

# Динамика решетки и спектр рамановского рассеяния в эльпасолите $\text{Rb}_2\text{KScF}_6$ — сравнительный анализ

© С.Н. Крылова, А.Н. Втюрин, А. Белю\*, А.С. Крылов, Н.Г. Замкова

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

\* Université du Maine, Le Mans,  
72085 Cedex 9, France

E-mail: slanky@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 26 сентября 2003 г.)

Исследованы спектры рамановского рассеяния света кристалла эльпасолита  $\text{Rb}_2\text{KScF}_6$  в широкой области температур, включающей области двух фазовых переходов: из кубической в тетрагональную и затем в моноклинную фазу. Выполнен сравнительный анализ экспериментального спектра рамановского рассеяния и спектра колебаний решетки этих фаз, рассчитанного в рамках *ab initio* подхода. Обнаружен и количественно проанализирован ряд аномалий, связанных с перестройкой структуры при переходах как в области внутримолекулярных колебаний октаэдрических молекулярных ионов  $\text{ScF}_6$ , так и низкочастотных межмолекулярных колебаний решетки. Отмечается заметное взаимодействие низкочастотных внутримолекулярных колебаний с межмолекулярными модами, а также сильное резонансное взаимодействие ротационных мягких мод, восстанавливающихся ниже точек фазовых переходов, с жесткими низкочастотными колебаниями подрешетки ионов рубидия, что существенно усложняет спектральную картину.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Красноярского фонда науки (грант РФФИ–Енисей 02-02-97707), а также программы интеграционных проектов СО РАН (грант № 88).

## 1. Введение

Перовскитоподобный кристалл  $\text{Rb}_2\text{KScF}_6$  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 входит в достаточно жесткую октаэдрическую молекулярную группу  $BX_6$ , и структуру кристалла можно представить как каркас этих октаэдров, разделенных катионами с хорошо локализованной электронной плотностью. Во многих случаях фазовые переходы в эльпасолитах оказываются связанными с изменениями каркаса октаэдров: малыми разворотами этих октаэдров либо процессами их ориентационного упорядочения. В эксперименте это проявляется, в частности, в существенных аномалиях динамики решетки кристалла, в том числе для переходов типа смещения — в конденсации мягких фононных мод [1–5].

Для кристалла  $\text{Rb}_2\text{KScF}_6$ , в котором наблюдается последовательность фазовых переходов из кубической в тетрагональную и затем в моноклинную фазу [6], ранее был выполнен неэмпирический расчет устойчивости этих структур и динамики их решетки [7,8], в результате которого было показано, что неустойчивость данных структур имеет фононную природу и механизм, по крайней мере первого перехода, связан с конденсацией оптического фонона, восстановление которого должно наблюдаться в низкосимметричных фазах. Выполненные направленные поиски проявления таких колебаний в спектрах рамановского рассеяния первоначально

не дали результатов [9] (так же как и в ряде других фторсодержащих эльпасолитов [10]); впоследствии удалось обнаружить восстановление мягких фононных мод в кристалле  $\text{Rb}_2\text{KScF}_6$  [11,12], однако их число не соответствует ожидаемому на основании теоретико-группового анализа [13], и наблюдать их в экспериментальном спектре возможно только существенно ниже точки фазового перехода. В связи с этим в настоящей работе поставлена задача количественно проанализировать экспериментальные спектральные данные, осуществить их сравнительный анализ с результатами численных расчетов и установить причины наблюдаемых расхождений расчетных данных и эксперимента.

## 2. 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 (пространственная группа  $Fm\bar{3}m$ ,  $Z = 4$ ) показана на рис. 1.

При понижении температуры кристалл  $\text{Rb}_2\text{KScF}_6$  испытывает последовательно два структурных фазовых перехода: при  $T_1 = 252$  К из кубической в тетрагональную фазу (пространственная группа  $I114/m$ ,  $Z = 2$ ) и при  $T_2 = 223$  К — в моноклинную (пространственная группа  $P12_1/n1$ ,  $Z = 2$ ) [6]. Вид предполагаемого искажения структуры, вызывающего первый фазовый переход и предсказанного на основании расчета [8], показан

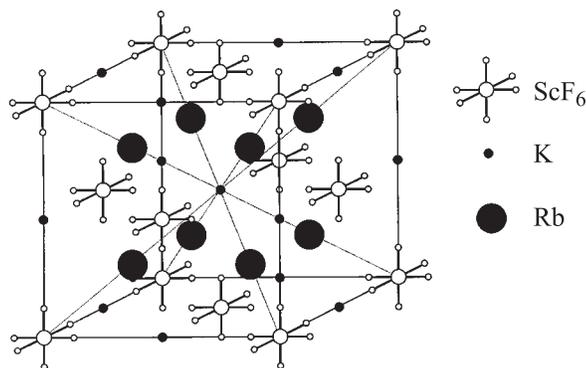


Рис. 1. Структура исходной кубической фазы кристалла  $Rb_2KScF_6$ .

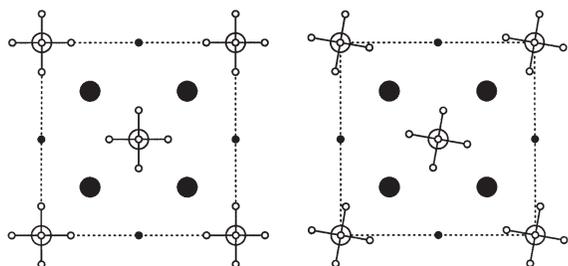


Рис. 2. Искажение решетки при переходе в тетрагональную фазу.

на рис. 2. Как видно из этого рисунка, он связан с поворотом жестких октаэдров  $ScF_6$ .

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

$$\Gamma_{\text{vibr}}(Fm\bar{3}m) = A_{1g}(xx, yy, zz) + E_g(xx, yy, zz) + 2F_{2g}(xz, yz, xy) + F_{1g} + 5F_{1u} + F_{2u}. \quad (1)$$

В скобках показаны компоненты тензора рамановского рассеяния, в которых активны соответствующие колебания. Можно считать, что внутримолекулярные моды, связанные с внутренними колебательными степенями свободы октаэдра  $ScF_6$  в кристалле, слабо взаимодействуют с межмолекулярными колебаниями решетки, связанными с взаимными движениями октаэдра как жесткого целого, и остаются хорошо локализованными (что, по данным [10–13], справедливо). Тогда в спектре рамановского рассеяния кубической фазы активна единственная межмолекулярная мода  $F_{2g}$ , а остальные моды, активные в спектре рамановского рассеяния, являются внутримолекулярными колебаниями этой группы.

Поскольку симметрия свободного октаэдра совпадает с симметрией положения групп  $ScF_6$  в кристалле, симметрия и форма их внутримолекулярных колебаний в этом приближении должны остаться неизменными (см. [14]).

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

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

На рис. 3 показана корреляционная диаграмма колебаний (1) и (2).

Искажение структуры при первом фазовом переходе (рис. 2) преобразуется по трижды вырожденному неприводимому представлению  $F_{1g}$ . По нему же должна преобразовываться и мягкая мода выше точки перехода — неактивная в спектрах рамановского рассеяния (а также в спектрах ИК поглощения).

Из корреляционной диаграммы рис. 3 следует, что ниже перехода в тетрагональную фазу можно ожидать снятия вырождения (расщепления) внутримолекулярных ( $E_g$  и  $F_{2g}$ ) и межмолекулярного ( $F_{2g}$ ) колебаний, а также расщепления и активации в рамановском спектре двух мягких мод.

В низкосимметричной моноклинной фазе разложение колебательного представления группы симметрии имеет вид

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

Переход в моноклинную фазу сопровождается удвоением объема примитивной ячейки. Моды, соответствующие точке  $X(0, 0, \pi/a)$  зоны Бриллюэна, включая и

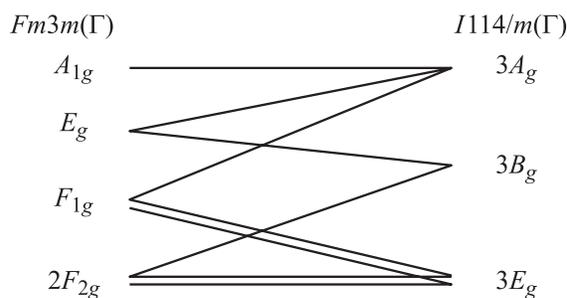


Рис. 3. Корреляционные диаграммы колебаний, активных в спектре рамановского рассеяния кубической и тетрагональной фаз.

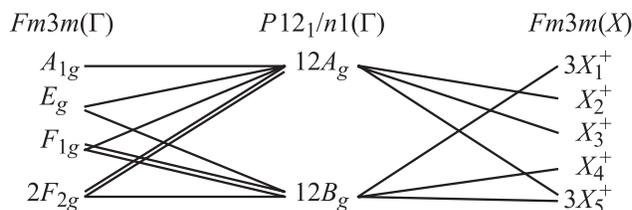


Рис. 4. Корреляционные диаграммы колебаний, активных в спектре рамановского рассеяния кубической и моноклинной фаз.

возможную мягкую моду  $X_2^+$ , неактивны в спектре рамановского рассеяния, но их активация может наблюдаться ниже второй точки перехода (в том числе и восстановление мягкой моды). Корреляции колебаний, активных в рамановском спектре моноклинной фазы, с модами кубической фазы показаны на рис. 4. Как видно из этого рисунка, мода симметрии  $X_2^+$  — единственная в данной структуре, и она соответствует повороту октаэдрических групп. Следует также ожидать дальнейшего расщепления вырожденных в тетрагональной фазе мод, в том числе и восстанавливающейся мягкой моды перехода из кубической в тетрагональную фазу.

### 3. Методика эксперимента и обработки данных

Для получения рамановских спектров в качестве источника возбуждения использовано поляризованное излучение 514.5 nm  $Ar^+$  лазера мощностью 500 mW. Спектры в  $180^\circ$  геометрии получены на спектрометре T-64000 (I.S.A., Jobin Yvon) с матричной регистрацией. Образцы для экспериментов размером  $2 \times 2 \times 4$  mm взяты из той же кристаллизации, что и в работах [6,11]; их ребра ориентированы по кристаллографическим осям в кубической фазе. Исследованные образцы оптически прозрачны, не содержат видимых в микроскоп окрашенных дефектов или включений. С целью максимального ослабления крыла упругого рассеяния для получения низкочастотных спектров использовался режим тройного монохроматора с вычитанием дисперсии; обрезание низких частот производилось от  $8 \text{ cm}^{-1}$ ; для получения спектров внутримолекулярных колебаний с высоким разрешением (минимальным искажением контуров линий) применялся режим со сложением дисперсии. Спектральный размер ячейки регистрирующей матрицы в режиме вычитания дисперсии  $650/1024 \text{ cm}^{-1}$ , в режиме сложения дисперсии  $220/1024 \text{ cm}^{-1}$ , время накопления сигнала — 600 s. Точность стабилизации температуры образца во время съемки спектра не хуже 0.2 K. Диапазон температур, в котором проводилось исследование кристалла  $Rb_2KScF_6$ , 50–600 K.

Для получения параметров спектральных линий экспериментальные данные обрабатывались с помощью программного пакета SigmaPlot 8.0 с использованием дисперсионной формы контура; учитывалась частотно-зависимая поправка к температурной зависимости интенсивности рассеяния вида

$$I_s(\Omega_\alpha) \sim |Q_\alpha|^2 \sim n_\alpha + 1 = \frac{1}{1 - \exp(-\hbar\Omega_\alpha/k_B T)}. \quad (4)$$

Чтобы корректно сопоставить экспериментальные рамановские спектры с результатами расчетов [7,8] и на основании этого сравнения определить собственные векторы наблюдаемых в спектре колебаний, необходимо было выполнить теоретико-групповой анализ собственных векторов расчетных колебаний решетки. Симметричный

анализ включает в себя разложение рассчитанных собственных векторов динамической матрицы по базисным функциям неприводимых представлений группы симметрии кристалла, что было выполнено с использованием операторов проектирования. Было построено полное колебательное представление  $P(g)$  пространственной группы гексагональной фазы и на основе этого представления вычислены операторы проектирования [15]

$$P_\rho = \frac{d(\rho)}{N(g)} \sum_{g \in G} \chi_\rho(g) P(g). \quad (5)$$

Здесь  $d(\rho)$  — размерность представления  $\rho$  точечной операции симметрии,  $N(g)$  — размерность группы симметрии,  $\chi_\rho(g)$  — характер матрицы неприводимого представления  $\rho$ ,  $P(g)$  — колебательное представление операции симметрии данного неприводимого представления  $\rho$  группы  $G$ ,  $P_\rho$  — оператор проектирования; суммирование проводится по всем операциям группы симметрии. Собственный вектор колебания  $\mathbf{f}$  преобразуется по неприводимому представлению  $\rho$  группы  $G$ , если он удовлетворяет критерию [15]

$$P_\rho \mathbf{f} = \frac{N(g)}{d(\rho)} \mathbf{f}. \quad (6)$$

Данный алгоритм разложения собственных векторов динамической матрицы по неприводимым представлениям был реализован в программном пакете Mathematica 4.2.

### 4. Экспериментальные результаты и обсуждение

4.1. Спектр рамановского рассеяния кубической фазы. Спектр кристалла  $Rb_2KScF_6$  в кубической фазе вдали от точки перехода представлен на рис. 5. В табл. 1 показаны результаты отнесения расчетных [7] мод кубической фазы по типам симметрии и сравнение экспериментальных частот с соответствующими им расчетными.

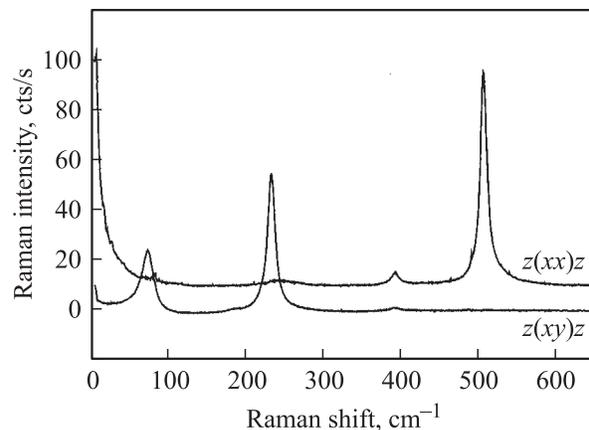


Рис. 5. Спектр кристалла  $Rb_2KScF_6$  в кубической фазе ( $T = 300 \text{ K}$ ).

**Таблица 1.** Экспериментальные и расчетные частоты колебательного спектра кубической фазы  $Rb_2KScF_6$  (в  $cm^{-1}$ )

Тип колебания	Расчет [7]	Эксперимент
$F_{1g}$	<b>66i</b>	
$F_{1u}$	34i	
$F_{2g}$	26i	89
$F_{1u}$	0	
$F_{1u}$	80	
$F_{2u}$	99	
$F_{1u}$	135	
$F_{2g}$	152	230
$F_{1u}$	164	
$F_{1u}$	185	
$F_{1u}$	189	
$E_g$	343	390
$A_{1g}$	402	505
$F_{1u}$	404	
$F_{1u}$	462	

Примечание. Жирным шрифтом выделена расчетная частота мягкой моды первого фазового перехода.

**Таблица 2.** Собственные векторы для внутренних колебаний иона  $ScF_6$ 

Атом	$E_g$						$A_{1g}$		
	x	y	z	x	y	z	x	y	z
Rb	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Rb	0	0	0	0	0	0	0	0	0
K	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Sc	0	0	0	0	0	0	0	0	0
F	0	0	0.29	0	0	0.5	0	0	-0.41
F	0	0	-0.29	0	0	-0.5	0	0	0.41
F	0.29	0	0	0.5	0	0	0.41	0	0
F	-0.29	0	0	-0.5	0	0	-0.41	0	0
F	0	-0.58	0	0	0	0	0	-0.41	0
F	0	0.58	0	0	0	0	0	0.41	0

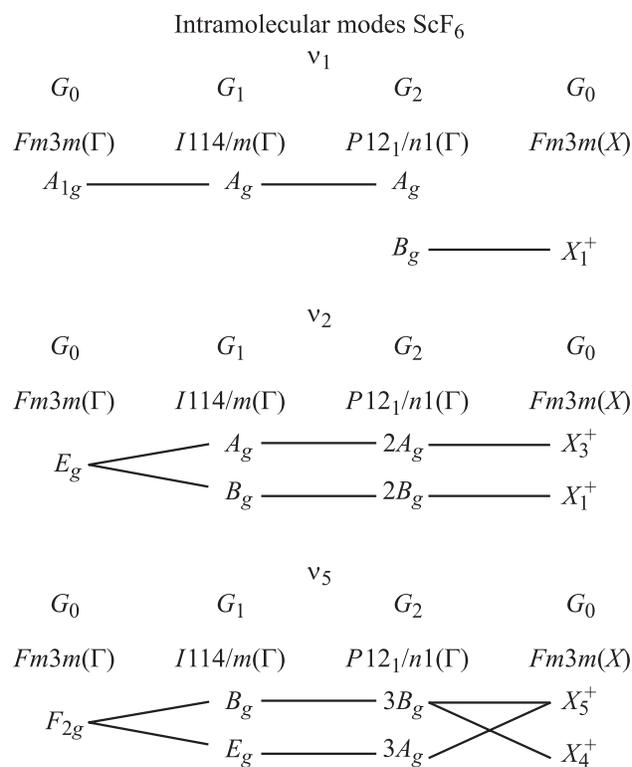
Число, частоты и поляризация спектральных линий в кубической фазе хорошо согласуются с наблюдавшимися ранее [9–13]. Линии хорошо поляризованы, что подтверждает высокое качество образца. Несколько заниженные значения расчетных частот по отношению к экспериментальным могут быть связаны с тем, что расчет ведется для условий, соответствующих абсолютному нулю температуры, где кубическая фаза неустойчива. Этим же объясняются и мнимые значения частот низколежащих колебаний.

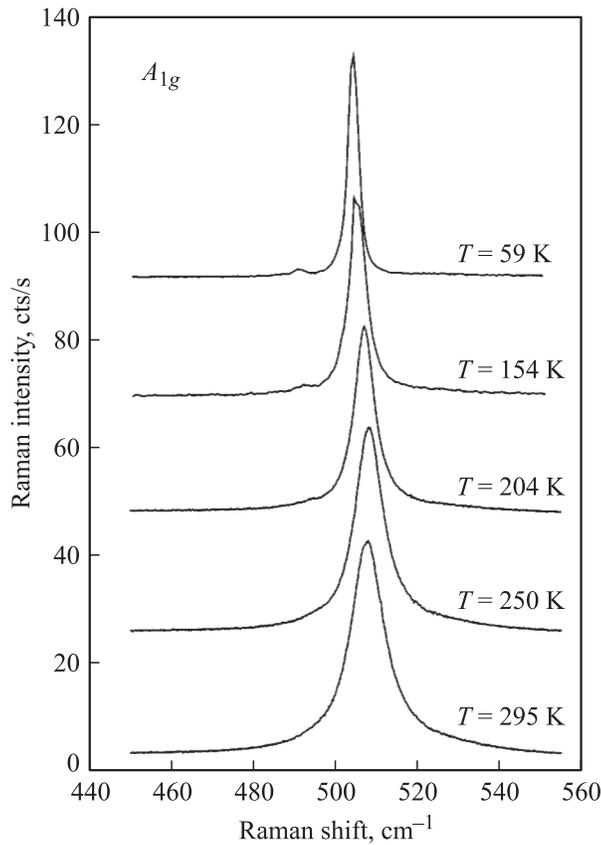
В табл. 2 приведены примеры собственных векторов внутримолекулярных колебаний октаэдров  $ScF_6$ . Для двух наиболее высокочастотных колебаний ( $390$  и  $505 cm^{-1}$ ), как и ожидалось, они соответствуют внутримолекулярным колебаниям свободных октаэдров  $ScF_6$  (соответственно  $390$  и  $498 cm^{-1}$  для свободного иона  $ScF_6$  [14]). В то же время низкочастотное

внутримолекулярное колебание октаэдрического иона и межмолекулярная мода колебаний подрешетки ионов рубидия (оба симметрии  $F_{2g}$ ) оказываются заметно перемешанными несмотря на достаточно большое различие частот их колебаний ( $230$  и  $89 cm^{-1}$  соответственно). Это свидетельствует о наличии заметного взаимодействия межмолекулярных точных и внутримолекулярных колебаний уже в высокосимметричной кубической фазе.

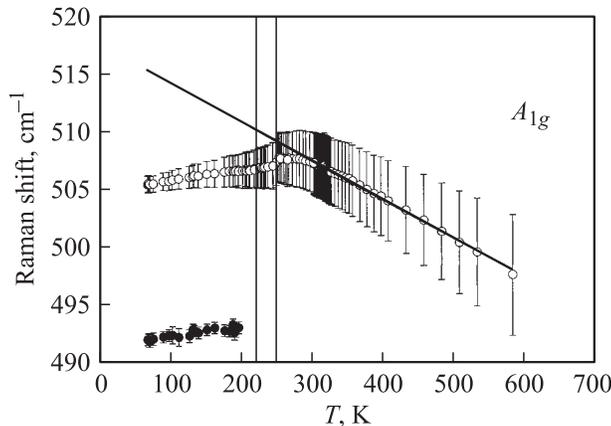
4.2. Температурная зависимость внутренних колебаний. Корреляционные диаграммы ожидаемых в рамановском спектре внутренних мод приведены на рис. 6. Как видно из этого рисунка, в области самого высокочастотного полносимметричного колебания группы  $ScF_6$  можно ожидать появления дополнительной линии, приходящей с границы зоны Бриллюэна ниже перехода в моноклинную фазу.

Трансформация спектра в соответствующей области частот показана на рис. 7, температурные зависимости частот и полуширин наблюдаемых здесь линий — на рис. 8. На рис. 7 ясно видно появление дополнительной линии в этой части спектра при низких температурах, что хорошо согласуется с правилами отбора (корреляционная диаграмма на рис. 6). Наблюдается заметное изменение характера температурной зависимости частоты в точках фазовых переходов. Экстраполяция температурного хода частоты в кубической фазе известной

**Рис. 6.** Корреляционные диаграммы активных в спектрах рамановского рассеяния внутренних колебаний групп  $ScF_6$ . Выделены колебания, проявление которых в спектре разрешено правилами отбора.



**Рис. 7.** Трансформация спектра в области полносимметричного внутреннего колебания в зависимости от температуры.



**Рис. 8.** Температурные зависимости частот линий, соответствующих полносимметричному внутреннему колебанию. Вертикальными линиями показаны их полуширины (HWHH).

зависимостью [12,13] (показана на рис. 8)

$$\Omega_\alpha(T) = \Omega_\alpha(0) \exp(-3\gamma_\alpha \alpha T) \quad (7)$$

дает произведение параметра Грюнрайzena на коэффициент теплового расширения  $\gamma_\alpha \alpha \approx 0.2 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ; экстраполированное к нулю значение частоты равно  $518 \text{ cm}^{-1}$ . Столь малое полученное значение параметра Грюнрайzena, даже с учетом его зависимости от

частоты,

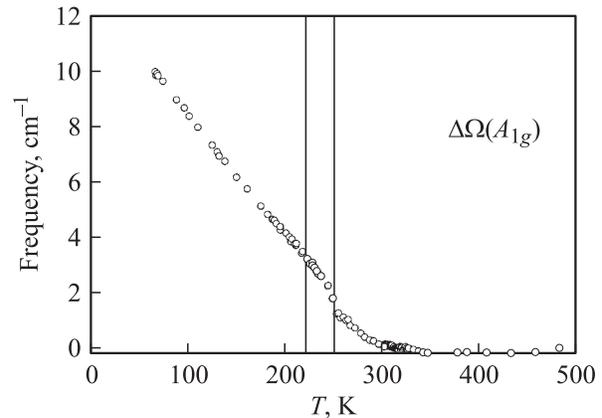
$$\gamma_\alpha = \frac{B_T}{\Omega_\alpha} \left( \frac{d\Omega_\alpha}{dP} \right)_T \quad (8)$$

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

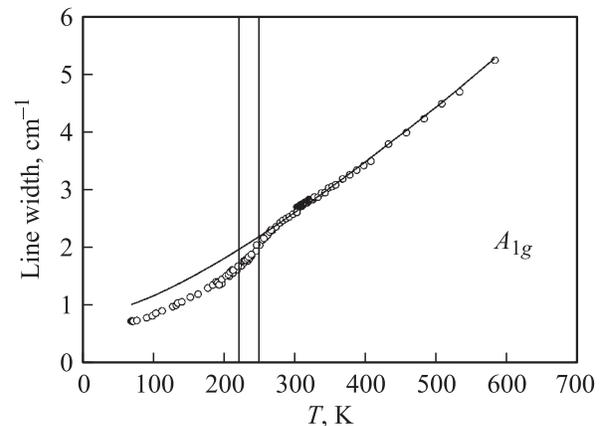
Сдвиг частоты относительно экстраполированного значения ниже точки перехода в тетрагональную фазу показан на рис. 9.

Небольшой дополнительный сдвиг частоты появляется еще в кубической фазе, в довольно широкой (порядка 50 К) предпереходной области; он монотонно растет в тетрагональной фазе и становится практически линейным в моноклинной, что соответствует фазовому переходу второго рода или близкому к нему.

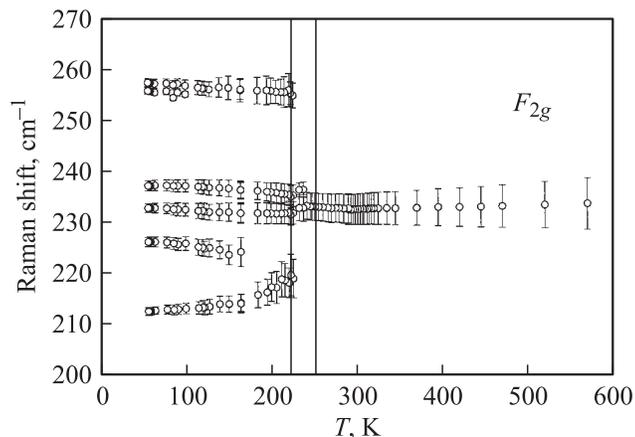
Полуширина этой линии также испытывает заметные изменения с температурой. Ее температурная зависимость приведена на рис. 10; кривая на рисунке — результат экстраполяции значений полуширины в кубической



**Рис. 9.** Температурная зависимость сдвига частот полносимметричного внутреннего колебания относительно экстраполированного значения.



**Рис. 10.** Температурная зависимость полуширины (HWHH) внутреннего колебания  $\nu_1$ . Кривая — результат экстраполяции выражением (9).



**Рис. 11.** Температурная зависимость частот линий в области внутреннего колебания  $\nu_5$ . Вертикальными линиями показаны их полуширины (HWHH).

фазе выражением

$$\sigma(\Omega_\alpha, T) = \sigma(\Omega_\alpha, 0) \left( 1 + \frac{1}{\exp(\hbar\Omega_{\beta 1}/k_B T) - 1} + \frac{1}{\exp(\hbar\Omega_{\beta 2}/k_B T) - 1} \right) \quad (9)$$

для уширения линии за счет распада на два фонона [16,17]. Видно, что экспериментальная зависимость хорошо описывается этим выражением; это свидетельствует об отсутствии существенных вкладов других механизмов уширения линии, например структурной разупорядоченности кристалла в высокотемпературной фазе. Полученное в результате экстраполяции значение частоты фонона, участвующего в распаде этого внутримолекулярного колебания,  $\Omega_{\beta 1} \approx 413 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Omega_{\beta 2} = \Omega_\alpha - \Omega_{\beta 1}$ , что отвечает распаду на два оптических фонона, один из которых близок по частоте к внутримолекулярному колебанию  $\nu_2$  [14], а второй попадает в область высокочастотных колебаний решетки; экстраполированное к нулевой температуре значение полуширины равно  $0.9 \text{ cm}^{-1}$ .

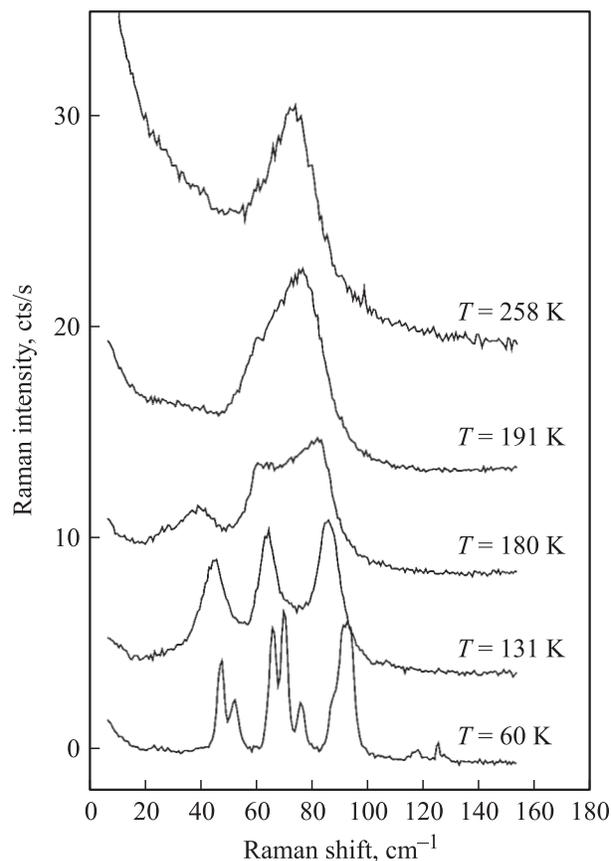
Как видно на рис. 5, внутримолекулярное колебание  $\nu_2$  имеет в кубической фазе крайне малую интенсивность; поэтому зафиксировать его расщепление ниже точек переходов достаточно уверенно не удастся. Температурная зависимость его частоты также хорошо описывается выражением вида (7), при этом полученное значение  $\gamma_\alpha a \approx 0.4 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  соответствует несколько большей величине параметра Грюнайзена (т.е. большему ангармонизму колебания); экстраполированное к нулю значение частоты равно  $407 \text{ cm}^{-1}$ .

Температурные зависимости частот и полуширин линий, обнаруженных в области внутримолекулярного колебания  $\nu_5$ , показаны на рис. 11. Количество обнаруженных здесь линий соответствует правилам отбора (рис. 6), а их положение качественно согласуется с результатами расчетов [7].

Значение частоты наиболее интенсивной в этой области линии  $232 \text{ cm}^{-1}$  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 изменяются 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 и часть из них удается наблюдать только существенно ниже перехода в моноклинную фазу.

Аппроксимацию температурного хода полуширины линии  $232 \text{ cm}^{-1}$  зависимостью вида (9) дает экстраполированное к  $T = 0$  значение  $0.1 \text{ cm}^{-1}$  и частоту фонона, образующегося при распаде, равную  $224 \text{ cm}^{-1}$ , что соответствует распаду на оптический и акустический фононы с границы зоны Бриллюэна.

4.3. Температурная зависимость колебаний решетки. Трансформация спектра межмолекулярных колебаний с температурой показана на рис. 12.



**Рис. 12.** Трансформация спектра решеточных колебаний  $\text{Rb}_2\text{KScF}_6$  в зависимости от температуры.

**Таблица 3.** Примеры собственных векторов для решеточных мод кубической фазы

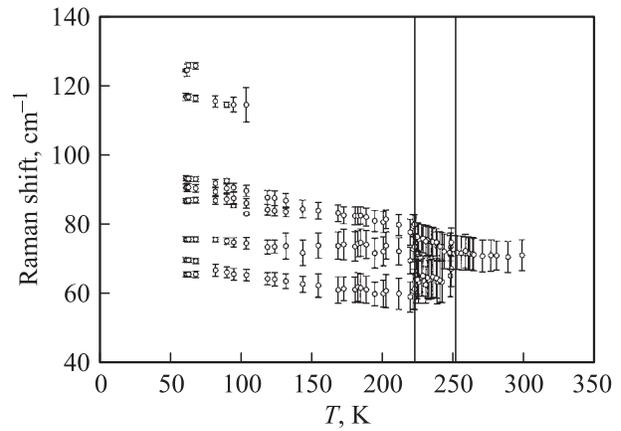
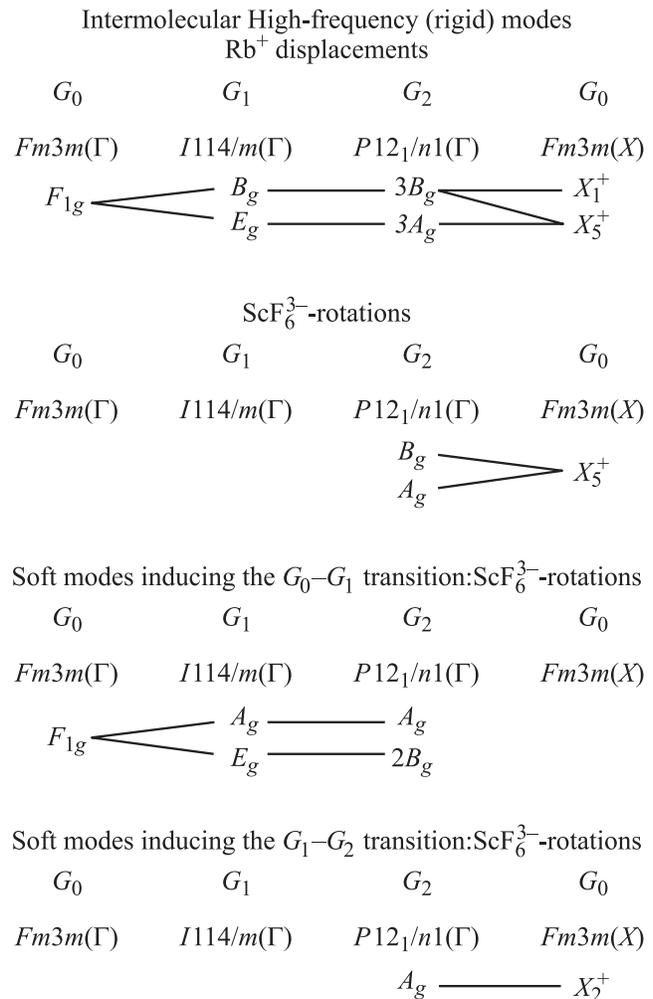
Жесткая мода $F_{2g}$ $\Omega = 89 \text{ cm}^{-1}$				Мягкая мода $F_{1g}$ $\Omega = 66i \text{ cm}^{-1}$		
Атом	$x$	$y$	$z$	$x$	$y$	$z$
Rb	0.35	-0.52	0.18	0	0	0
Rb	-0.35	0.52	-0.18	0	0	0
K	0	0	0	0	0	0
Sc	0	0	0	0	0	0
F	-0.16	0.10	0	0.39	0.08	0
F	0.16	-0.10	0	-0.39	-0.08	0
F	0	-0.05	0.16	0	0.31	0.39
F	0	0.05	-0.16	0	-0.31	-0.39
F	0.05	0	0.10	0.31	0	-0.08
F	-0.05	0	-0.10	-0.31	0	0.08

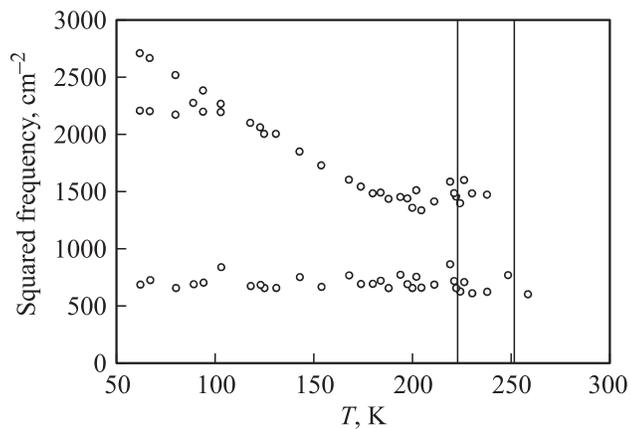
Спектр можно разбить на две части: выше и ниже  $60 \text{ cm}^{-1}$ . Более высокочастотный участок соответствует устойчивым (жестким) межмолекулярным модам колебаний подрешетки ионов рубидия с небольшой примесью низкочастотной внутримолекулярной деформационной моды колебания ионов  $ScF_6$  (собственный вектор этой моды приведен в табл. 3; там же приведен собственный вектор мягкой моды кубической фазы, неактивной в спектре рамановского рассеяния). Здесь наблюдается медленный рост частоты межмолекулярной моды ( $89 \text{ cm}^{-1}$  при комнатной температуре), которая после первого перехода расщепления на две; ниже второй точки перехода происходит дальнейшее ее расщепление, и при более глубоком охлаждении появляются дополнительные малоинтенсивные линии. Температурные зависимости частот и ширин этих линий показаны на рис. 13.

Общее количество обнаруженных в этом диапазоне линий соответствует правилам отбора (корреляционная диаграмма на рис. 14).

Отметим, что сразу после переходов наблюдается появление новых линий, что связано со снятием вырождения колебаний высокосимметричных фаз. В то же время дополнительные линии, обусловленные удвоением объема элементарной ячейки, появляются существенно ниже точек фазовых переходов. В качестве возможного объяснения 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 искажаются достаточно сильно.

В самой низкочастотной части спектра ( $< 60 \text{ cm}^{-1}$ ) при понижении температуры за несколько градусов до точки перехода наблюдаются рост интенсивности и уши-

**Рис. 13.** Температурные зависимости частот жестких решеточных мод  $Rb_2KScF_6$ . Вертикальными линиями показаны ширины (HWHH) линий.**Рис. 14.** Корреляционные диаграммы активных в спектрах рамановского рассеяния решеточных колебаний. Выделены колебания, проявление которых в спектре разрешено правилами отбора.



**Рис. 15.** Температурная зависимость квадратов частот обнаруженных низкочастотных решеточных колебаний.

рение центрального пика рассеяния. Ниже точки первого перехода вблизи центрального пика возникает широкое крыло, которое может быть интерпретировано как возгорание малоинтенсивной широкой полосы (рис. 15); при более низких температурах на ней можно выделить два максимума:  $26$  и  $39\text{ см}^{-1}$ . На рис. 15 показана температурная зависимость квадрата частот максимумов выделенных линий.

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 — второго рода либо первого, близкого ко второму. Ниже  $100\text{ К}$ , 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 ( $47\text{--}48\text{ см}^{-1}$ ).

Положение самого низкочастотного максимума также остается практически неизменным ( $23\text{--}27\text{ см}^{-1}$ ). Его интенсивность медленно падает, и ниже  $100\text{ К}$  его уже с трудом можно выделить на фоне шумов.

Полученные спектры колебаний решетки по количеству линий согласуются с правилами отбора (корреляци-

онная диаграмма на рис. 14). Согласно этой диаграмме, ниже первой точки перехода должны восстанавливаться две моды, образовавшиеся в результате конденсации и частичного расщепления ранее неактивного в спектре фонона  $F_{1g}$ , который до перехода соответствовал ротационным колебаниям октаэдрических групп (табл. 3). По аналогии с жесткими межмолекулярными модами можно ожидать, что их интенсивность будет достаточно малой. После второго перехода они должны расщепиться далее, образовав триплет (симметрия соответствующих колебаний в моноклинной фазе —  $A_g + 2B_g$ ). Одновременно должна начать восстанавливаться мягкая мода этого перехода, имеющая в моноклинной фазе также симметрию  $A_g$  и также соответствующая в высокотемпературной фазе повороту октаэдрических групп. Наличие в спектре жестких мод колебаний подрешетки рубидия этой же симметрии (рис. 14, расчетные частоты и собственные векторы всех решеточных колебаний моноклинной фазы приведены в [18]) приводит к их резонансному взаимодействию с восстанавливающимися мягкими модами, что сопровождается сильным перемешиванием их собственных векторов до тех пор, пока самая высокочастотная компонента „мягкого мультиплета“ не уйдет в область достаточно высоких частот, где ее и удастся наблюдать в экспериментальном спектре. Отметим, что, согласно расчетам динамики моноклинной фазы при  $T = 0$  [7], частоты двух самых нижних колебаний в спектре равны  $22$  и  $31\text{ см}^{-1}$  и это хорошо согласуется с экспериментально полученным положением низкочастотного максимума ( $23\text{--}27\text{ см}^{-1}$ ); в то же время, как показывает расчет, собственный вектор этих колебаний представляет собой суперпозицию поворотов жестких групп  $\text{ScF}_6$  (без их искажения) и смещений ионов рубидия [18].

## 5. Заключение

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что фазовые переходы в  $\text{Rb}_2\text{KScF}_6$  сопровождаются восстановлением мягких фононных мод; это позволяет отнести их к переходам типа смещения [8,9]; каких-либо аномалий динамики решетки высокосимметричной фазы, связанных с процессами ее разупорядочения, не наблюдалось. Как показывает теоретико-групповой анализ, собственные вектора обеих мягких мод выше точек перехода связаны с разворотом октаэдрических молекулярных ионов  $\text{ScF}_6^+$ . Ниже перехода в моноклинную фазу наблюдается сильное взаимодействие восстанавливающихся ротационных мягких мод со смещениями ионов рубидия, что приводит к модификации температурного хода частот фононов, перемешиванию их собственных векторов и в целом усложняет спектральную картину.

Обнаружены и интерпретированы аномалии температурных зависимостей параметров жестких межмолекулярных мод и внутримолекулярных колебаний групп

$KScF_6$ ; 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 свидетельствуют о том, что затухание колебаний в высокосимметричной фазе определяется распадом фононов за счет их ангармонизма и не связано с наличием беспорядка в структуре, за исключением, возможно, предпереходной области.

Авторы выражают глубокую признательность К.С. Александрову, И.Н. Флерову, В.И. Зиненко за предоставленные образцы и полезное обсуждение результатов.

## Список литературы

- [1] К.С. Александров, Б.В. Безносиков. Перовскитоподобные кристаллы. Наука, Новосибирск (1997).
- [2] W. Buhner, H.U. Gudel. *J. Phys. C* **20**, 3809 (1987).
- [3] G.P. Knudsen. *Solid Commun.* **49**, 1045 (1984).
- [4] F. Prokert, K.S. Aleksandrov. *Phys. Stat. Sol. (b)* **124**, 503 (1984).
- [5] G. Baldinozzi, Ph. Sciau, A.J. Bulou. *Phys. Condens. Matter.* **7**, 8109 (1995).
- [6] И.Н. Флеров, М.В. Горев, С.В. Мельникова, С.В. Мисюль, В.Н. Воронов, К.С. Александров. *ФТТ* **34**, 2185 (1992).
- [7] В.И. Зиненко, Н.Г. Замкова. *ФТТ* **41**, 1297 (1999).
- [8] В.И. Зиненко, Н.Г. Замкова. *ЖЭТФ* **118**, 359 (2000).
- [9] I.N. Flerov, M.V. Gorev, K.S. Aleksandrov, A. Tressaud, J. Grannec, M. Cousi. *Mater. Sci. Eng. R* **24**, 79 (1998).
- [10] M. Cousi, S. Khairoun, A. Tressaud. *Phys. Stat. Sol. (a)* **98**, 423 (1986).
- [11] А.Н. Втюрин, А. Белю, А.С. Крылов, В.Н. Воронов. *ФТТ* **43**, 2066 (2001).
- [12] A.S. Krylov, A.N. Vtyurin, A. Bulou, V.N. Voronov. *Ferroelectrics* **284**, 47 (2003).
- [13] А.Н. Втюрин, А. Белю, А.С. Крылов, В.Н. Воронов. Препринт ИФ СО РАН № 815Ф. Красноярск (2002).
- [14] K. Nakamoto. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. Wiley, N. Y. (1991).
- [15] Г. Штрайтвольф. Теория групп в физике твердого тела. Мир, М. (1971).
- [16] M. Balkanski, R.F. Wallis, E. Haro. *Phys. Rev. B* **28**, 1928 (1983).
- [17] J. Gonzalez, E. Moya, J.C. Chervin. *Phys. Rev. B* **54**, 4707 (1996).
- [18] С.Н. Крылова, А.Н. Втюрин, А. Белю, А.С. Крылов, Н.Г. Замкова. ИФ СО РАН Препринт № 821Ф. Красноярск (2003).