

Конденсация мягких мод в спектрах комбинационного рассеяния эльпасолита Rb_2KScF_6

© А.Н. Втюрин, А. Белю*, А.С. Крылов, В.Н. Воронов

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

* Universite du Maine, Le Mans,
72085, France

E-mail: vtyurin@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 5 апреля 2001 г.)

В спектрах комбинационного рассеяния кристалла эльпасолита Rb_2KScF_6 впервые наблюдалась конденсация мягких мод ниже точек переходов из кубической в тетрагональную и затем в моноклинную фазы.

Работа выполнена при поддержке INTAS (грант N 97-10177) и Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 00-02-17792 и 00-15-96790).

Эльпасолиты A_2BCX_6 (высокосимметричная фаза G_0 , пространственная группа $Fm\bar{3}m$, $Z = 4$), одно из семейств перовскитоподобных кристаллов, являются актуальными объектами исследования как с точки зрения практических приложений, так и в качестве модельных сред для изучения механизмов фазовых переходов [1]. Как правило, фазовые переходы в этих структурах связывают с возникновением неустойчивости решетки по отношению к поворотам октаэдрических ионов CX_6 , обусловленной конденсацией фононных мод. До сих пор экспериментально удавалось наблюдать конденсацию мягких мод только в бром-, хлор- и кислородсодержащих эльпасолитах [2–5]. Исследования фазовых переходов фтористых соединений этого ряда, в том числе методами колебательной спектроскопии, обычно затруднены из-за их сравнительно высоких температур. Кристалл Rb_2KScF_6 представляется перспективным с этой точки зрения объектом; температуры фазовых переходов для него относительно невысоки: $T_1 = 252$ К (в фазу G_1 , пространственная группа $I114/m$, $Z = 2$) и $T_2 = 223$ К (в фазу G_2 , пространственная группа $P112_1/n$, $Z = 2$) [6], что дает основания надеяться на получение спектров с малыми ширинами линий и низким уровнем шумов. Выполненный недавно на основе первых принципов расчет устойчивости и динамики решетки Rb_2KScF_6 [7] показал, что причиной наблюдаемых в данном кристалле фазовых переходов также может быть конденсация мягких фононных мод. Однако проведенные ранее исследования спектров комбинационного рассеяния (КР) не позволили наблюдать это экспериментально [8], как и в случае других фторсодержащих эльпасолитов, изоморфных Rb_2KScF_6 [9]. В связи с этим в настоящей работе была поставлена задача исследования низкочастотного спектра КР кристалла Rb_2KScF_6 с целью поиска мягких фононных мод.

1. Структура кристалла и симметрия нормальных колебаний

Элементарная ячейка высокосимметричной фазы G_0 показана на рис. 1. Разложение колебательного представления на неприводимые представления (НП) в центре зоны Бриллюэна имеет вид

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

где в скобках приведены компоненты тензора КР, в которых активны соответствующие колебания. В таблице показано, какие атомы участвуют в этих колебаниях. Симметрия положения группы ScF_6 в структуре совпадает с симметрией свободной группы; типы симметрии, формы и частоты ее собственных колебаний, активных в КР, по данным [10] приведены на рис. 2. Корреляционная диаграмма колебаний, активных в спектре КР кубической и тетрагональной фаз, представлена на рис. 3. Как следует из этой диаграммы, только одна, жесткая, решеточная мода активна в спектре кубической фазы (остальные являются внутренними колебаниями групп ScF_6), но восстановление мягкой моды (расщепившейся

Колебательное представление группы симметрии кубической фазы Rb_2KScF_6

НП	A_{1g} (xx, yy, zz)	E_g (xx, yy, zz)	F_{1g}	F_{2g} (xz, yz, xy)	F_{1u}	F_{2u}
2Rb	—	—	—	1	1	—
K	—	—	—	—	1	—
Sc	—	—	—	—	1	—
6F	1	1	1	1	2	1
Γ_{osc}	1	1	1	2	5	1

Примечание. F_{1g} — представление, соответствующее симметрии мягкой моды кубической фазы.

ниже перехода на две) может наблюдаться в КР ниже точки перехода.

Переход в фазу G_2 происходит по представлению X_5^+ фазы G_0 (которое соответствует представлению Z_5^+ фазы G_1 ; обозначения приводятся согласно [9]) и сопровождается удвоением объема примитивной ячейки.

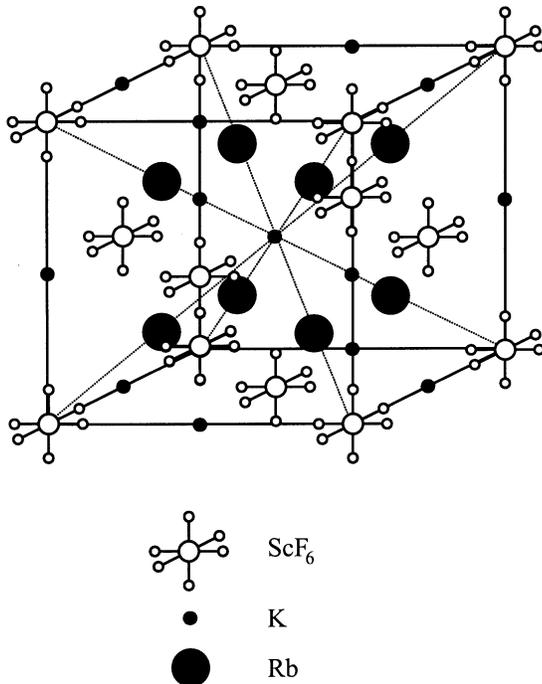


Рис. 1. Структура исходной фазы G_0 кристалла Rb_2KScF_6 .

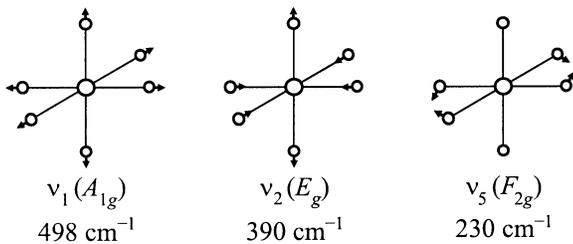


Рис. 2. Формы активных в КР собственных колебаний группы ScF_6 .

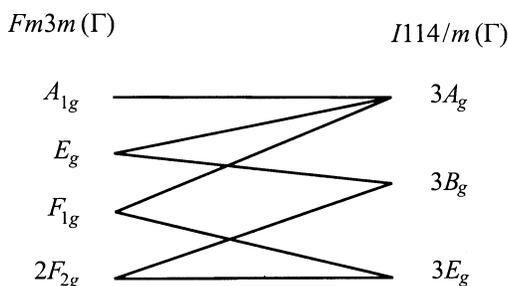


Рис. 3. Корреляционная диаграмма активных в КР мод кубической и тетрагональной фаз.

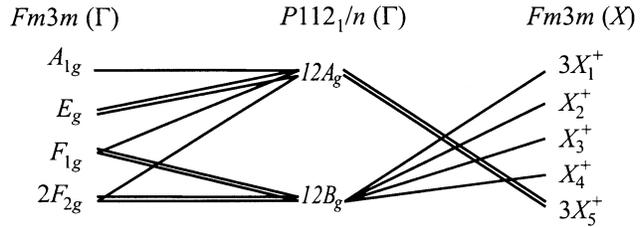


Рис. 4. Корреляционная диаграмма активных в КР мод кубической и моноклинной фаз.

Соответствующие точке $X(Z)$ зоны Бриллюэна моды, разумеется, неактивны в спектре КР, однако, как видно из корреляционной диаграммы, показанной на рис. 4, их восстановление также может наблюдаться ниже второй точки перехода.

2. Эксперимент

Образцы для экспериментов размером $2 \times 2 \times 4$ мм были взяты из той же партии кристаллов, что и в [6], и вырезались таким же образом, чтобы в фазе G_0 их ребра были ориентированы по кристаллографическим осям (отметим, что после фазовых переходов в кристалле формируется развитая доменная структура, которая препятствует получению поляризованных спектров в низкотемпературных фазах). Кристаллы были оптически прозрачными и не содержали видимых в микроскоп окрашенных дефектов или включений. Спектры были получены на КР-спектрометре Jobin Ivon T-64000 с матричной регистрацией. С целью максимального ослабления крыла упругого рассеяния использовался режим тройного монохроматора с вычитанием дисперсии; обрезание низких частот производилось от 8 cm^{-1} . Спектральная ширина щелей — 1 cm^{-1} , спектральный размер ячейки регистрирующей матрицы — $650/1024 \text{ cm}^{-1}$, время накопления сигнала — 600 с. В качестве источника возбуждения использовалось поляризованное излучение 514.5 nm Ar^+ -лазера мощностью 500 мВт. Точность стабилизации температуры образца во время съемки спектра не хуже 0.2 K .

3. Результаты и обсуждение

Число и поляризация спектральных линий, регистрируемых в высокотемпературной кубической фазе вдали от точки перехода, хорошо согласуются с расчетными и наблюдавшимися ранее [8,9]. Частота единственного активного в КР решеточного колебания составляет при комнатной температуре 89 cm^{-1} и незначительно повышается при охлаждении; таким образом, оно не препятствует наблюдению аномалий в низкочастотной части спектра.

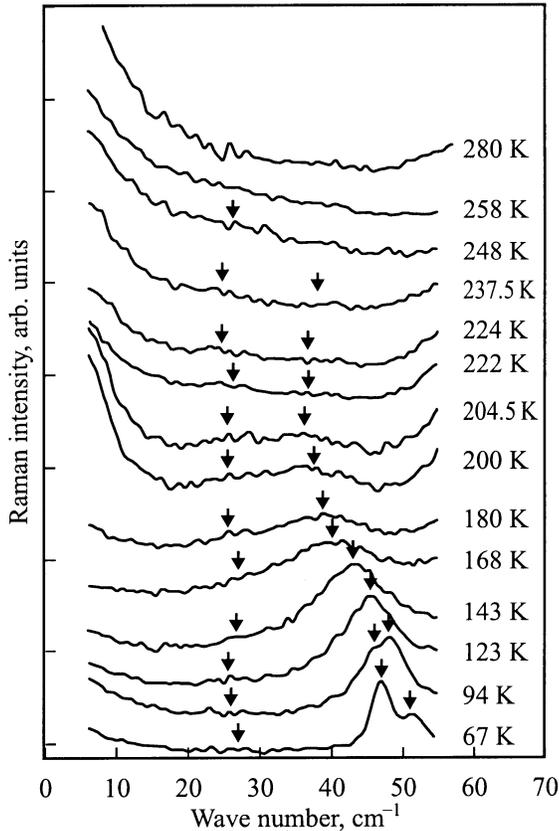


Рис. 5. Изменения низкочастотной части спектра Rb_2KScF_6 с температурой.

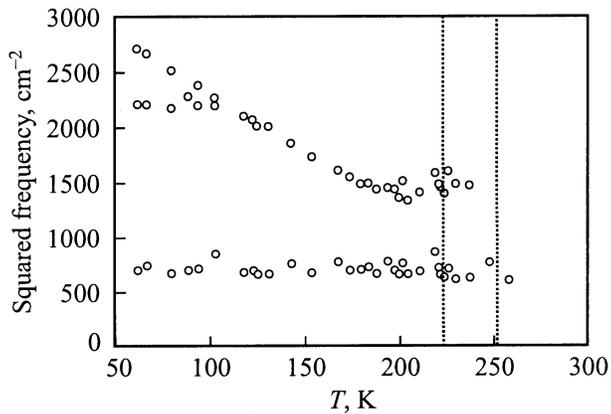


Рис. 6. Температурная зависимость квадратов частот обнаруженных низкочастотных линий.

При понижении температуры за несколько градусов до точки перехода наблюдаются рост интенсивности и уширение центрального пика рассеяния. Ниже точки T_1 вблизи центрального пика возникает широкое крыло, которое может быть интерпретировано как возгорание малоинтенсивной широкой полосы (рис. 5); при более низких температурах на ней можно выделить два максимума: 26 и 39 cm^{-1} . На рис. 6 показана температурная

зависимость квадратов частот максимумов выделенных линий (определение параметров перекрытых контуров производилось с помощью программы SigmaPlot 5.0 с использованием дисперсионной формы контура). В пределах тетрагональной фазы заметных сдвигов частот этих линий не наблюдается (ввиду уровня, шумов, сравнимого с интенсивностью линий, точность определения их положений невелика); можно отметить лишь некоторую "перекачку" интенсивности в более высокочастотную часть полосы с понижением температуры и снижение интенсивности центрального пика, возможно связанное с перестройкой доменной структуры.

При достижении точки второго перехода наблюдаются 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 — второго рода либо первого, близкого ко второму. Ниже 100 K , где ввиду малого при этих температурах ангармонизма линии сильно сужаются, наблюдается расщепление рассматриваемого максимума на два. При дальнейшем понижении температуры высокочастотная компонента образовавшегося дублета продолжает сдвигаться вверх, тогда как низкочастотная остается на месте ($47\text{--}48 \text{ cm}^{-1}$).

Положение самого низкочастотного максимума также остается практически неизменным ($26\text{--}27 \text{ cm}^{-1}$). Его интенсивность медленно падает, и ниже 100 K его уже с трудом можно выделить на фоне шумов.

Таким образом, можно заключить, что исследованные фазовые переходы Rb_2KScF_6 сопровождаются конденсацией мягких фоновых мод, и, следовательно, их необходимо отнести к переходам типа смещения. Как показывает теоретико-групповой анализ, первый фазовый переход обусловлен разворотом октаэдрических молекулярных ионов ScF_6^+ (см. таблицу), тогда как второй переход может быть индуцирован более сложной деформацией, связанной как с разворотом этих ионов, так и со смещением катионов [8,9]. В то же время первый переход сопровождается значительными предпереходными эффектами, а возникающие ниже точки перехода линии характеризуются крайне низкой интенсивностью и значительными ширинами, что может быть связано либо с сильными флуктуациями параметра порядка в достаточно широкой области температур, либо с появлением элементов беспорядка структуры в предпереходной области [11].

Поскольку в низкотемпературной фазе все критические колебания относятся к одному полносимметричному представлению, их близкое положение и сильная температурная зависимость частот с неизбежностью должны приводить к их сильному взаимодействию и, следовательно, к перемешиванию форм колебаний. Таким образом, даже если эти сильные флуктуационные

эффекты изначально связаны с переходом из кубической в тетрагональную фазу, взаимодействие критических колебаний приведет к сильным флуктуациям и параметра порядка, определяющего второй переход. Только значительное понижение температуры приводит к ослаблению этого взаимодействия и позволяет отчетливо наблюдать восстановление соответствующих мод.

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

Список литературы

- [1] К.С. Александров, Б.В. Безносиков. Перовскитоподобные кристаллы. Изд-во СО РАН, Новосибирск (1999).
- [2] W. Buhner, H.U. Gudel. *J. Phys.* **C20**, 8, 3809 (1987).
- [3] G.P. Knudsen. *Solid State Commun.* **49**, 7, 1045 (1984).
- [4] F. Prokert, K.S. Aleksandrov. *Phys. Stat. Sol. (b)* **124**, 2, 503 (1984).
- [5] G. Baldinozzi, Ph. Sciau, A. Bulou. *J. Phys. Cond. Matter.* **7**, 10, 8109 (1995).
- [6] И.Н. Флеров, М.В. Горев, С.В. Мельникова, С.В. Мисюль, В.Н. Воронов, К.С. Александров. *ФТТ* **34**, 7, 1168 (1992).
- [7] В.И. Зиненко, Н.Г. Замкова. *ЖЭТФ* **118**, 2, 359 (2000).
- [8] I.N. Flerov, M.V. Gorev, K.S. Aleksandrov, A. Tressaud, J. Grannec, M. Cousi. *Matter. Sci. Eng.* **R24**, 3, 79 (1998).
- [9] M. Cousi, S. Khairoun, A. Trassaud. *Phys. Stat. Sol. (a)* **98**, 1, 423 (1986).
- [10] K. Nakamoto. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. Wiley, N. Y. (1991).
- [11] A. Bulou, M. Rousseau, J. Nouet. *Ferroelectrics* **104**, 1, 373 (1990).