

Посвящается памяти К.С. Александрова

СПЕКТР КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ЭЛЬПАСОЛИТЕ Rb_2KInF_6

© 2011 г. А. С. Крылов, С. Н. Крылова, А. Н. Втюрин, Н. В. Суровцев*,
С. В. Адищев*, В. Н. Воронов, А. С. Орешонков

Институт физики СО РАН, Красноярск

E-mail: slanky@iph.krasn.ru

* *Институт автоматики и электрометрии СО РАН, Новосибирск*

Поступила в редакцию 11.06.2010 г.

Исследованы спектры комбинационного рассеяния света кристалла эльпасолита Rb_2KInF_6 в широкой области температур, включающей области двух фазовых переходов — из кубической в тетрагональную и затем — в моноклинную фазу. Обнаружен и количественно проанализирован ряд аномалий, связанных с перестройкой структуры при переходах как в области внутренних колебаний октаэдрических молекулярных ионов InF_6 , так и низкочастотных колебаний решетки. Результаты количественного анализа температурных зависимостей параметров спектральных линий хорошо согласуются с данными термодинамических измерений, характеризующих фазовые переходы.

ВВЕДЕНИЕ

Перовскитоподобный кристалл Rb_2KInF_6 относится к семейству эльпасолитов $A_2B^{(1)}B^{(2)}X_6$, где A , B — катионы металлов либо более сложные молекулярные ионы, X — анионы кислорода либо галогенов [1]. Как правило, один из высокополяризуемых катионов образует достаточно жесткую октаэдрическую молекулярную группу BX_6 , и структуру кристалла можно представить как каркас этих октаэдров, разделенных катионами с хорошо локализованной электронной плотностью. Фазовые переходы в таких соединениях связаны с нестабильностью кристаллической решетки в высокосимметричной кубической фазе. В этом классе соединений в низкотемпературных фазах наблюдаются как однородные неполярные искажения кристаллической решетки, так и искажения, сопровождаемые изменением объема элементарной ячейки кристалла. В большинстве кристаллов мягкая мода нормальных колебаний связана либо с “поворотом” октаэдра BX_6 , либо с комбинацией “поворотов” октаэдра и смещений иона A . Подобная неустойчивость решетки по отношению к нормальным колебаниям является, по-видимому, характерной особенностью перовскитоподобных соединений. В большинстве галлоидных и оксидных кристаллов со структурой перовскита такая неустойчивость приводит к структурным фазовым переходам с увеличением объема элементарной ячейки низкосимметрич-

ной фазы по сравнению с объемом исходной кубической фазы [1–5].

В кристалле Rb_2KInF_6 наблюдается последовательность фазовых переходов из кубической в тетрагональную и затем в моноклинную фазу [6]. Ранее был выполнен неэмпирический расчет устойчивости кубической структуры и динамики решетки структурного фазового перехода из кубической в тетрагональную фазу [7], в результате которого было показано, что неустойчивость данных структур имеет фононную природу. В данной работе была поставлена задача — исследовать спектры комбинационного рассеяния (КР) в широкой области температур, осуществить их сравнительный анализ с результатами численных расчетов.

СТРУКТУРА И СИММЕТРИЯ КРИСТАЛЛА

Элементарную ячейку высокосимметричной кубической фазы эльпасолита $A_2BB^{3+}X_6$ можно представить как ячейку кубического перовскита с удвоенными параметрами, в которой ионы B и B^{3+} регулярно чередуются вдоль трех осей координат. Структура элементарной ячейки (пр. гр. $Fm\bar{3}m$, $Z = 4$) показана на рис. 1.

При понижении температуры кристалл Rb_2KInF_6 испытывает последовательно два структурных фазовых перехода: при $T_1 = 283$ К из кубической в тетрагональную фазу (пр. гр. $I14/m$,

$Z = 2$) и при $T_2 = 264$ К – в моноклинную (пр. гр. $P12_1/n1$, $Z = 2$) [6].

В высокосимметричной кубической фазе разложение колебательного представления в центре зоны Бриллюэна имеет вид:

$$\Gamma_{\text{колеб}}(Fm3m) = A_{1g}(xx, yy, zz) + E_g(xx, yy, zz) + 2F_{2g}(xz, yz, xy) + F_{1g} + 5F_{1u} + F_{2u} \quad (1)$$

В скобках показаны компоненты тензора КР, в которых активны соответствующие колебания. Если считать, что внутренние степени свободы октаэдра InF_6 в кристалле слабо взаимодействуют с колебаниями решетки и остаются хорошо локализованными, то в спектре КР кубической фазы активна единственная решеточная мода F_{2g} – остальные являются внутренними колебаниями этой группы. Поскольку симметрия свободного октаэдра совпадает с симметрией положения групп InF_6 в кристалле, то симметрия и форма их внутренних колебаний в этом приближении должны остаться неизменными [8].

В тетрагональной фазе разложение колебательного представления в центре зоны имеет вид:

$$\Gamma_{\text{колеб}}(I114/m) = 3A_g(xx, yy, zz) + 3B_g(xx, yy, xy) + 3E_g(xz, yz) + 5A_u + B_u + 6E_u \quad (2)$$

Искажение структуры при первом фазовом переходе преобразуется по трижды вырожденному неприводимому представлению F_{1g} . По нему же должна преобразовываться и мягкая мода выше точки перехода – неактивная в спектрах КР (а также в спектрах ИК-поглощения).

Ниже перехода в тетрагональную фазу можно ожидать снятия вырождения (расщепления) внутренних (E_g и F_{2g}) решеточного (F_{2g}) колебаний, а также расщепления и активации с спектре КР двух мягких мод.

В низкосимметричной моноклинной фазе разложение колебательного представления группы симметрии имеет вид:

$$\Gamma_{\text{колеб}}(P12_1/n1) = 12A_g(xx, yy, zz, xy, yx) + 12B_g(xz, yz, zx, zy) + 18A_u + 18B_u \quad (3)$$

Переход в моноклинную фазу сопровождается удвоением объема примитивной ячейки. Моды, соответствующие точке $X(0, 0, \pi/a)$ зоны Бриллюэна, включая и возможную мягкую моду X_2^+ , не активны в спектре КР, но их активация может наблюдаться ниже второй точки перехода (в том числе и восстановление мягкой моды). Следует также ожидать дальнейшего расщепления вырожденных в тетрагональной фазе мод, в том числе – и восстанавливающейся мягкой моды перехода из кубической в тетрагональную фазу.

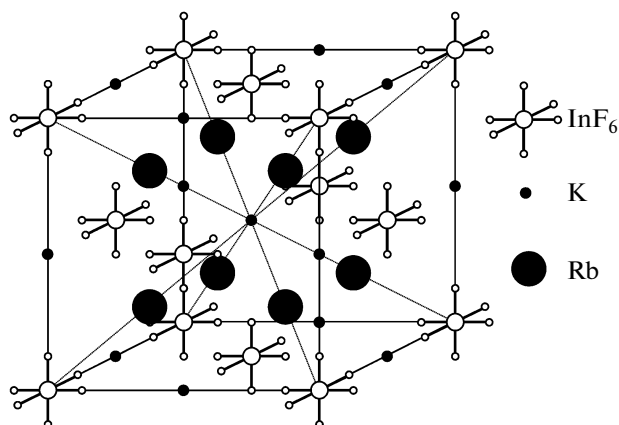


Рис. 1. Структура исходной кубической фазы кристалла Rb_2KInF_6 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для получения спектров КР в качестве источника возбуждения было использовано поляризованное излучение 514.5 нм Ar^+ лазера (Spectra-Physics Stabilite 2017) мощностью 100 мВт (20 мВт на образце). Спектры в геометрии 180° были получены на спектрометре Horiba Jobin Yvon T64000 в частотном диапазоне от 20 до 1200 см^{-1} . С целью максимального ослабления крыла упругого рассеяния для получения низкочастотных спектров использовался режим тройного монохроматора с вычитанием дисперсии, при этом спектральное разрешение составляло 2 см^{-1} . Для фокусировки лазерного излучения на образец использовался микроскоп Olympus с фокусным расстоянием объектива $f = 10.6$ мм и числовой апертурой $\text{NA} = 0.50$.

Для температурных исследований использовался гелиевый криостат замкнутого цикла. Точность стабилизации температуры образца во время съемки спектра не хуже 0.1 К. Исследование проводилось в диапазоне температур 7–400 К.

Образцы для экспериментов были взяты из той же кристаллизации, что и в [9]. Исследованные образцы были оптически прозрачны, не содержали видимых в микроскоп окрашенных дефектов или включений.

Симметрия и частоты колебаний свободного иона InF_6 : $\nu_1(A_{1g}) - 497 \text{ см}^{-1}$, $\nu_2(E_g) - 395 \text{ см}^{-1}$, $\nu_3(F_{1u}) - 447 \text{ см}^{-1}$, $\nu_4(F_{1u}) - 226 \text{ см}^{-1}$, $\nu_5(F_{2g}) - 229 \text{ см}^{-1}$, $\nu_6(F_{2u}) - 162 \text{ см}^{-1}$ [8].

Частоты колебаний 507, 379 и 218 см^{-1} , как и ожидалось, соответствуют внутренним колебаниям свободных октаэдров InF_6 (соответственно ν_1 , ν_2 , ν_5 для свободного иона InF_6 [8]). Частота единственной активной в КР решеточной моды равна 69 см^{-1} при 295 К.

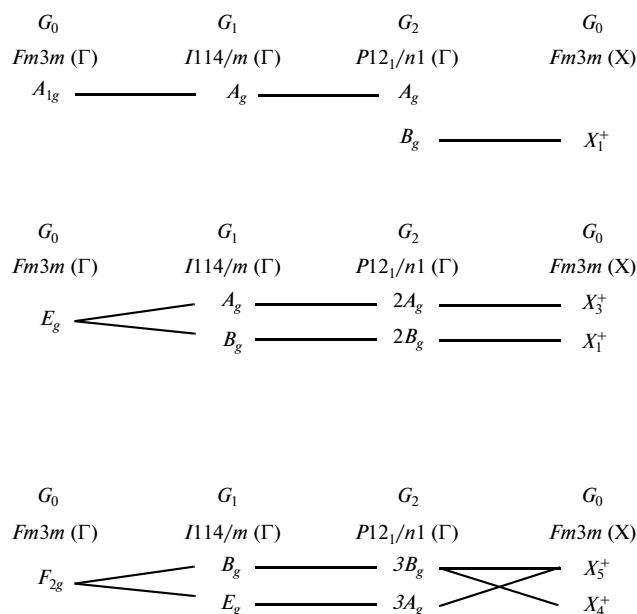


Рис. 2. Корреляционные диаграммы активных в спектрах КР колебаний групп InF_6 . Выделены колебания, проявление которых в спектре разрешено правилами отбора.

Корреляционные диаграммы ожидаемых в спектре КР мод приведены на рис. 2. Как видно из этого рисунка, в области самого высокочастотного полносимметричного колебания группы InF_6 можно ожидать появления дополнительной линии, приходящей с границы зоны Бриллюэна ниже перехода в моноклинную фазу.

Трансформация спектра в соответствующей области частот показана на рис. 3, интенсивность I приведена в относительных единицах, температурные зависимости частот наблюдаемых линий — на рис. 4. На рис. 3 ясно видно появление дополнительной линии в этой части спектра при низких температурах, что хорошо согласуется с правилами отбора (корреляционная диаграмма на рис. 2). Наблюдается заметное изменение характера температурной зависимости частоты в точках фазовых переходов. Экстраполяция температурного хода частоты в кубической фазе известной зависимостью [10, 11, 12] (показана на рис. 4):

$$\Omega_\alpha(T) = \Omega_\alpha(0) \exp(-3\gamma_\alpha a T), \quad (4)$$

дает произведение параметра Грюнайзена на коэффициент теплового расширения $\gamma_\alpha a \approx 1.5 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$; экстраполированное к $T = 0^\circ \text{ K}$ значение частоты равно 514 cm^{-1} . Столь малое полученное значение параметра Грюнайзена, даже с учетом его зависимости от частоты,

$$\gamma_\alpha = \frac{B_T}{\Omega_\alpha} \left(\frac{d\Omega_\alpha}{dP} \right)_T, \quad (5)$$

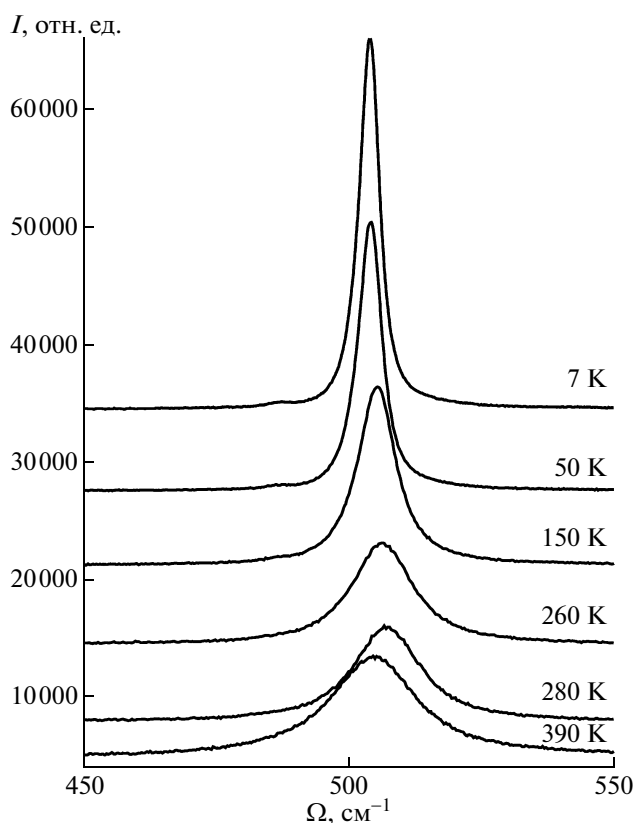


Рис. 3. Трансформация спектра в области полносимметричного внутреннего колебания для ряда значений температуры.

указывает на слабое влияние ангармонизма на это колебание (Ω_α — частота данного колебания, B_T — изотермический объемный модуль сжатия, P — гидростатическое давление).

Сдвиг частоты относительно экстраполированного значения ниже точки перехода в тетрагональную фазу показан на рис. 5. Стрелками показаны температуры фазовых переходов, определенные в эксперименте $T_2 = 252$, $T_1 = 272 \text{ K}$. Эти температуры хорошо согласуются с установленными в [6]; небольшой сдвиг, вероятно, связан с локальным нагревом образца возбуждающим лазерным излучением.

Сдвиг частоты относительно экстраполированного значения возникает и монотонно растет в тетрагональной фазе и становится практически линейным в моноклинной, что соответствует фазовому переходу второго рода или близкому к нему. Ширина полосы на полувысоте этой линии также испытывает заметные изменения с температурой. Ее температурная зависимость приведена на рис. 6.

Внутреннее колебание ν_2 имеет в кубической фазе крайне малую интенсивность, поэтому зафиксировать его расщепление ниже точек пере-

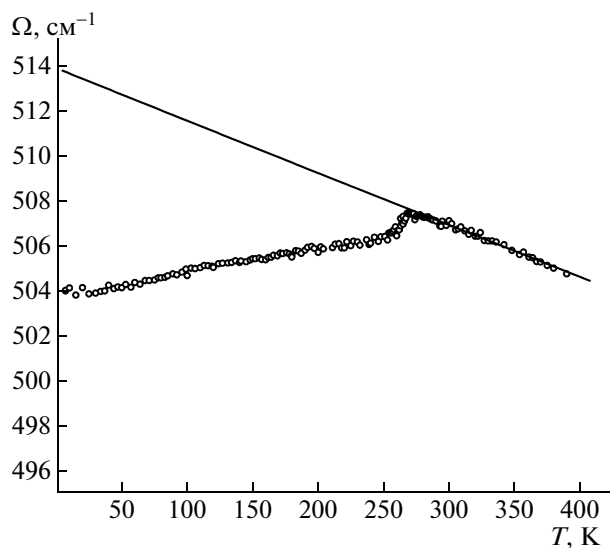


Рис. 4. Температурные зависимости частот линий, соответствующих полностью симметричному внутреннему колебанию.

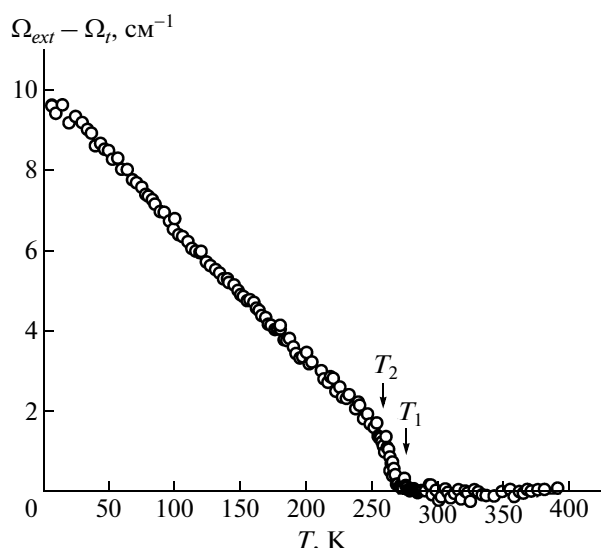


Рис. 5. Температурная зависимость сдвига частоты полностью симметричного внутреннего колебания Ω_t относительно экстраполированного значения Ω_{ext} .

ходов достаточно уверенно не удастся. Температурная зависимость его частоты также хорошо описывается выражением вида (4), при этом полученное значение $\gamma_{\alpha} a \approx 0.2 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ соответствует несколько большей величине параметра Грюнрайзена (т.е. большему ангармонизму колебания). Экстраполированное к нулю значение частоты равно 386 cm^{-1} .

Температурные зависимости частот линий, обнаруженных в области внутреннего колебания ν_5 , показаны на рис. 7. Количество обнаруженных

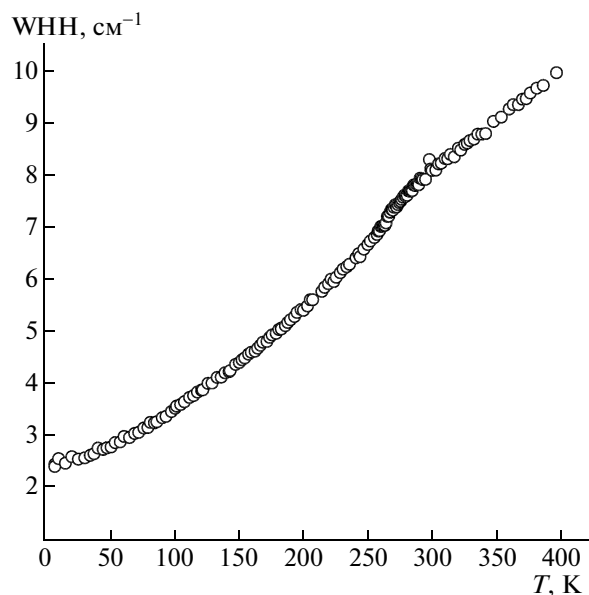


Рис. 6. Температурная зависимость полуширины (WHH) внутреннего колебания ν_1 .

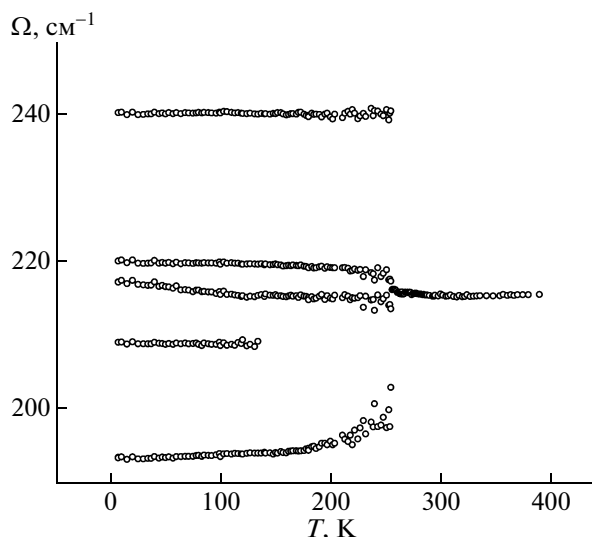


Рис. 7. Температурная зависимость частот линий в области внутреннего колебания ν_5 .

здесь линий также соответствует правилам отбора (рис. 2). Значение частоты наиболее интенсивной в этой области линии 218 cm^{-1} в кубической фазе остается практически постоянным, что свидетельствует о компенсации вкладов теплового расширения и фонон-фононного взаимодействия в температурную зависимость частоты. Ниже перехода из кубической в тетрагональную фазу наблюдается непрерывное изменение ее частоты и расщепление в дублет. При достижении перехода в моноклинную фазу частоты дублета изменяют-

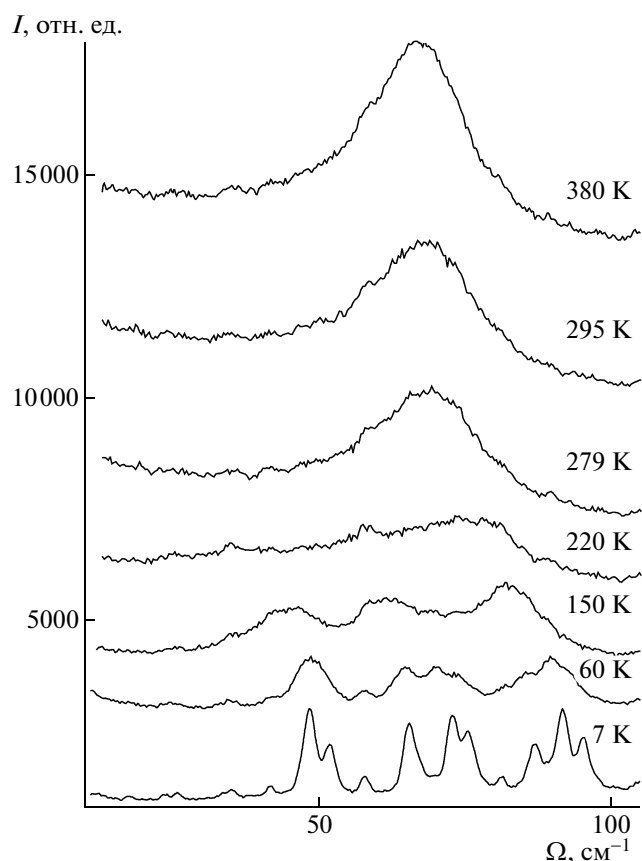


Рис. 8. Трансформация спектра решеточных колебаний Rb_2KInF_6 для ряда значений температуры.

ся скачком, и происходит их дальнейшее расщепление. Непрерывное изменение спектра при первом переходе и скачкообразное — при втором согласуется с данными [6] по термодинамике этих переходов. Интенсивности линий, появляющихся в моноклинной фазе и соответствующих границе зоны Бриллюэна кубической фазы, очень малы; часть из них удается наблюдать только существенно ниже перехода в моноклинную фазу.

Трансформация спектра решеточных колебаний в зависимости от температуры показана на рис. 8. Спектр можно разбить на две части: выше и ниже 60 см^{-1} . Более высокочастотный участок соответствует устойчивым (жестким) решеточным модам колебаний подрешетки ионов рубидия с небольшой примесью низкочастотной внутренней деформационной моды колебания ионов InF_6 . Общее количество обнаруженных в этом диапазоне линий соответствует правилам отбора.

Отметим, что при охлаждении образца сразу после переходов наблюдается появление новых линий, связанное со снятием вырождения колебаний высокосимметричных фаз. Дополнительные линии, обусловленные удвоением объема элементарной ячейки, появляются существенно

ниже точек фазовых переходов. Как возможное объяснение этого факта можно предположить, что при фазовых переходах заметно перестраивается динамика кристалла, это приводит к сдвигам и расщеплениям линий, активных в спектре высокосимметричной фазы. В то же время производные восприимчивости кристалла по атомным смещениям меняются слабо, и запрещенные ранее колебания с границы зоны Бриллюэна остаются малоинтенсивными до тех пор, пока их собственные векторы не искажутся достаточно сильно.

При понижении температуры в самой низкочастотной части спектра ($<60 \text{ см}^{-1}$) за несколько градусов до точки перехода наблюдается рост интенсивности и уширение центрального пика рассеяния. В пределах тетрагональной фазы заметных сдвигов частот этих линий не наблюдается (ввиду уровня шумов, сравнимого с интенсивностью линий, точность определения их положений, разумеется, невелика), можно отметить лишь некоторую “перекачку” интенсивности в более высокочастотную часть этой полосы с понижением температуры и снижение интенсивности центрального пика, возможно, связанное с перестройкой доменной структуры.

При достижении точки второго перехода наблюдается скачкообразное возрастание интенсивности упругого рассеяния и перераспределение интенсивности обнаруженной полосы — заметно возрастает ее высокочастотная часть.

Частота этого максимума монотонно растет при охлаждении, температурная зависимость квадрата частоты близка к линейной, что характерно для мягких мод, связанных с фазовыми переходами типа смещения либо второго рода, либо первого, близкого ко второму. Ниже 100 К , где ввиду малого при этих температурах ангармонизма, линии сильно сужаются, наблюдается расщепление этого максимума на два. При дальнейшем понижении температуры высокочастотная компонента образовавшегося дублета продолжает сдвигаться вверх, тогда как низкочастотная остается практически на месте ($48\text{--}50 \text{ см}^{-1}$).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что фазовые переходы в Rb_2KInF_6 сопровождаются восстановлением мягких фононных мод, что позволяет отнести их к переходам типа смещения. Каких-либо аномалий динамики решетки высокосимметричной фазы, связанных с процессами ее разупорядочения, не наблюдалось.

Обнаружены и интерпретированы аномалии температурных зависимостей параметров жестких решеточных мод и внутренних колебаний

групп JnF_6 . Их количественный анализ подтверждает отнесение перехода в тетрагональную фазу ко второму роду, и в моноклинную — к первому роду, близкому ко второму. Малые значения полуширин линий и их температурные зависимости подтверждают, что затухание колебаний в высокосимметричной фазе определяется распадом фононов за счет их ангармонизма и не связано с наличием беспорядка в структуре.

Авторы выражают благодарность К.С. Александрову, И.Н. Флерову за предоставленные образцы и полезное обсуждение результатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов Российского фонда фундаментальных исследований (№ 08-02-00066, 09-02-00062, НШ-1011.2008.2, интеграционный проект СО РАН № 101.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Александров К.С., Безносиков Б.В. Перовскитоподобные кристаллы. Новосибирск: Наука, 1997. 216 с.
2. Buhrer W., Gudel H.U. // J. Phys. C. 1987. V. 20. P. 3809.
3. Knudsen G.P. // Solid State Commun. 1984. V. 49. P. 1045.
4. Prokert F., Aleksandrov K.S. // Phys. Status Solidi. B. 1984. V. 124. P. 503.
5. Baldinozzi G., Sciau Ph., Bulou A. // J. Phys. Condens. Matter. 1995. V. 7. P. 8109.
6. Флеров И.Н., Горев М.В., Мельникова С.В. и др. // 1992. ФТТ. Т. 34. С. 3493.
7. Зиненко В.И., Замкова Н.Г. // ФТТ. 2001. Т. 41. P. 2193.
8. Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Wiley, New York etc., 1991. 536 p.
9. Александров К.С., Мисюль С.В., Молокеев М.С., Воронов В.Н. // ФТТ. 2009. Т. 51. С. 2359.
10. Cousi M., Khairoun S., Tressaud A. // Phys. Status Solidi. A. 1986. V. 98. P. 423.
11. Втюрин А.Н., Белю А., Крылов А.С., Воронов В.Н. // ФТТ. 2001. Т. 43. С. 2066.
12. Крылова С.Н., Втюрин А.Н., Белю А. и др. // ФТТ. 2004. Т. 46. С. 1271.