

Эволюция структуры Rb_2ZnCl_4 в температурном диапазоне 4.2—310 К

© Б.Ш. Багаудинов, В.Ш. Шехтман

Институт физики твердого тела Российской академии наук,
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия
E-mail: bagautdi@issp.ac.ru

(Поступила в Редакцию 17 июля 1998 г.
В окончательной редакции 26 октября 1998 г.)

Рентгенодифрактометрическим методом исследованы температурное поведение параметров решетки и последовательность структурных перестроек в кристаллах Rb_2ZnCl_4 в интервале температур 4.2—310 К. Проведен анализ появления и изменений в системе сателлитных рефлексов, указывающий на структурные упорядочения. Ниже 74 К при переходе в моноклинную фазу (пространственная группа $A11a$) обнаружены аномалии в поведении параметров решетки и образование сверхструктурных рефлексов с волновым вектором $\mathbf{q} = \mathbf{a}^*/3 + \mathbf{b}^*/2 + \mathbf{c}^*/2$, соответствующим кратному возрастанию параметров a, b, c исходной $Pnma$ -фазы.

Тетрахлорцинкат рубидия Rb_2ZnCl_4 принадлежит к структурному типу $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ с общей формулой A_2BX_4 , где А — щелочной металл и BX_4 — тетраэдрические группы. Как и многие кристаллы этого семейства, Rb_2ZnCl_4 претерпевает при охлаждении серию фазовых переходов (ФП), которые представлены в табл. 1. Последовательность ФП: нормальная–несоразмерная–соразмерная фазы, изучены довольно подробно [1]; данные о низкотемпературном ФП при 74 К (моноклинная фаза IV) неполны и противоречивы. Так, симметричный анализ [2], исходя из гексагональной прототипической фазы $P6_3/mmc$, допускает три возможных пространственных группы для низкотемпературной моноклинной фазы: $P11a$, $A11a$ и $P1$. По данным рамановской спектроскопии [3,4] размер ячейки ниже 74.6 К предположительно удваивается по сравнению с соразмерной фазой III и пространственная группа становится $P12_11$ ($Z = 24$). Согласно измерениям диэлектрических характеристик, фаза ниже 74 К является сегнетоэлектрической с поляризацией вдоль осей \mathbf{a} и \mathbf{b} , что позволило предположить в этом случае существование пространственной группы $P11a$ [5,6]. ЯМР-изучение атомов Cl в кристаллах Rb_2ZnCl_4 [7], а также расчеты методом молекулярной динамики [8] привели к выводу, что симметрия фазы IV — моноклинная $A11a$. Структура фазы IV при 60 К была определена нейтронографическим методом в пространственной группе $Pna2_1$ без учета мультипликации ячейки ниже 74 К [9]. Позднее нейтронными исследованиями ниже 74 К были зафиксированы сверхструктурные рефлексы в позициях $(0, k + 1/2, l + 1/2)$ [10,11]. Недавние рамановские исследования обнаружили образование новых мод при 80 и 50 К, на основании которых была предположена возможность существования новой несоразмерной фазы в этом температурном диапазоне [12,13]. Отметим, что дополнительная низкотемпературная несоразмерная фаза среди кристаллов семейства A_2BX_4 обнаружена ранее только в кристаллах K_2ZnCl_4 нейтронографическими исследованиями [10,14,15]; последующее рентгеновское исследование с использованием синхротронного излучения не подтвердило несоразмерный характер этой фазы [16].

Надежное выяснение последовательности ФП в кристалле Rb_2ZnCl_4 как модельном объекте представляется существенным для понимания особенностей семейства сегнетоэлектриков A_2BX_4 . Особого внимания требует изучение структуры низкотемпературной фазы IV, рентгеновские данные о которой до сих пор отсутствуют. С этой целью в данной работе было предпринято систематическое рентгенодифракционное исследование конфигурации обратной решетки и измерение межплоскостных расстояний в широкой температурной области 4.2—310 К.

1. Эксперимент

Образцы вырезались из кристалла Rb_2ZnCl_4 , выращенного из водного раствора выпариванием при 297 К. Использовались оптически прозрачные монокристалльные срезы (100), (010), (001) размерами $2 \times 1.5 \times 0.3 \text{ mm}^3$. Для измерений образцы помещались в гелиевый криостат, обеспечивающий поддержание температуры с точностью не хуже 0.1 К. Измерения проводились на дифрактометре Siemens (Bruker) D500 (CuK_α -излучение), приспособленном для двукружной гониометрии монокристаллов. Прибор позволял регистрировать интенсивность при режимах сканирования $\theta/2\theta$, θ и по неискаженной сетке обратной решетки (q -сканирование). Записи карт двумерных распределений интенсивности в заданных секторах обратной решетки осуществлялись с помощью компьютерной программы на базе предварительно измеренных параметров решетки кристалла. Межплоскостные расстояния вдоль кристаллографических осей исходной высокотемпературной фазы определялись по центрам тяжести брегговских отражений (12, 0, 0), (080), (0, 0, 16), записанных по схеме $\theta/2\theta$. Точность измерений была не хуже $1.4 \times 10^{-4} \text{ \AA}$. Перед каждой записью профиля интенсивности дифракционного рефлекса образец выдерживался $\sim 10 \text{ min}$ при заданной температуре. Анализ погасаний дифракционных пиков и поиск сателлитных рефлексов проводился сканированием в узловых плоскостях ($\mathbf{a}^*\mathbf{b}^*0$), ($0\mathbf{b}^*\mathbf{c}^*$) и ($\mathbf{a}^*0\mathbf{c}^*$).

Таблица 1. Последовательность фазовых переходов Rb_2ZnCl_4

Температура ФП	$T_1 = 74$ К	$T_c = 192$ К	$T_i = 303$ К	
Фаза	IV	III	II	I
Пространственная группа	$A11a$	$P(Pn21a : -1 - 1s)$	$P(Pnma : -1ss)$	$Pnma$
Параметры ячейки	$a' = 3a$ $b' = 2b$ $c' = 2c$	$a' = 3a$ $b' = b$ $c' = c$	$a' \sim 3a$ $b' = b$ $c' = c$	$a = 9.272 \text{ \AA}$ $b = 7.285 \text{ \AA}$ $c = 12.733 \text{ \AA}$
Волновой вектор	$(1/3)a^* + (b^* + c^*)/2$	$(1/3)a^*$	$(1/3 - \delta)a^*$	
Формульное число	$Z = 48$	$Z = 12$		$Z = 4$

2. Результаты и обсуждение

Температурный ход межплоскостных расстояний. Данные измерений межплоскостных расстояний d_{100} , d_{010} , d_{001} и объема ячейки от 4.2 до 310 К представлены на рис. 1. В исходной $Pnma$ фазе выше T_i структура кристалла Rb_2ZnCl_4 (тип β - K_2SO_4) характеризовалась параметрами решетки $a = 9.272(2) \text{ \AA}$, $b = 7.285(3) \text{ \AA}$, $c = 12.733(2) \text{ \AA}$. Соотношение $c \sim \sqrt{3}b$ может служить указанием на гексагональную прафазу по аналогии с родственными соединениями семейства β - K_2SO_4 , хотя для Rb_2ZnCl_4 до плавления при ~ 810 К не отмечалось перехода в гексагональную фазу. Значения коэффициентов термического расширения (КТР), соответствующие областям существования наблюдаемых фаз, приведены в табл. 2 с учетом данных для интервала 310–363 К, полученных в [17]. Измерения не показали заметных особенностей в температурных точках T_i и T_c (рис. 1). Ярко выраженные аномалии обнаруживаются в области третьего ФП при $T_1 = 74$ К на осях **b** и **c**. Скачки КТР в окрестности 74 К указывают на фазовый переход второго рода. Примечательной особенностью является возникновение отрицательного КТР вдоль оси **b** во всем интервале существования низкотемпературной фазы. Аналогичное поведение КТР вдоль кристаллографической оси **b** было обнаружено в моноклинной фазе у родственного кристалла K_2ZnCl_4 [18]. Отметим, что в базовой ячейке β - K_2SO_4 перпендикулярно к наименьшему параметру b располагаются две зеркальные плоскости m (на уровнях $1/4b$ и $3/4b$), на которых находятся все атомы ячейки A_2BX_4 ($Z = 4$) за исключением восьми атомов X, принадлежащих позиции общего положения. Такое "слоистое" строение затем незначительно искажается в областях несоразмерной II и соразмерной III фаз. Согласно структурным данным для родственного кристалла K_2CoCl_4 [19], в моноклинной фазе происходят смещения атомов по направлению оси **b**. Возможно, что аналогичные смещения в Rb_2ZnCl_4 приводят к "разбуханию" оси **b** при охлаждении кристалла. На ориентированные атомные смещения в кристалле Rb_2ZnCl_4 при 74 К указывает и обнаружение мягкой моды при нейтронографических исследованиях в области этого ФП [10,11].

Эволюция несоразмерная II–соразмерная III фазы. Конфигурация обратной решетки Rb_2ZnCl_4 претерпевает значительные трансформации при всех ФП. Особенно это проявляется в появлении и изменении дополнительных (сателлитных и сверхструктурных) рефлексов. Ниже $T_i = 303$ К на дифракционном эксперименте выявляются сателлитные рефлекссы. Рассмотрим развитие сателлитов на отражающей плоскости $(hk0)$, представленное на рис. 2. Сателлиты этой плоскости связаны с упорядочением ориентаций тетраэдров и смещениями атомов Rb, которые перпендикулярны к оси **c** [20]. Сателлитные рефлекссы первого порядка располагаются вблизи позиций $G_{200}/3$, а не вокруг $G_{100}/3$, где G_{200} — вектор обратной решетки 200 исходной нормальной $Pnma$ -фазы по направлению плоскости скользящего отражения вдоль оси **a**. В несоразмерной фазе с уменьшением температуры происходит увеличение интенсивности и изменение позиции сателлитных рефлекссов и также появление новых сателлитов более высокого порядка. Температурное поведение параметра несоразмерности δ , определенное из позиции сателлита первого порядка $(2/3 + \delta, 6, 0)$ представлено на рис. 3. В низкотемпературной части несоразмерной фазы обнаружены сателлиты высших гармоник от 2-го порядка при 240 К до 5-го порядка вблизи ФП в соразмерную фазу. Это указывает, что с возрастанием амплитуд атомных модуляций гармоники более высокого уровня смягчаются с образованием доменоподобного

Таблица 2. КТР в температурных интервалах четырех фаз Rb_2ZnCl_4 ($\times 10^{-5} K^{-1}$)

Пространственная группа, температурный интервал	α_{100}	α_{010}	α_{001}
$Pnma$ 363–310 К [17]	4.38	6.00	4.95
$P(Pnma : -1ss)$ 303–195 К	4.68	3.56	5.43
$P(Pn21a : -1 - 1s)$ 192–74 К	3.86	3.33	3.92
$A11a$ 74–4.2 К	1.37	–1.30	11.20

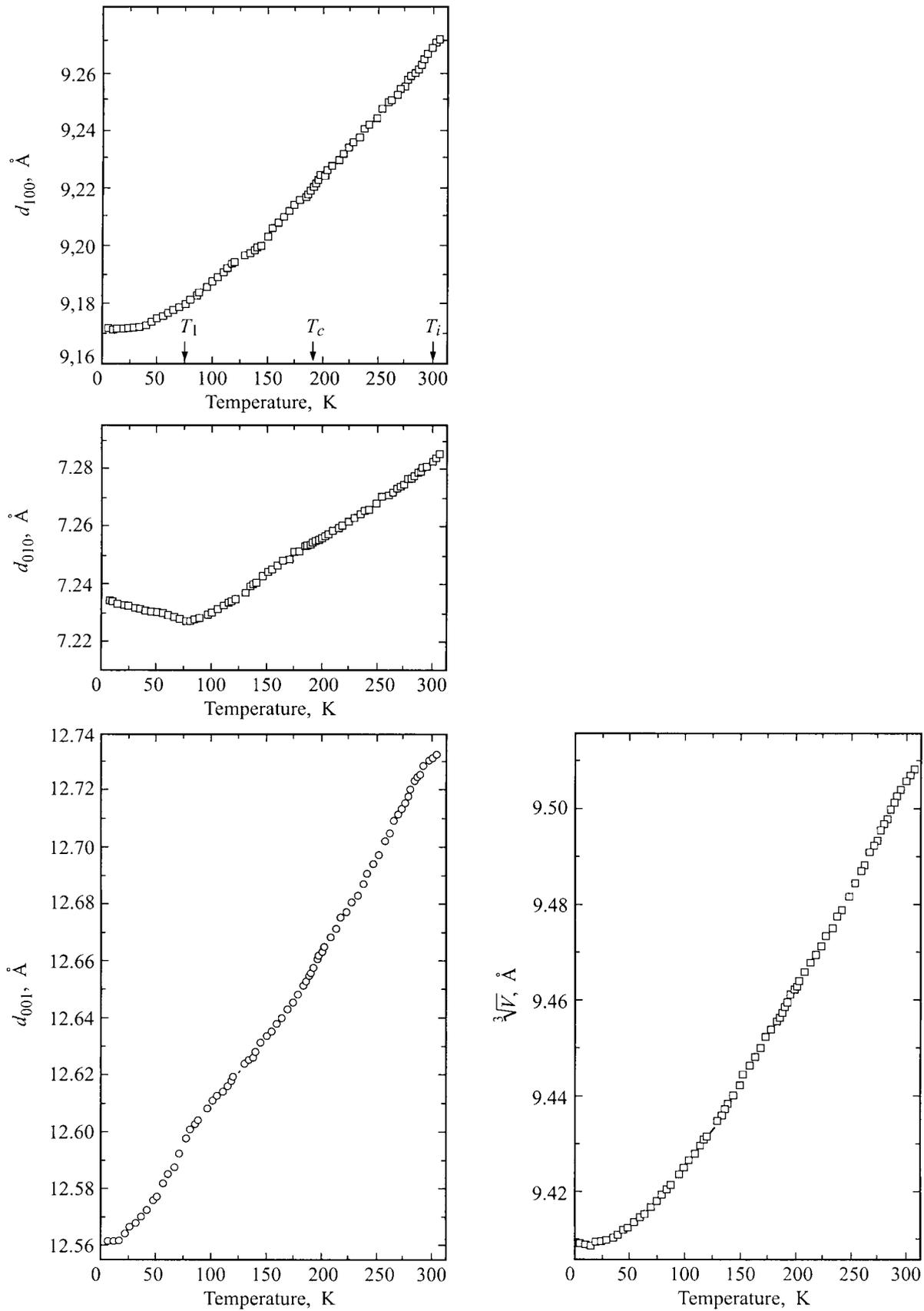


Рис. 1. Температурные зависимости межплоскостных расстояний d_{100} , d_{010} , d_{001} и объема решетки кристалла Rb₂ZnCl₄. Измерения проводились в режиме нагрева.

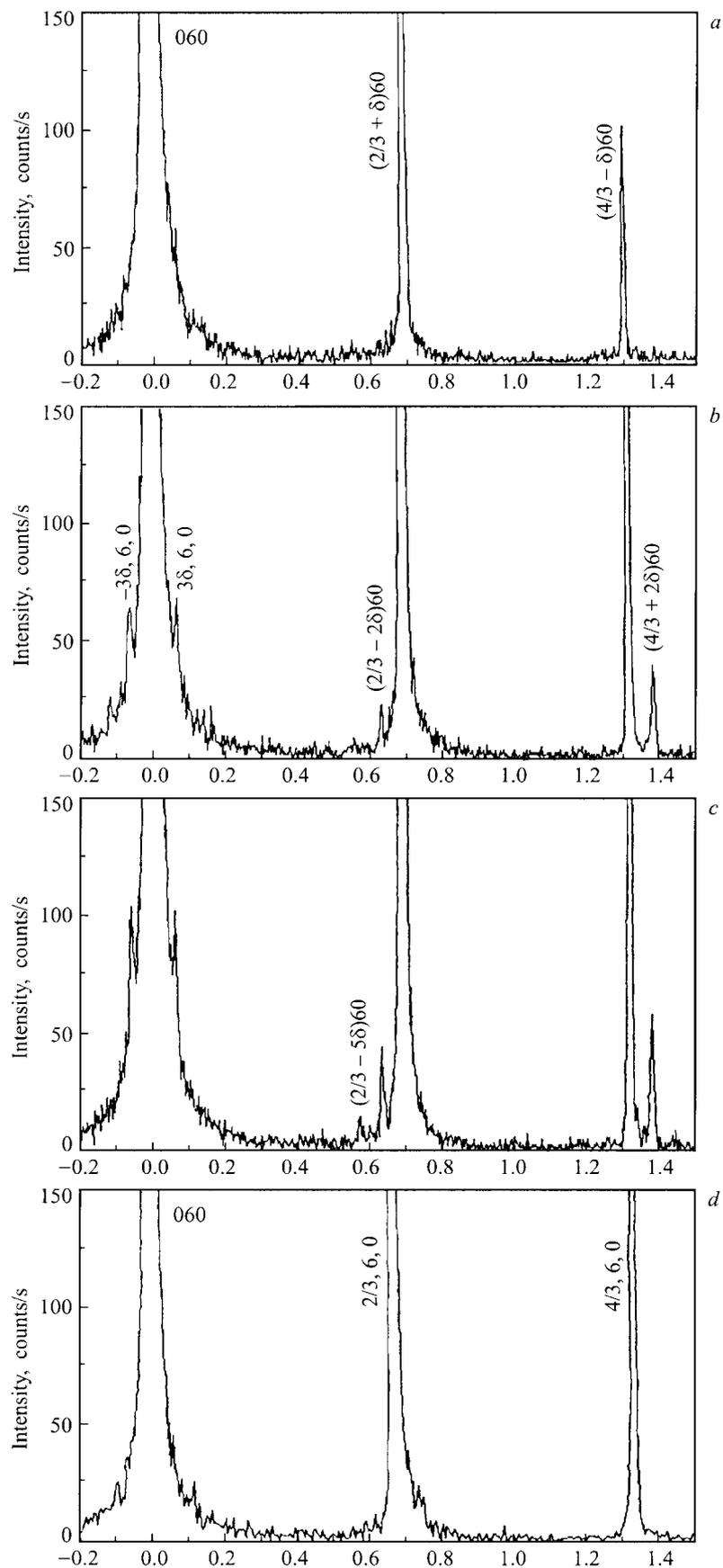


Рис. 2. Расположение брегговского (060) и спутанных рефлексов вдоль узлового ряда ($h60$) при температурах 293 (a), 210 (b), 204 (c), 190 К (d).

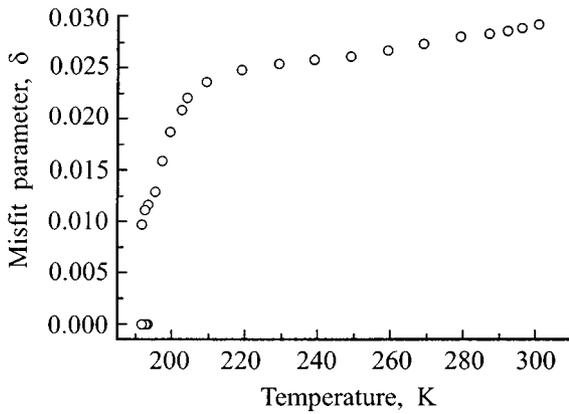


Рис. 3. Температурная зависимость параметра несоответствия δ .

строения [21,22]. Сателлиты порядка m располагаются в позиции $\mathbf{G} \pm m(2/3 + \delta)\mathbf{a}^*$, где \mathbf{G} — брегговский рефлекс от которого происходит m -ый сателлит. Сателлиты 2, 4, 5 порядка были обнаружены вокруг первичных сателлитных рефлексов. Эти позиции находятся в области расширенной зоны Бриллюэна и отображают искажения структуры соответствующие размягчению оптической моды Σ_2 . Асимметрия в окрестности сателлитов 1-го порядка связана влиянием гармоник на структурные искажения. Гармоники 4 и 7, расположенные со стороны больших углов отражения от сателлита $(2/3 + \delta)\mathbf{a}^*$, значительно меньше, чем гармоники 2 и 5, фиксируемые со стороны наименьших углов. В отличие от первичных сателлитов, брегговские рефлексы $(hk0)$ имеют симметричное окружение с обеих сторон сателлитами 3-го порядка, связанными соответственно с рефлексами $(2 \pm h, k, 0)$. Эти сателлиты входят в область нормальной бриллюэновской зоны и соответствуют акустической моде Σ_3 . Искажения гармоники 3 моды Σ_3 с $\mathbf{q} = 3\delta\mathbf{a}^*$ определяют синусоидальную поляризацию несоответственной фазы вблизи lock-in-перехода, а в сегнетофазе, преобразуясь в смещения моды \mathbf{B}_{2u} , определяют поляризацию вдоль оси b [21]. Структура несоответственной фазы Rb_2ZnCl_4 [20] была определена при 210 К в гармоническом приближении, т. е. с учетом интенсивностей сателлитных отражений только 1-го порядка. Фиксация высших гармоник сателлитных рефлексов указывает, что реальные структурные искажения описываются наложением оптических Σ_2 (гармоники 1,4,5) и акустических Σ_3 (гармоники 3) мод. Сателлиты при охлаждении приближаются к рациональным позициям и скачком схлопываются в сверхструктурные рефлексы, соответствующие волновому вектору $\mathbf{q} = 1/3\mathbf{a}^*$ при 192 К, где $\delta = 0$ (рис. 2). На характер первого рода lock-in-перехода также указывает расщепление первичного сателлитного рефлекса в области гистерезиса [23].

Сателлиты более слабой интенсивности были фиксированы на плоскости $(h01)$ (рис. 4). В области фаз II и III эти сателлиты не чувствительны к смещениям

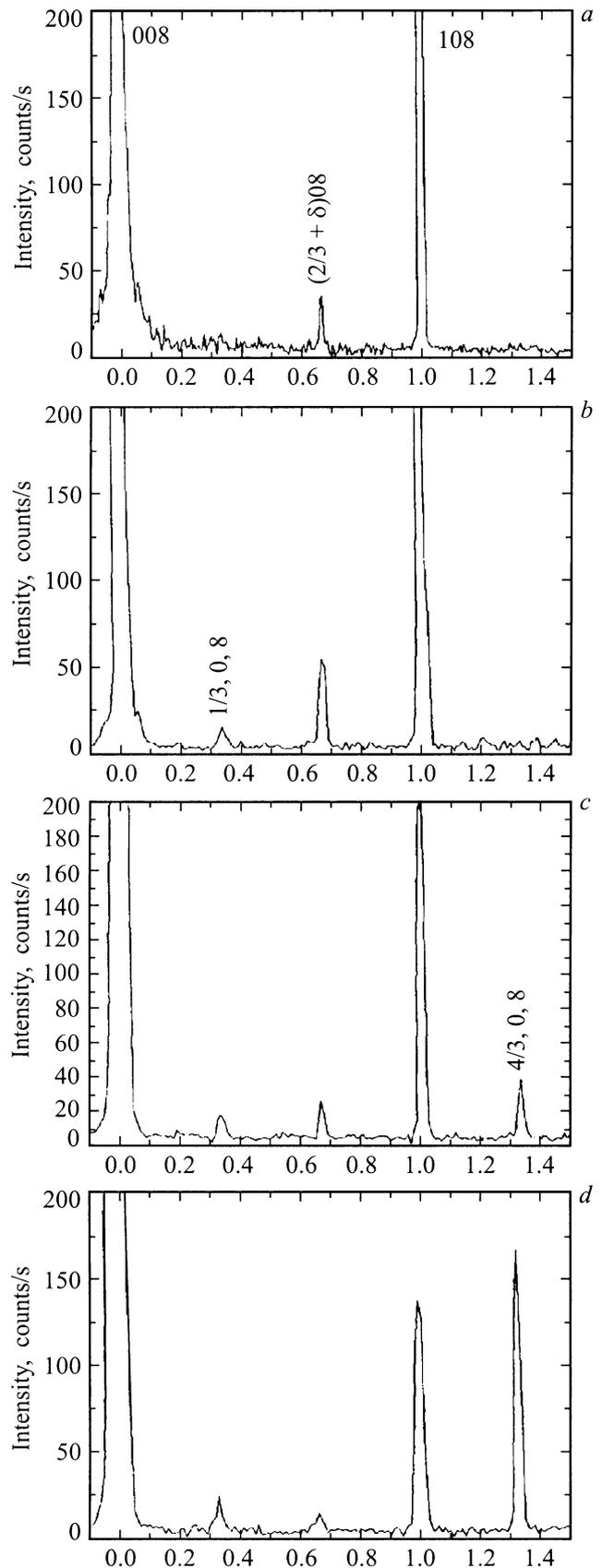


Рис. 4. Расположение брегговского (008) и сателлитных рефлексов вдоль узлового ряда $(h08)$ при температурах 210 (a), 108 (b), 65 (c), 9 К (d).

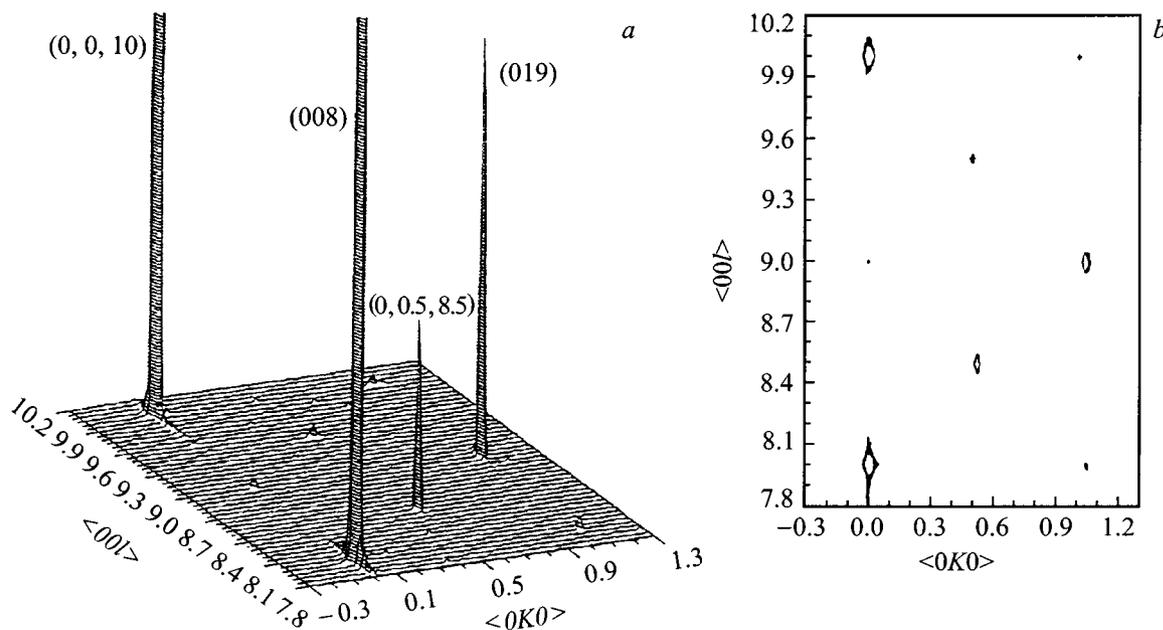


Рис. 5. Карта распределения рассеянной интенсивности участка плоскости (00l) при 10 К (a) и ее проекция (b).

атомов Rb, происходящим в перпендикулярном направлении, и поэтому содержат информацию только об упорядочении групп $ZnCl_4$. В этой плоскости сателлиты расположены в позициях, близких к $G_{100}/3$ в направлении оси **a**. Сателлитов высших гармоник на этой отражающей плоскости не было обнаружено. В области низкотемпературной моноклинной фазы сателлиты плоскости (h0l) становятся более интенсивными, возможно, из-за включения вклада смещений атомов Rb.

Во всей температурной области выше 74 К для брегговских рефлексов наблюдались условия, соответствующие скользящим плоскостям **a** ($hk0 : h = 2n$) и **b** ($0kl : k + 1 = 2n$). При этом условие скользящей плоскости **a** ниже 192 К сохраняется с учетом утроения трансляционной компоненты вдоль оси **a**. Эти условия согласуются с пространственными группами нормальной $Pnma$, усредненной $Pnma$ структурой в несоизмерной и полярной $Pn2_1a$ фаз (табл. 1).

Пространственная группа фазы IV. Условие существования рефлексов $hk0 : h = 2n$ ниже 74 К указывает на сохранение плоскости скользящего отражения **a**, перпендикулярной к оси **c**, и в низкотемпературной моноклинной фазе. Для этой фазы характерны трансформация обратной решетки в плоскости (0k1). Ниже 74 К обнаруживаются дополнительные рефлексы в позициях $q = (b^* + c^*)/2$. На рис. 5 приведена карта двумерного распределения рассеянной интенсивности на этой плоскости при $T = 10$ К. Такая карта позволила определить положения максимумов интенсивностей пиков и также найти условия погасаний для данной плоскости. Сверхструктурные рефлексы фиксируются в позициях, когда обе величины h и k — полуцелые числа,

а когда их сумма является полуцелым числом, они погашены. В новых, удвоенных обозначениях ($k' = 2k$, $l = 2l$) эти условия погасаний дифракционных пиков ($0k'l' : k' + l' = 2n$, $0k'0 : k' = 2n$, $00l' : l' = 2n$) в плоскости (0k1) согласуются с центрированной про-

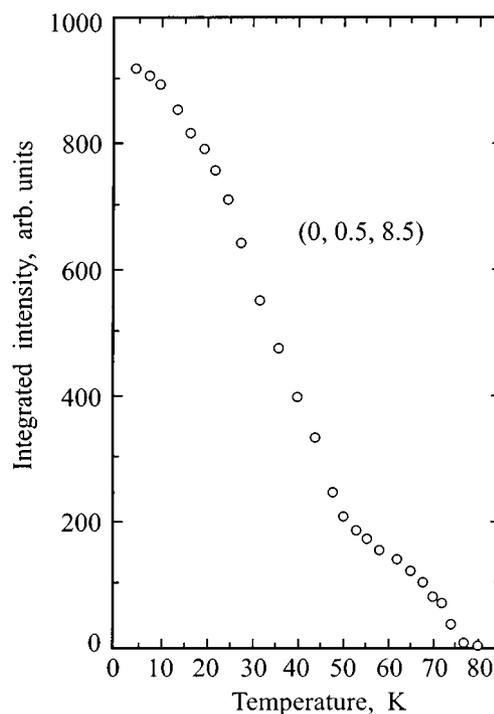


Рис. 6. Температурная зависимость интегральной интенсивности сверхструктурного рефлекса (0, 0.5, 8.5).

странственной группой $A11a$. При этом объем ячейки возрастает двенадцатикратно ($3 \times 2 \times 2$) в сравнении с исходной $Pnma$ -фазой; соответственно, формульное число $Z = 48$. Мы выбрали более интенсивный из доступных для исследований сверхструктурный рефлекс $(0, 0.5, 8.5)$ для изучения температурного поведения позиции и интенсивности (рис. 6). Сканировались сечения сателлита вдоль направлений \mathbf{b}^* и \mathbf{c}^* при разных температурах; позиция сателлита не изменялась, что является указанием на соразмерный характер модуляций. На рис. 6 видна аномалия в поведении интенсивности в области 50 К и остаточная интенсивность выше 74 К за счет диффузного рассеяния; при этом ширина сверхструктурных пиков становилась гораздо больше, чем у брегговских рефлексов. Изменения условий погасаний в температурных областях выше и ниже 50 К не были обнаружены. Возможно аномалия в поведении интенсивности сверхструктурного рефлекса $(0, 0.5, 8.5)$ в данной области связана с перестройками сегнетоэлектрических доменов $(\mathbf{b}^* + \mathbf{c}^*)/2$ в более однородное распределение вдоль \mathbf{a}^* . Перестройка этих доменов происходит либо через локальные упорядочения тетраэдров $ZnCl_4$, либо через напряжения между доменами.

Таким образом проведенный анализ позволил установить, что в кристаллах Rb_2ZnCl_4 во всей температурной области, начиная с T_i , происходят процессы, связанные с упорядочением тетраэдрических групп, что фиксируется по возникновению и модификации дополнительных рентгеновских рефлексов. Эволюция упорядочения тетраэдрических групп в кристаллах Rb_2ZnCl_4 проходит следующими ступенями: в исходной $Pnma$ -фазе тетраэдры $ZnCl_4$ характеризуются разворотами между двумя эквивалентными позициями, связанными зеркальной плоскостью симметрии; в несоразмерной фазе имеется замороженное бесконечное число ориентаций между этими двумя позициями; в соразмерной — три определенные позиции и, наконец, в низкотемпературной моноклинной фазе единственная ориентация характерна для всех тетраэдров.

При этом изменения в межплоскостных расстояниях незначительны, кроме области ФП в низкотемпературную моноклинную фазу при 74 К. Установлено, что моноклинная фаза имеет симметрию $A11a$ и характеризуется сверхструктурными рефлексами $\mathbf{q} = \mathbf{a}^*/3 + \mathbf{b}^*/2 + \mathbf{c}^*/2$, соответствующими утроению параметра a и удвоению параметров b, c исходной $Pnma$ -фазы. Эта фаза представляет интерес для полного структурного анализа в дальнейшем. Проявления несоразмерных структурных перестроек между орторомбической $Pn2_1a$ и моноклинной $A11a$ -фазами не было обнаружено.

Авторы благодарны В.В. Гладкому за предоставление кристаллов, И.М. Шмытько за гелиевый криостат, И.К. Бдикину и Н.А. Дороховой за программу q -сканирования.

Список литературы

- [1] H.Z. Cummins. Physics Reports **185**, 211 (1990).
- [2] V. Dvorak, R. Kind. Phys. Stat. Sol. **B107**, K109 (1981).
- [3] E. Francke, M.L. Postollec, J.P. Mathieu, H. Poulet. Solid State Commun. **33**, 155 (1980).
- [4] M. Wada, A. Sawada, Y. Ishibashi. J. Phys. Soc. Jpn. **50**, 2, 531 (1981).
- [5] P. Gunter, R. Sanctuary. F. Rohner, H. Arend, W. Seidenbusch. Solid State Commun. **37**, 883 (1981).
- [6] H.-G. Unruh, J. Stromich. Solid State Commun. **39**, 737 (1981).
- [7] P. Muralt, E. Voit, R. Kind. Phys. Stat. Sol. **B119**, K65 (1983).
- [8] H.M. Lu, J.R. Hardy. Phys. Rev. **B45**, 14, 7609 (1992).
- [9] M. Quilichini, J. Pannetier. Acta Cryst. **B39**, 657 (1983).
- [10] H. Mashiyama, K. Sugimoto, Y. Oohara, H. Yoshizawa. J. Phys. Soc. Jpn. **61**, 9, 3042 (1992).
- [11] M. Quilichini, V. Dvorak, P. Boutrouille. J. Phys. I (France) **1**, 1321 (1991).
- [12] I. Noiret, A. Hedoux, Y. Guinet, G. Odou. Ferroelectrics **185**, 233 (1996).
- [13] I. Noiret, Y. Guinet, A. Hedoux. Phys. Rev. **B52**, 13 206 (1996).
- [14] K. Gesi K. J. Phys. Soc. Jpn. **59**, 2, 416 (1990).
- [15] K. Gesi K. J. Phys. Soc. Jpn. **61**, 1225 (1992).
- [16] K. Hasebe, T. Asahi, H. Kasano, H. Mashiyama, S. Kishimoto. J. Phys. Soc. Jpn. **63**, 9, 3340 (1994).
- [17] K. Itoh, A. Hinasada, H. Matsunaga, E. Nakamura. J. Phys. Soc. Jpn. **52**, 2, 664 (1983).
- [18] И.Н. Флеров, Л.А. Кот. ФТТ **23**, 8, 2422 (1981).
- [19] H. Mashiyama. J. Phys. Soc. Jpn. **60**, 1, 180 (1991).
- [20] A. Hedoux, D. Grebille, J. Jaud, G. Godefroy. Acta Cryst. **B45**, 370 (1989).
- [21] S.R. Andrews, H. Mashiyama. J. Phys. C: Solid State Phys. **16**, 4985 (1983).
- [22] I. Aramburu, G. Madariaga, D. Grebille, J.M. Perez-Mato, T. Breczewski. J. Phys. I (France) **7**, 371 (1997).
- [23] Б.Ш. Багаутдинов, В.В. Гладкий, В.А. Кириков, И.М. Шмытько. ФТТ **38**, 5, 1368 (1996).