

УДК 539.89 : 536.424.1

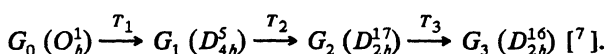
© 1992

## ВЛИЯНИЕ ГИДРОСТАТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ НА ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ КРИСТАЛЛАХ СИСТЕМЫ RbCl/CdCl<sub>2</sub>

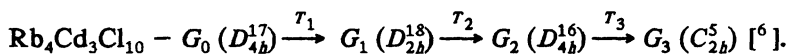
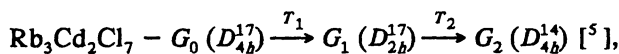
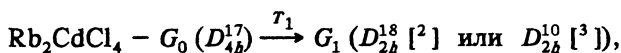
И. Н. Флёрв, М. В. Горев

Методом ДТА под давлением определены величины сдвига температур фазовых переходов в кристаллах RbCdCl<sub>3</sub> и Rb<sub>3</sub>Cd<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>. Обсуждается зависимость податливости внешним воздействиям от числа связанных между собой слоев октаэдров CdCl<sub>6</sub>.

Возможность образования различных химических соединений в системе RbCl/CdCl<sub>2</sub> изучена в [1]. При этом обнаружено, в частности, что может реализоваться ряд перовскитоподобных соединений с общей формулой (RbCdCl<sub>3</sub>)<sub>m</sub> × (RbCl)<sub>n</sub>, где  $m = 1-3$ ,  $n = 0-1$ . Структура этих кристаллов образована слоями связанных вершинами октаэдрических ионных групп CdCl<sub>6</sub>. В отличие от кубической структуры перовскита ( $m = 1$ ,  $n = 0$ , пространственная группа  $O_h^1$ ,  $z = 1$ ) с бесконечным числом слоев, связанных через общие атомы хлора, другие кристаллы ряда имеют тетрагональную симметрию ( $D_{4h}^{17}$ ,  $z = 2$ ) исходной фазы. Среди них — однослойный Rb<sub>2</sub>CdCl<sub>4</sub> ( $m = 1$ ,  $n = 1$ ), двухслойный Rb<sub>3</sub>Cd<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub> ( $m = 2$ ,  $n = 1$ ) и трехслойный Rb<sub>4</sub>Cd<sub>3</sub>Cl<sub>10</sub> ( $m = 3$ ,  $n = 1$ ) кристаллы. Характерной чертой слоистых соединений является смещение относительно друг друга соседних одно-, двух- или трехслойных фрагментов на половину пространственной диагонали элементарной ячейки. При изучении структуры, оптических и теплофизических свойств этих кристаллов были обнаружены структурные фазовые переходы (ФП) [2-6]. RbCdCl<sub>3</sub> претерпевает последовательность из трех ФП



В слоистых кристаллах при исследовании до температуры жидкого азота найдены следующие структурные превращения:



Наблюдающиеся искажения кристаллической решетки при всех изученных ФП в ряду (RbCdCl<sub>3</sub>)<sub>m</sub> (RbCl)<sub>n</sub>, обусловленные смещениями атомов хлора, могут

быть представлены как взаимные развороты октаэдрических групп вокруг осей исходной элементарной ячейки [3]. Однако если в каркасной структуре перовскита  $\text{RbCdCl}_3$  возможны два типа  $\varphi$  и  $\psi$  простейших поворотов октаэдров вокруг любой из трех эквивалентных осей четвертого порядка, то в слоистых кристаллах ( $m = 1-3$ ,  $n = 1$ ) повороты типа  $\Theta$  вокруг оси четвертого порядка отличаются от поворотов  $\varphi$  и  $\psi$  вокруг осей, лежащих в плоскости (001). ФП  $G_0 \rightarrow G_1$  во всех слоистых соединениях ряда  $(\text{RbCdCl}_3)_m (\text{RbCl})_n$  характеризуется одним и тем же типом искажений —  $(\varphi\varphi 0)$  ( $\varphi\varphi 0$ ). В перовските искажение кубической структуры, связанное с поворотами октаэдров  $(0\varphi\psi)$  вокруг двух осей, реализуется за счет последовательности ФП  $G_0 \rightarrow G_1 \rightarrow G_2$ . Изменения энтропии, соответствующие указанным типам искажений в слоистых кристаллах, оказались  $\Delta S = 0.28R$  ( $\text{Rb}_2\text{CdCl}_4$ ) [4] и  $0.36R$  ( $\text{Rb}_3\text{Cd}_2\text{Cl}_7$ ) [5]. Не располагая сведениями об исследовании теплоемкости  $\text{RbCdCl}_3$ , но основываясь на данных, полученных для других перовскитов [9], можно предположить, что величина  $\Delta S$ , связанная с поворотами  $(0\varphi\psi)$ , в этом кристалле меньше, чем в слоистых соединениях. Сдвиг температуры ФП под гидростатическим давлением раньше был исследован лишь для однослойного  $\text{Rb}_2\text{CdCl}_4$  [4]. С ростом давления  $T_1$  понижается со скоростью  $dT_1/dp = -14 \text{ К} \cdot \text{ГПа}^{-1}$ .

В настоящей работе изучается податливость кристаллической решетки соединений  $(\text{RbCdCl}_3)_m (\text{RbCl})_n$  внешним воздействиям в зависимости от числа связанных между собой слоев октаэдров  $\text{CdCl}_6$ . С этой целью измерен сдвиг температур ФП в двухслойном кристалле  $\text{Rb}_3\text{Cd}_2\text{Cl}_7$  и кубическом перовските  $\text{RbCdCl}_3$ .

Эксперименты выполнены методом ДТА в бомбе высокого давления, соединенной с мультипликатором. Образцы размерами  $2 \times 2 \times 2$  мм прикреплялись клеем БФ-2 на одном из спаев высокочувствительной термопары медь—германий. В качестве эталонного материала использовался кварц. Температура измерялась термопарой медь—константан. Средой, передающей давление, служили трансформаторное масло ( $\text{RbCdCl}_3$ ) и смесь масла с пентаном ( $\text{Rb}_3\text{Cd}_2\text{Cl}_7$ ).

Результаты измерений представлены на рис. 1. При атмосферном давлении температуры ФП в пределах  $\pm 0.5 \text{ К}$  совпали со значениями  $T_1$ , сообщавшимися для обоих кристаллов ранее [5, 7]. Рассмотрим фазовую  $p$ — $T$  диаграмму двухслойного  $\text{Rb}_3\text{Cd}_2\text{Cl}_7$  (рис. 1, а). Линейный рост температуры превращения  $G_0 \rightarrow G_1$  с наклоном линии ФП  $dT_1/dp = 57 \pm 3 \text{ К} \cdot \text{ГПа}^{-1}$  соответствует уменьшению температурного интервала стабильности исходной тетрагональной фазы  $D_{4b}^{17}$  с ростом давления. Область существования орторомбической фазы  $D_{2b}^{17}$  под давлением расширяется. Граница раздела фаз  $G_1$  и  $G_2$  остается линейной до  $p = 0.2 \text{ ГПа}$  с наклоном  $dT_2/dp = -10 \pm 3 \text{ К} \cdot \text{ГПа}^{-1}$ .

На фазовой диаграмме перовскита  $\text{RbCdCl}_3$  (рис. 1, б) представлены только линии ФП  $G_0 \rightarrow G_1$  и  $G_2 \rightarrow G_3$ . Из-за слишком малой величины изменения энтропии при ФП второго рода  $G_1 \rightarrow G_2$  не удалось зарегистрировать аномалию теплоемкости, соответствующую этому структурному превращению, несмотря на высокую чувствительность термопары. Наклоны линий ФП  $G_0 \rightarrow G_1$  и  $G_2 \rightarrow G_3$  практически постоянные в интервале исследованных давлений и характеризуются следующими величинами:  $dT_1/dp = 99 \pm 64 \text{ К} \cdot \text{ГПа}^{-1}$  и  $dT_3/dp = 85 \pm 5 \text{ К} \cdot \text{ГПа}^{-1}$ . Общий вид  $p$ — $T$  диаграммы идентичен фазовым диаграммам других хлористых перовскитов  $\text{CsPbCl}_3$  [10],  $\text{CsSrCl}_3$  [11], испытывающих ту же последовательность ФП, что и  $\text{RbCdCl}_3$ . Во всех перовскитах интервал стабильности кубической фазы сужается с ростом давления и отсутствует большая разница между наклонами линий последовательных ФП в одном кристалле.

Проанализируем полученные результаты совместно с данными исследования однослойного  $\text{Rb}_2\text{CdCl}_4$ . Будем рассматривать ФП  $G_0 \rightarrow G_1$ , так как во всех кристаллах  $(\text{RbCdCl}_3)_m (\text{RbCl})_n$  фаза  $G_0$  характеризуется наличием неискаженных слоев октаэдров  $\text{CdCl}_6$ . Из данных структурных исследований [2, 5-7] следует,

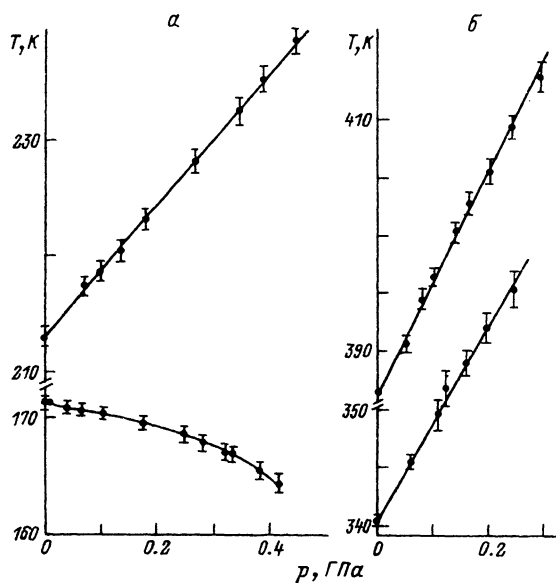


Рис. 1. Фазовые  $p$ — $T$  диаграммы двухслойного кристалла  $Rb_3Cd_2Cl_7$  (а) и перовскита  $RbCdCl_3$  (б).

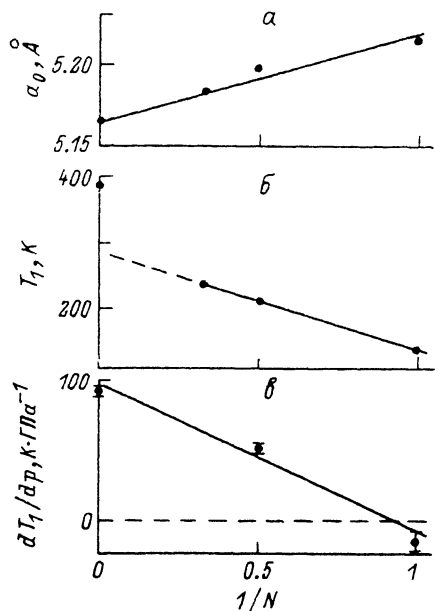


Рис. 2. Влияние числа связанных слоев октаэдров  $CdCl_6$  на параметр элементарной ячейки  $a_0$  (а), температуру ФП  $G_0 \rightarrow G_1$  (б) и величину  $dT_1/dp$  (в) для кристаллов  $(RbCdCl_3)_m(RbCl)_n$ .

что с ростом числа  $N$  связанных общими атомами хлора слоев уменьшается параметр  $a_0$  элементарной ячейки, характеризующий расстояние между атомами  $Cd$ , занимающими центры соседних октаэдров в слое (рис. 2, а). Иначе говоря, с увеличением  $N$  нарастает напряженность связи в цепочке атомов  $Cd-Cl-Cd$ , что должно приводить, по-видимому, к росту температуры  $T_1$ , при которой нарушается стабильность исходной фазы. Из рис. 2, б видно, что такая зависимость между величинами  $1/N$  и  $T_1$  действительно существует. Причем в ряду слоистых соединений наблюдается практически линейный рост  $T_1$ . Под влиянием гидростатического давления происходит уменьшение объема (параметров) элементарной ячейки и должно наблюдаться связанное с ним повышение температуры ФП  $G_0 \rightarrow G_1$ . Экспериментальные результаты для  $RbCdCl_3$  и  $Rb_3Cd_2Cl_7$ , характеризующихся наличием связанных слоев октаэдров, согласуются с таким ходом рассуждений. Из-за отсутствия достаточного по объему однородного кристалла не были проведены прямые измерения сдвига температуры ФП  $G_0 \rightarrow G_1$  в трехслойном  $Rb_4Cd_3Cl_{10}$ . Анализ данных по измерению температурных зависимостей параметров кристаллической ячейки этого кристалла [6] показал, что ФП  $G_0 \rightarrow G_1$  характеризуется положительным скачком величины коэффициента объемного расширения  $\Delta\beta$ . Таким образом, из уравнения Эренфеста  $dT_1/dp = (\Delta\beta/\Delta C) T_1$  следует, что и в трехслойном кристалле температура  $T_1$  должна расти с ростом давления. Несмотря на значительные различия величин сдвига температуры ФП  $G_0 \rightarrow G_1$  для  $RbCdCl_3$  и  $Rb_3Cd_2Cl_7$ , приведенные их значения  $\xi = T_1^{-1} \cdot dT_1/dp$  очень близки, составляют соответственно 0.255 и 0.267 ГПа<sup>-1</sup> и удовлетворительно согласуются с величинами  $\xi$ , определенными для других перовскитов [12].

В однослойном  $Rb_2CdCl_4$  увеличение гидростатического давления (уменьшение объема элементарной ячейки) приводит к понижению температуры ФП [4]. Этот результат согласуется с данными изучения влияния давления на однослойные

кристаллы других систем, а именно  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{FeCl}_4 - dT_1/dP = -22 \text{ К} \cdot \text{ГПа}^{-1}$  [13],  $\text{La}_2\text{CuO}_4 - dT_1/dP = -65 \text{ К} \cdot \text{ГПа}^{-1}$  [14]. Величины  $\xi$  для однослойных соединений достаточно близки между собой:  $\xi = -0.1$  ( $\text{Rb}_2\text{CdCl}_4$ ),  $-0.08$  ( $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{FeCl}_4$ ) и  $-0.15 \text{ ГПа}^{-1}$  ( $\text{La}_2\text{CuO}_4$ ).

Различие знаков сдвига температуры ФП  $G_0 \rightarrow G_1$  (рис. 2, в) в однослойных и многослойных кристаллах под влиянием давления, по-видимому, можно объяснить следующим образом. Как уже было сказано выше, параметром ФП  $G_0 \rightarrow G_1$  во всех кристаллах  $(\text{RbCdCl}_3)_m$  ( $\text{RbCl}$ ) $_n$  являются смещения атомов хлора, связанные с поворотами октаэдров  $\text{CdCl}_6$ . Это значит, что определяющими являются взаимодействия внутри цепочки атомов  $\text{Cd}-\text{Cl}-\text{Cd}$ . Для однослойных кристаллов взаимодействия такого рода характерны только внутри слоя октаэдров. Наличие хотя бы пары связанных слоев приводит к появлению межслоевых взаимодействий между атомами, принадлежащими разным слоям. Взаимодействие между слоями октаэдров, не связанными общими атомами хлора, по-видимому, не меняется в слоистых системах от кристалла к кристаллу. В пользу последнего предположения свидетельствуют данные о величинах параметров  $a_0$  и  $c_0$  элементарных ячеек: расстояние между атомами  $\text{Cd}$  в соседних смещенных слоях составляет  $\sim 8 \text{ \AA}$  во всех кристаллах с  $m = 1-3$  и  $n = 1$  (2, 3, 5, 6).

Суммируя результаты исследований, выполненных в настоящей работе и в работе [4], можно сказать, что наличие хотя бы попарно связанных слоев октаэдров в структуре слоистых перовскитоподобных кристаллов приводит к появлению в их свойствах черт, присущих каркасному перовскиту.

#### Список литературы

- [1] Seifert H. J., Koknat F. W. // *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*. 1968. V. 357. N 3. P. 314—324.
- [2] Aleksandrov K. S., Emelyanova L. S., Misyul S. V., Melnikova S. V., Gorev M. V., Kokov I. T., Schäfer A. D. // *Japanese J. Appl. Physics*. 1985. V. 24. Suppl. 24—2. P. 699—701.
- [3] Kruglik A. I., Vasilyev A. D., Aleksandrov K. S. // *Phase Transitions*. 1989. V. 15. N 1. P. 69—76.
- [4] Gorev M. V., Мельникова С. В., Флёрв И. Н. // *ФТТ*. 1987. Т. 29. № 7. С. 2084—2088.
- [5] Александров К. С., Коков И. Т., Мельникова С. В., Мисюль С. В., Флёрв И. Н. // *ФТТ*. 1988. Т. 30. № 12. С. 3652—3659.
- [6] Бовина А. Ф., Коков И. Т., Мельникова С. В., Мисюль С. В. // *ФТТ*. 1990. Т. 32. № 9. С. 2677—2683.
- [7] Александров К. С., Анистратов А. Т., Безносиков Б. В., Федосеева Н. В. *Фазовые переходы в кристаллах галоидных соединений АВХ<sub>3</sub>* / Под ред. М. П. Зайцевой. Новосибирск, 1981. 265 с.
- [8] Александров К. С. // *Кристаллография*. 1987. Т. 32. № 4. С. 937—950.
- [9] Флёрв И. Н. // *ФТТ*. 1976. Т. 18. № 3. С. 848—850.
- [10] Gesi K., Ozawa K., Hirotsu S. // *J. Phys. Soc. Japan*. 1975. V. 38. N 2. P. 463—466.
- [11] Midorikawa M., Ishibashi Y., Takagi Y. // *J. Phys. Soc. Japan*. 1976. V. 41. N 6. P. 2001—2004.
- [12] Флёрв И. Н., Горев М. В. // *Изв. АН СССР. Сер. физич.* 1987. Т. 51. № 12. С. 2190—2195.
- [13] Goto T., Yoshizawa M., Tanaki A., Fujimura T. // *J. Phys. C: Solid State Phys.* 1982. V. 15. N 14. P. 3041—3051.
- [14] Kim H. J., Moret R. // *Physica C*. 1988. V. 156. N 1—3. P. 363—368.

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

Поступило в Редакцию  
18 марта 1992 г.