

Конденсация мягкой моды в спектре комбинационного рассеяния второй тетрагональной фазы CsScF₄

© А.Н. Втюрин, А.С. Крылов, И.В. Шмыголь, А.П. Шебанин

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

(Поступила в Редакцию 22 октября 1996 г.)

Кристалл CsScF₆ впервые был исследован в работе [1]. Согласно полученным в ней данным, структура его высокотемпературной фазы G_0 (пр. гр. D_{4h}^1 , $Z = 1$) представляет собой последовательность перовскитоподобных квадратных слоев октаэдров ScF₆, разделенных ионами Cs⁺ (рис. 1). Понижение температуры вызывает при $T_1 = 490$ К переход в фазу G_1 (пр. гр. D_{4h}^5 , $Z = 2$), а затем при $T_2 = 317$ К — в фазу G_2 (пр. гр. D_{2h}^{13} , $Z = 4$) (указанные температуры приведены на основании данных, полученных в настоящей работе, и несколько отличаются от данных [1]; наличие такого разброса отмечалось и в [1]). Такая последовательность нетипична для цезийсодержащих перовскитов и похожа на наблюдавшуюся ранее в RbAlF₄ [2,3], где перестройка структуры происходит в результате фазовых переходов типа смещения, связанных с поворотами октаэдров AlF₆. Это сходство, а также близость ряда макроскопических характеристик фазовых переходов в этих кристаллах дали основание авторам [1] предположить, что в CsScF₆ фазовые переходы относятся к тому же типу. В этом случае фазовые переходы должны сопровождаться конденсацией мягких фононных мод, наблюдаемых, в частности, в спектрах комбинационного рассеяния (КР) света. Проверке этого предположения и посвящена данная работа.

Была исследована окрестность высокотемпературного фазового перехода $D_{4h}^1 - D_{4h}^5$ при $T_1 = 490$ К, ниже которого, согласно правилам отбора [3], должна наблюдаться конденсация полносимметричной мягкой моды, активной в спектрах КР. Образцы размером $2 \times 3 \times 4$ мм, взятые из той же серии кристаллизаций, что и в [1], вырезались таким образом, чтобы в фазе G_1 они были ориентированы по кристаллографическим осям. Кристаллы были оптически прозрачны и не содержали видимых в микроскоп дефектов или включений. Спектры были получены на автоматизированном спектрометре на базе ДФС-24 [4] и КР-спектрометре Jobin Ivon U-1000. Спектральная ширина щели составляла 2 см^{-1} , шаг сканирования был равен 1 см^{-1} . Точность стабилизации температуры образца во время съемки спектра была не хуже ± 0.2 К.

В спектрах высокотемпературной фазы G_0 в соответствии с правилами отбора и структурными данными [1] наблюдались две интенсивные линии: 160 см^{-1} (E_g) и 495 см^{-1} (A_{1g}), отвечающие колебаниям аксиальных атомов фтора в плоскости xy и вдоль оси z соответственно. Частота последней близка к частоте продольного колебания связей Sc–F в свободном ионе ScF₆³⁺, что сви-

детельствует о крайне малом искажении электронного облака этой связи кристаллическим окружением.

При охлаждении кристалла ниже $T_1 = 475$ К в спектре наблюдается возгорание ряда менее интенсивных линий, число и поляризация которых согласуются с симметрией фазы G_1 [3]. При дальнейшем понижении температуры наблюдается рост интенсивности новых линий без существенных сдвигов частот, за исключением самой низкочастотной линии в компоненте zz тензора рассеяния (90 см^{-1} при 480 К). На рис. 2 показаны изменения, наблюдаемые в этой части спектра (совместно с компонентой zy , где проявляется использованная в качестве репера упомянутая выше линия 160 см^{-1}). Данная низкочастотная линия монотонно сдвигается в область высоких частот при понижении температуры; ее интенсивность при этом растет, тогда как полуширина изменяется незначительно (в пределах ошибки эксперимента ее можно считать постоянной).

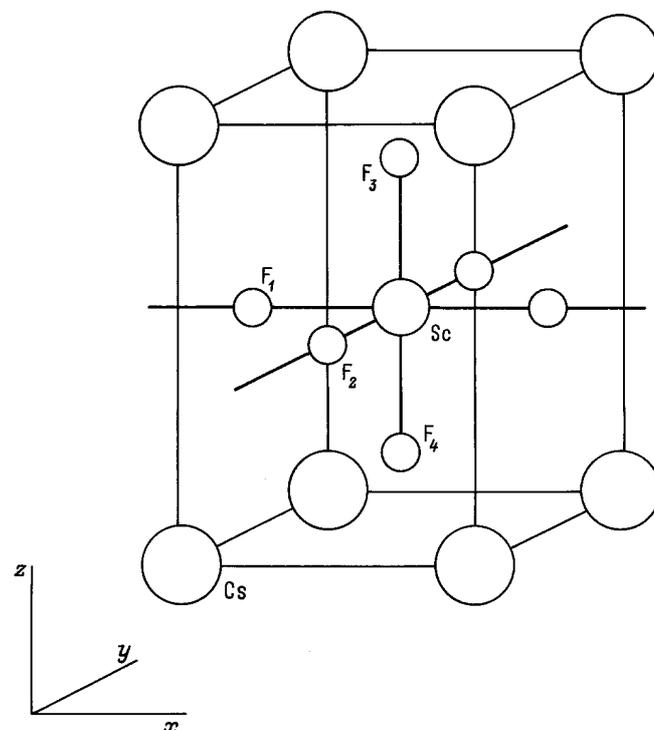


Рис. 1. Структура исходной фазы G_0 кристалла CsScF₄. При переходе $G_0 - G_1$ происходит удвоение объема ячейки с разворотом осей x, y на 45° .

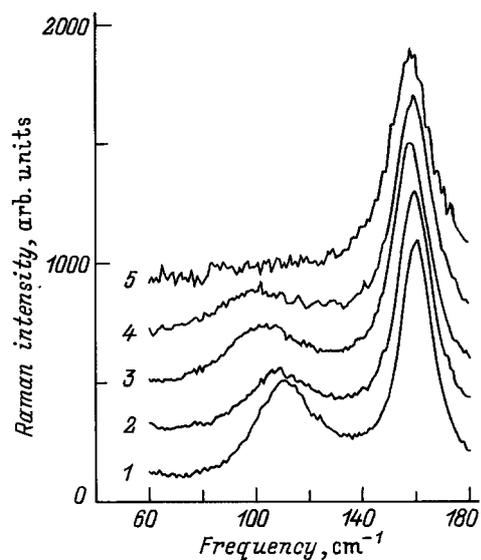


Рис. 2. Изменения низкочастотной части спектра КР с температурой (геометрия рассеяния $zz + zy$). T (К): 1 — 339, 2 — 364, 3 — 412, 4 — 450, 5 — 506.

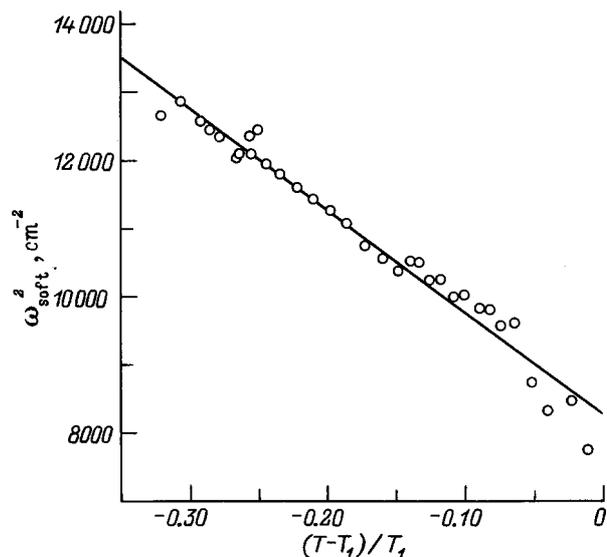


Рис. 3. Зависимость квадрата частоты мягкой моды от приведенной температуры ($T_1 = 490$ К).

На рис. 3 приведена зависимость квадрата частоты данного колебания от температуры (значения частот получены аппроксимацией контура линии лоренцевской кривой после удаления фона). Видно, что полученные значения хорошо укладываются на линейную зависимость; прямая получена методом наименьших квадратов. Более значительный разброс точек в высокотемпературной области связан с малой интенсивностью линии и возрастающим с температурой уровнем шумов. Насыщения зависимости при понижении температуры не наблюдается, по крайней мере вплоть до точки второго фазового перехода, где значение частоты данного колебания достигает 113 cm^{-1} .

Таким образом, данное колебание обладает выраженными свойствами мягкой моды для фазового перехода типа смещения первого рода, близкого ко второму; при этом насыщения параметра порядка не наступает вплоть до потери устойчивости решетки при втором переходе. Такое заключение хорошо согласуется с поведением макроскопических параметров кристалла, измеренных в [1]. Теоретико-групповой анализ, аналогичный [3], показывает, что данное колебание соответствует развороту октаэдров ScF₆ вокруг тетрагональной оси.

Авторы искренне благодарны К.С. Александрову и И.Н. Флерову за предоставленные образцы и полезное обсуждение результатов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 96-02-16542).

Список литературы

- [1] К.С. Александров, В.Н. Воронов, А.И. Круглик, С.В. Мельникова, И.Н. Флеров. ФТТ **30**, 11, 3325 (1988).
- [2] К.С. Александров. Кристаллография **32**, 3, 661 (1987).
- [3] A. Bulou, M. Rousseau, J. Nouet, V. Hennion. J. Phys: Cond. Mat. **1**, 10, 4553 (1989).
- [4] А.С. Крылов, А.Д. Шефер, А.Н. Втюрин. ПТЭ, 3, 146 (1995).