. Solarz, R. Page, M. Nostrand. Оптика и спектроскопия **92**, 89 (2002).
- [2] Y.P. Beck, G. Clacqué, H. Nau. Z. Anorg. Allg. Chem. **536**, 35 (1986).
- [3] С.В. Мельникова, Л.И. Исаенко, В.М. Пашков, И.В. Певнев. ФТТ **47**, 319 (2005).
- [4] Т.Н. Сумарокова, Т.П. Модестова. ЖНХ **5**, 2479 (1960).
- [5] K. Nitsch, M. Dusek, M. Nikl, K. Polák, M. Rodová. Progress in Crystal Growth and Characterization Materials **30**, 1 (1995).