

Исследование фазовых переходов в оксифториде $\text{Cs}_2\text{NH}_4\text{WO}_3\text{F}_3$ методом комбинационного рассеяния света

© А.С. Крылов, А.Н. Втюрин, В.Д. Фокина, С.В. Горяйнов*, А.Г. Кочарова

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

* Институт минералогии и петрографии Сибирского отделения Российской академии наук, 630090 Новосибирск, Россия

E-mail: shusy@iph.krasn.ru

Исследованы спектры комбинационного рассеяния света кристалла эльпасолита $\text{Cs}_2\text{NH}_4\text{WO}_3\text{F}_3$ в области температур 93–373 К и в области давлений до 6.3 ГПа. При понижении температуры вплоть до 93 К фазовых переходов по спектрам комбинационного рассеяния света не зафиксировано. При изучении спектров комбинационного рассеяния света под давлением обнаружен фазовый переход при 2.58 ГПа. Судя по характеру изменений зависимостей частот наблюдаемых колебаний от давления, фазовый переход связан с понижением симметрии октаэдра WO_3F_3 .

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 03-02-16079), Фонда содействия отечественной науке, гранта Президента РФ для поддержки ведущих научных школ РФ НШ-939.2003.2.

PACS: 78.30.Nv, 81.40.Vw

Перовскитоподобные кристаллы со структурой криолита-эльпасолита $\text{A}_2\text{B}^{(1)}\text{B}^{(2)}\text{X}_6$, где А, В — катионы металлов либо более сложные молекулярные ионы, X — анионы кислорода либо галогенов [1,2], в высокотемпературной фазе имеют кубическую симметрию с пространственной группой симметрии $Fm\bar{3}m$ ($Z = 4$). При частичном замещении ионов фтора кислородом в соединениях $\text{A}_3\text{MO}_x\text{F}_{6-x}$ ($A = \text{NH}_4, \text{Cs}, \text{K}$ и др., $M = \text{W}, \text{Ti}, \text{Mo}$ и др.) исходная кубическая фаза сохраняется, при этом атомы фтора и кислорода статистически распределяются по кристаллической решетке [3].

Оксифториды этого семейства при понижении температуры испытывают последовательности фазовых переходов, которые могут быть связаны с ориентационным упорядочением молекулярных ионов [2,4].

Калориметрические исследования кристалла $\text{Cs}_2\text{NH}_4\text{WO}_3\text{F}_3$ при изменении температуры до 80 К и давления до 0.6 ГПа не выявили в нем аномалий, связанных с фазовыми переходами, в отличие других изоморфных кристаллов данного семейства [4].

Цель исследований, представленных в настоящей работе, состоит в поиске фазовых переходов при низких температурах (вплоть до температуры кипения жидкого азота) и в условиях высокого гидростатического давления.

В отличие от простых перовскитов ABX_3 , где все октаэдры эквивалентны, в эльпасолитах, называемых также упорядоченными перовскитами, имеются два сорта ионных групп $\text{B}^{(1)}\text{X}_6$ и $\text{B}^{(2)}\text{X}_6$, которые чередуются вдоль трех осей четвертого порядка. Таким образом, эльпасолитная кубическая ячейка может рассматриваться как перовскитная с удвоенным параметром элементарной ячейки.

Температурные исследования спектров комбинационного рассеяния (КР) света проводились в области ча-

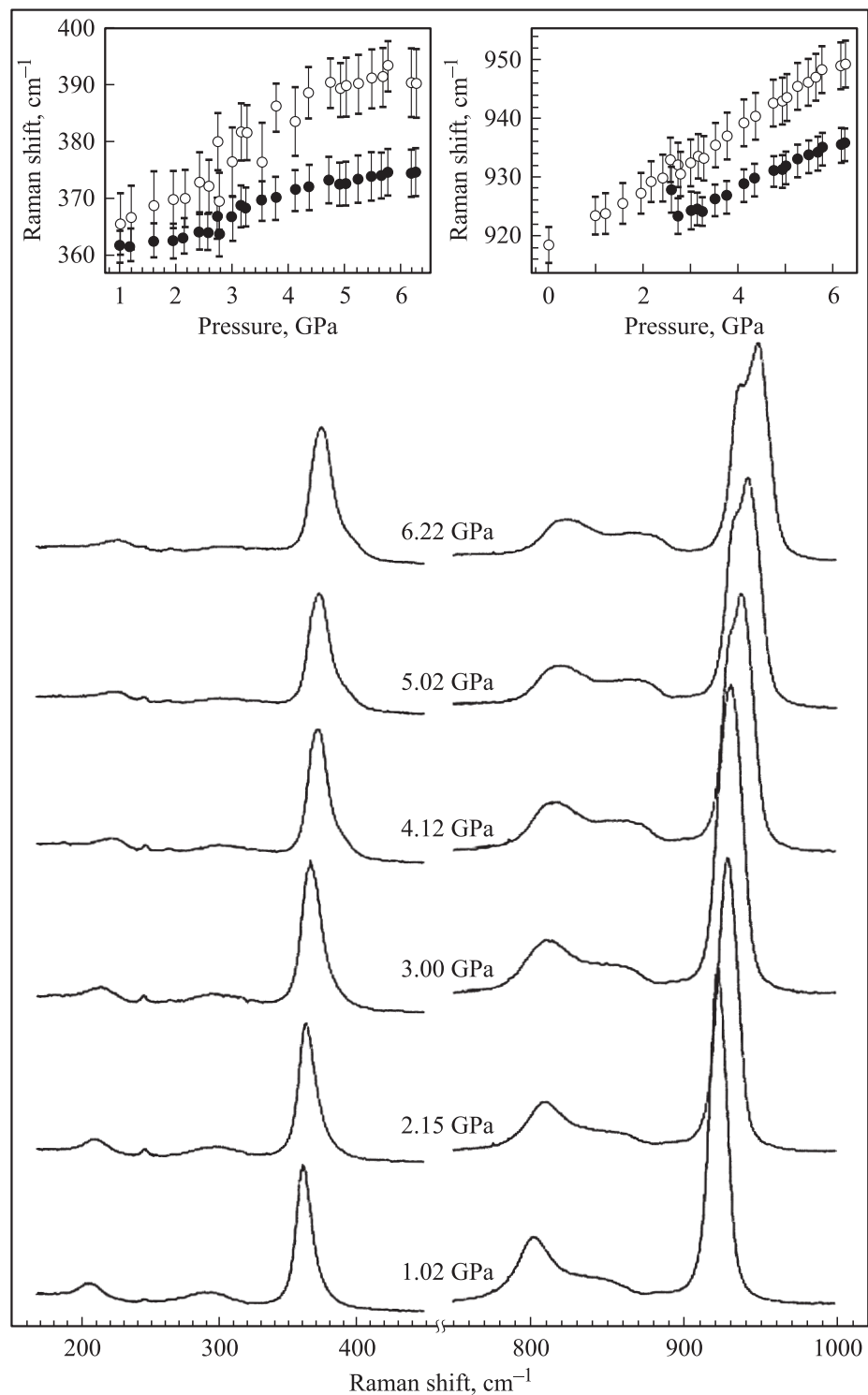
стот 100–4000 cm^{-1} в геометрии рассеяния назад на КР Фурье-спектрометре Bruker RFS100/S со спектральным разрешением 1 cm^{-1} .

Эксперименты в условиях высокого (до 6.3 ГПа) гидростатического давления при комнатной температуре проводились на установке с алмазными наковальнями, аналогичной использованной в [5]; диаметр камеры с образцом 0.25 мм, высота 0.1 мм. Давление с точностью 0.05 ГПа определялось по сдвигу полосы люминесценции рубина, микрокристалл которого помещался рядом с неориентированным образцом размером 50–70 μm . В качестве передающей давление среды использовалась тщательно обезвоженная смесь этилового и метилового спиртов в соотношении 1:4. Спектры КР возбуждались излучением лазера Ag^+ (514.5 нм, 500 мВт) и регистрировались многоканальным КР-спектрометром OMARS 89 (Dilor). В связи с малыми размерами образцов и сильным диффузным рассеянием было невозможно зарегистрировать низкочастотную часть спектра. С другой стороны, линии колебательного спектра алмаза и спиртов гидростатической среды перекрывают область свыше 1200 cm^{-1} . Поэтому исследовалась только область частот 160–1200 cm^{-1} .

Для получения параметров спектральных линий экспериментальные данные обрабатывались с помощью программного пакета PeakFit (SeaSolve Software Inc.) с использованием фойгтовской формы контура.

При понижении температуры в спектрах не происходит аномальных изменений положений и ширины линий, исходя из которых можно было бы утверждать наличие в данном кристалле структурного фазового перехода.

Трансформация спектров под давлением показана на рисунке. Колебания в области ниже 500 cm^{-1} соответствуют валентным колебаниям связей W–F и деформационным модам ионов $\text{WO}_3\text{F}_3^{3-}$. Наиболее интенсивная линия экспериментального спектра 919 cm^{-1}



Трансформация спектров КР под давлением. На вставках показано изменение параметров линий деформационных мод и валентных колебаний ионов $\text{WO}_3\text{F}_3^{3-}$ (вертикальными отрезками обозначена полуширина линий).

при атмосферном давлении отвечает полносимметричному валентному колебанию W–O. Сложная полоса $750\text{--}870\text{ cm}^{-1}$ относится к другим колебаниям иона WO_3 . При повышении давления выше 2.58 GPa наблюдается изменение спектральных параметров линий, обычно связанных со структурным фазовым пере-

ходом. В области валентных колебаний при давлениях ниже 2.58 GPa спектры имеют вид, характерный для кубической фазы кристалла. Повышение давления приводит к тому, что линия 920 cm^{-1} в спектрах расщепляется (вставка на рисунке). Это колебание в кубической фазе является невырожденным, поэтому появление

второй линии свидетельствует об увеличении (вероятно, удвоении) объема примитивной ячейки структуры и понижении симметрии октаэдра. Подобное поведение спектров в сравнении со спектрами других изоморфных оксифторидов ($(NH_4)_3WO_3F_3$ и др.) позволяет сделать вывод, что данный переход происходит в фазу подобной симметрии, а отсутствие такого перехода при температурных исследованиях, вероятно, связано с очень низкой температурой этого превращения.

Проведены исследования температурных зависимостей спектров КР кристалла $Cs_2NH_4WO_3F_3$. Вплоть до азотных температур не обнаружено аномалий спектральных линий, свидетельствующих о наличии фазовых переходов. Впервые проведены исследования данного кристалла в условиях высокого гидростатического давления. Обнаружен фазовый переход из кубической в более низкосимметричную фазу при 2.58 GPa. Характер изменений позволяет предположить, что данный фазовый переход связан с понижением симметрии октаэдра WO_3F_3 . Наличие такого перехода дает основание предполагать, что, по всей видимости, в данном кристалле существует фазовый переход при температуре ниже 93 К.

Авторы выражают глубокую благодарность И.Н. Флерову за предоставленные образцы и полезное обсуждение результатов.

Список литературы

- [1] К.С. Александров, А.Т. Анистратов, Б.В. Безносиков, Н.В. Федосеева. Фазовые переходы в кристаллах галоидных соединений. Наука, Новосибирск (1981).
- [2] I.N. Flerov, M.V. Gorev, K.S. Aleksandrov, A. Tressaud, J. Grannec, M. Cousi. Mater. Sci. Eng. R **24**, 81 (1998).
- [3] G. Von Pausewang, W. Rüdorff. Z. Anorg. Allgem. Chem. **69**, 364 (1969).
- [4] И.Н. Флеров, М.В. Горев, В.Д. Фокина, А.Ф. Бовина, Н.М. Лапташ. ФТТ **46**, 5, 888 (2004).
- [5] S.V. Goryainov, I.A. Belitsky. Phys. Chem. Minerals **22**, 443 (1995).