

СПЕКТРЫ КР И СТРУКТУРНЫЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В КРИСТАЛЛЕ Rb_2CdCl_4

А.Д.Шефер, В.Ф.Шабанов, К.С.Александров

Методом комбинационного рассеяния света (КР) исследован структурный фазовый переход в перовскитоподобном монокристаллическом Rb_2CdCl_4 . Ниже точки перехода обнаружена "мягкая" мода решеточных колебаний, восстанавливающая исходную фазу G_0 .

Среди веществ, перспективных к применению в различных областях электро-, магнито- и акустооптики, квантовой электроники, особое место занимает семейство слоистых кристаллов с общей формулой A_2BX_4 или ABX_4 ($KFeF_4$, $RbFeF_4$, $(CH_3NH_3)_2MnCl_4$, $TlAlF_4$ и др.). Эти соединения последнее время интенсивно исследуются различными методами с целью выявления структурных и динамических характеристик. Общая структура таких соединений представляет собой каркас из октаэдрических групп, уложенных слоями. В полостях между слоями находятся катионы металлов или органических комплексов¹⁻⁴. Устойчивость структур типа ABX_4 , а следовательно, и динамика фазовых переходов обусловлена подвижностью октаэдрических слоев, как это имеет место в кристаллах $CsFeF_4$, $RbAlF_4$, $TlAlF_4$ ⁵⁻⁷, где фазовые переходы типа смещения связаны с отклонением осей октаэдров относительно осей кристалла. С другой стороны, в кристаллах типа A_2BX_4 ($(CH_3NH_3)_2MnCl_4$) фазовые переходы обусловлены главным образом процессами упорядочения⁸.

Рассматриваемый кристалл Rb_2CdCl_4 относится к семейству A_2BX_4 и интересен тем, что в нем нет легких катионов, обычно упорядочивающихся при таких фазовых переходах⁸. В

работе ⁹ было показано, что Rb_2CdCl_4 имеет при комнатной температуре симметрию $14/mmm$ при двух формульных единицах в элементарной ячейке. Авторами ⁹ был обнаружен около 133 К фазовый переход с удвоением объема ячейки. Анализ результатов эксперимента привел их к выводу о предпочтительно ромбической структуре для низкотемпературной фазы G_1 кристалла.

Целью настоящей работы было выяснение методом КР температурных динамических особенностей в структуре кристалла Rb_2CdCl_4 .

Эксперимент проводился на автоматизированном спектральном комплексе, включающем лазер ЛГ-106М, спектрометр ДФС-24, адаптированный к средствам автоматизации, ЭВМ СМ-3, набор модулей КАМАК, средства визуализации спектров (графический дисплей, планшетный графопостроитель). Пакет независимых программных модулей, реализованный в среде операционной системы RSX-11M, позволяет осуществлять сбор данных и управление экспериментом, визуализацию спектров в желаемом виде, вторичную обработку спектров, создавать долговременный банк спектров ¹⁰.

Спектры КР кристалла Rb_2CdCl_4 были получены во всех компонентах тензора рассеяния КР в обеих фазах в интервале температур 10 – 300 К. В низкотемпературном эксперименте применялся гелиевый криостат со стабилизацией температуры с точностью $\pm 0,5$ К. Геометрия съемки – 90-градусная.

При комнатной температуре выявлены все разрешенные правилами отбора линии решеточных колебаний (рис. 1). С понижением температуры вплоть до точки фазового перехода в спектре не были обнаружены какие-либо аномалии в поведении частот или интенсивностей линий. Ниже перехода линии с частотой 46 и 85 $см^{-1}$ начинают расщепляться на две компоненты. Одна из компонент проявляется в поляризации (yz), другая – в (xz). Это расщепление растет с понижением температуры (рис. 2), достигая при $T = 10$ К 14 и 18 $см^{-1}$, соответственно.

Проведенное теоретико-групповое рассмотрение колебательных мод в обеих фазах G_0 и G_1 привело к следующим неприводимым представлениям, активным в КР:

$$\Gamma(G_0) = 2A_{1g} + 2E_g ; \quad \Gamma(G_1) = 5A_g + 3B_{1g} + 4B_{2g} + 6B_{3g} .$$

В соответствии с видом тензора КР ромбических кристаллов ¹¹ моды расщепленных компонент имеют симметрию B_{3g} и B_{2g} . Выявленное расщепление возникло за счет снятия вырождения у колебаний типа E_g при фазовом переходе $G_0 \rightarrow G_1$.

Важная особенность обнаружена в спектре диагональной компоненты (zz), (рис. 3). Ниже точки перехода из крыла линии релеевского рассеяния начинает выступать линия ν_s , частота которой аномально растет при удалении от точки фазового перехода. Поведение квадрата частоты этой линии показывает, что в окрестности фазового перехода имеется линейная зависимость от температуры, что характерно для "мягкой" моды. Теоретико-групповой анализ форм движения в фазе G_1 дает, что в полностью симметричных решеточных колебаниях участвуют и ионы Rb, и ионы Cl. Следовательно "мягкая" мода ν_s вызвана колебаниями подрешеток Rb и Cl. Поскольку фазовый переход происходит с изменением объема элементарной ячейки, то ν_s обусловлена конденсацией фонона с границы зоны Бриллюэна.

Обращает на себя внимание большая ширина всех линий (6 – 10 $см^{-1}$) в спектре не только фазы G_0 , но и в широком температурном интервале (вплоть до 50 К) фазы G_1 . На наш взгляд это свидетельствует о том, что в фазе G_1 Rb_2CdCl_4 , как и в ряде других подобных кристаллов ¹², обладающих фазовыми переходами, амплитуды тепловых колебаний атомов, которым предстоит сместиться при переходе $G_0 \rightarrow G_1$ аномально велики. В фазе G_1 появляется постоянная составляющая угла поворота октаэдров, соответствующая нарастанию параметра порядка и $\nu_s(T)$, а тепловые движения атомов относительно новых равновесных положений "вымерзают" лишь постепенно с понижением температуры. По этой причине фаза G_1 еще частично разупорядочена и не исключен второй фазовый переход при более низких температурах.

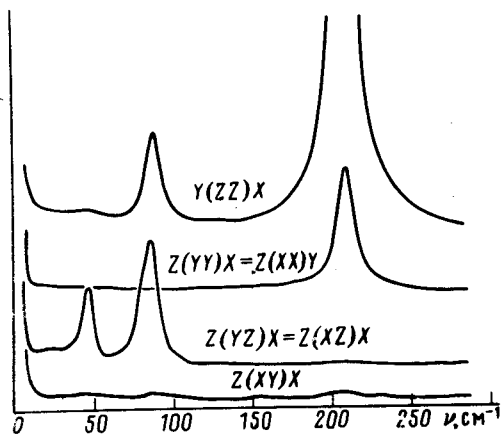


Рис. 1. Полный спектр кристалла Rb_2CdCl_4 при комнатной температуре

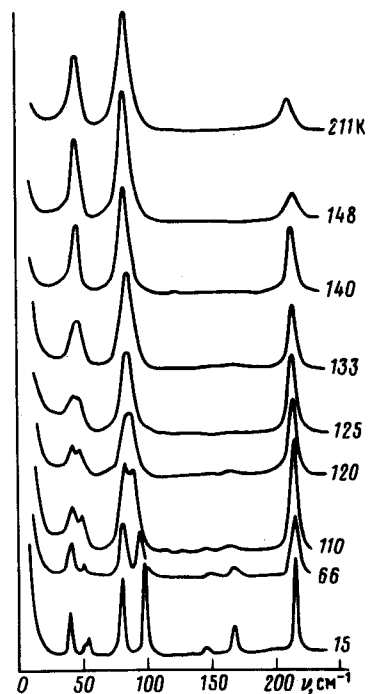


Рис. 2. Спектр КР кристалла Rb_2CdCl_4 в поляризации $z(yz + xz)x$ при различных температурах

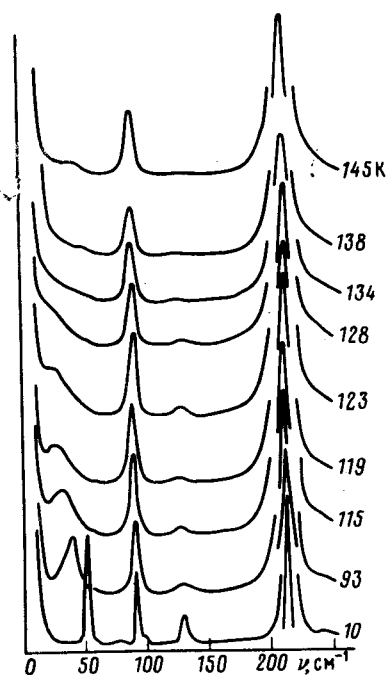


Рис. 3. Температурная зависимость спектра КР в поляризации $y(zz)x$ ($\nu_s = 52 \text{ cm}^{-1}$ при $T = 10 \text{ K}$)

Таким образом, исследуемый фазовый переход в Rb_2CdCl_4 , в отличие от кристаллов той же структуры с крупными молекулярными катионами ⁸, является преимущественно переходом типа смещения с хорошо наблюдаемой в низкотемпературной фазе "мягкой" модой решеточных колебаний.

Литература

1. Hidaka M., Garrard B.J., Wanklyn B.M.R. Solid State Phys., 1979, 12, 2737.
2. Kind R., Plesko S., Roos J. Phys. Stat. Sol., 1978, a47, 233.
3. Leble A., Pousseau J.J., Fayet J.C., Pannetier J., Fourquet J.L., Pape R. Phys. Stat. Sol., 1982, a69, 249.
4. Couzi M., Loyszance P.L., Mokhlisse R., Bulou A., Fouquet J.L. Ber. Buns. Phys. Chem., 1983, 87, 232.
5. Hidaka M., Wood I.G., Wondre F.R. Solid State Phys., 1979, 12, 4179.
6. Kleeman W., Schäfer F.J., Nouet J. Solid State Phys., 1982, 15, 197.
7. Александров К.С., Безносиков Б.В., Мисюль С.В. Препринт ИФ СО АН СССР, № 333Ф, Красноярск, 1985.

8. *Petzelt J. J. Phys. Chem. Solids*, 1975, 36, 1005.
9. *Aleksandrov K.S., Emelyanova L.S., Misjul S.V., Kokov I.T. Solid State Com.*, 1985, 53, 835.
10. *Мальбин М.Г., Кравцов Б.А. Препринт ИФ СО АН СССР, № 334Ф, Красноярск, 1985.*
11. *Пуле А., Матъе Ж.-П. Колебательные спектры и симметрия кристаллов, М.: 1973.*
12. *Makarova I.P., Misjul S.V., Muradyan L.A., Bovina A.F., Simonov V.I., Aleksandrov K.S. Anharmonic Thermal Atomic Vibrations in the Cubic Phase of Cs₂NaNdCl₆ Single Crystals. Phys. Stat. Sol.*, 1984, b121, 481.

Институт физики им. Л.В.Киренского
Академии наук СССР
Сибирское отделение

Поступила в редакцию
20 декабря 1986 г.
После переработки
21 апреля 1986 г.