

## Особенности динамики решетки ферровольфрамат стронция в диапазоне температур 300–700 К

© А.С. Анохин<sup>1</sup>, А.Г. Разумная<sup>2</sup>, А.В. Павленко<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Федеральный исследовательский центр Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, Россия

<sup>2</sup> Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: anokhin.andrey@gmail.com

Поступила в Редакцию 22 июля 2020 г.

В окончательной редакции 22 июля 2020 г.

Принята к публикации 24 июля 2020 г.

Методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) исследована динамика решетки керамики ферровольфрамата стронция  $\text{SrFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$  в диапазоне температур 300–700 К. Анализ спектров КРС подтвердил тетрагональную симметрию ферровольфрамата стронция, что согласуется с данными рентгеноструктурного анализа. Выявлены особенности температурного поведения фононных мод ферровольфрамата стронция и показано что при температурах 410–500 К происходит размытый фазовый переход из тетрагональной в кубическую фазу.

**Ключевые слова:** мультиферроик, сегнетоэлектрик-релаксор, спектроскопия КРС, фазовые переходы.

DOI: 10.21883/FTT.2020.12.50296.157

### 1. Введение

Мультиферроикам, в которых магнитное и электрическое упорядочения сосуществуют в широком интервале температур, уделяется все большее внимание, что обусловлено как перспективами их использования в современных устройствах [1], так и наличием в них ряда новых эффектов, отсутствующих в сегнетоэлектриках и магнетиках [2]. Ферровольфрамат стронция  $\text{SrFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$  (SFWO) относится к типу двойных железосодержащих перовскитов и при комнатной температуре обладает сегнетоэлектрическими и ферромагнитными свойствами [3]. Недавно методом рентгеновской дифракции было показано [4], что кристаллическая решетка SFWO в интервале температур  $293 \leq T < 423$  К имеет тетрагональную симметрию, при  $T > 498$  К — кубическую, а в области температур  $423 < T \leq 498$  К эти фазы сосуществуют. Также исследование диэлектрических характеристик этого материала показало, что его можно отнести к сегнетоэлектрикам-релаксорам, в котором при  $T = 423\text{--}493$  К наблюдается размытый фазовый переход из сегнетоэлектрического в параэлектрическое состояние. С помощью дифракции нейтронов Ивановым и соавторами [3], было определено что при 300 К SFWO обладает тетрагональной структурой и принадлежит к пространственной группе  $I4/m$ . Экспериментальные исследования динамики решетки и микроскопических механизмов фазовых переходов в SFWO к настоящему моменту довольно ограничены. Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) двойных перовскитов с общей формулой  $A_2B'V''O_6$  изучались в ряде работ [5–9]. В [8] изучались спектры

КРС двойных перовскитов  $\text{Sr}_2\text{CoWO}_6$  с тетрагональной  $I4/m$  симметрией и  $\text{Ca}_2\text{CoWO}_6$ ,  $\text{Sr}_2\text{CoTeO}_6$ ,  $\text{Ca}_2\text{CoTeO}_6$  с моноклинной  $P21/n$  симметрией и было показано изменение частот некоторых колебаний в соединениях  $A_2\text{CoBO}_6$  при изменении либо А, либо В элементов. В [9] изучались КРС и ИК спектры двойных перовскитов  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{TeO}_9$  (SFTO),  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9$  (SFWO) и  $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9$  (CFWO) при 300 К, проведен анализ колебаний структур различной симметрии, а также было показано, что некоторые из полос в спектрах SFTO расщепляются на две узкие компоненты, однако такое расщепление не наблюдалось для SFWO. В [10] изучались структурные и магнитные свойства нанокристаллических образцов  $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9$  и  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9$ , в работе представлены спектры КРС SFWO при комнатной температуре, рентгеновские и спектральные данные указывают на неупорядоченную структуру В-катионов в таких соединениях. Двойные оксиды со структурой перовскита при изменении температуры испытывают структурные фазовые переходы различной природы, при которых, как правило, понижается их симметрия. Такие изменения кристаллической структуры, связанные с сегнетоэлектрическими фазовыми переходами в перовскитах, проявляются в виде мягких мод, активных в спектрах КРС. Поэтому одним из основных источников информации о микроскопических механизмах фазовых переходов и динамике кристаллической решетки этих соединений являются методы спектроскопии КРС. Таким образом, исследование динамики решетки SFWO при фазовых переходах методом спектроскопии КРС является актуальной задачей. Этому и посвящена настоящая работа.

## 2. Методы получения и исследования объектов

Объектами исследования в работе выступили поликристаллические образцы  $\text{SrFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ , полученные в НИИ физики ЮФУ по технологии, описанной в работе [4]. Аттестация образцов, выполненная методом рентгеновской дифракции [4], показала, что керамика SFWO является однофазной и обладает тетрагональной симметрией при комнатной температуре.

Динамика решетки SFWO изучалась методом КРС-спектроскопии. Для получения спектров КРС в диапазоне  $50\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$  использовалось поляризованное излучение аргонового лазера ( $\lambda = 514.5\text{ nm}$ ) и микро-КРС спектрометр Renishaw inVia Reflex. Спектр КРС регистрировался по схеме обратного рассеяния с помощью оптического микроскопа Leica ( $\times 50$  объектив), диаметр лазерного пучка на образце составлял порядка  $2\text{ }\mu\text{m}$ . Для температурных измерений использовалась печь Linkam THMS-600. Измерения проводились в лаборатории спектроскопии КРС кафедры „Нанотехнология“ Южного федерального университета. Полученные спектры КРС были скорректированы на температурный фактор Бозе–Эйнштейна. Для определения параметров отдельных фононов проводилась аппроксимация экспериментального спектра набором гармонических осцилляторов.

## 3. Экспериментальные результаты и обсуждение

Идеальные  $\text{ABO}_3$  перовскиты выше температуры Кюри имеют кубическую структуру  $Pm\bar{3}m$ , в которой отсутствуют КРС-активные фононы. Введение в такую структуру двух химически разных катионов,  $\text{B}'$  и  $\text{B}''$ , может приводить к искажению кристаллической решетки и/или возникновению новой симметрии, отличной от кубической. Соединения двойных перовскитов  $\text{A}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_6$  с высшей симметрией имеют кубическую структуру, относящуюся к пространственной группе  $Fm\bar{3}m$ . В зависимости от размера катионов А и В искажение решетки, обычно связанное с поворотом  $\text{B}^{\text{VI}}\text{O}_6$  и  $\text{B}^{\text{VI}}\text{O}_6$  октаэдров, приводит к понижению симметрии до тетрагональной, орторомбической, ромбоэдрической, или даже моноклинной.

Согласно данным рентгеноструктурного анализа керамика SFWO при комнатной температуре характеризуется тетрагональной фазой с симметрией  $\text{C}_{4h}^2$  (пространственная группа  $I4/m$ ,  $Z = 2$ ) [4,11]. Тетрагональную структуру  $I4/m$  можно получить из идеальной кубической  $Fm\bar{3}m$  структуры путем антифазного вращения  $\text{FeO}_6$  и  $\text{WO}_6$  октаэдров вдоль направления (001) кубической ячейки (соответствует  $a0a0c$  в обозначениях Глайзера [12]). SFWO имеет частично упорядоченную структуру перовскита, в которой катионы Fe и W регулярно распределяются в В-узлах в решетке перовскита  $\text{ABO}_3$  [3]. В соответствии с фактор-групповым анализом

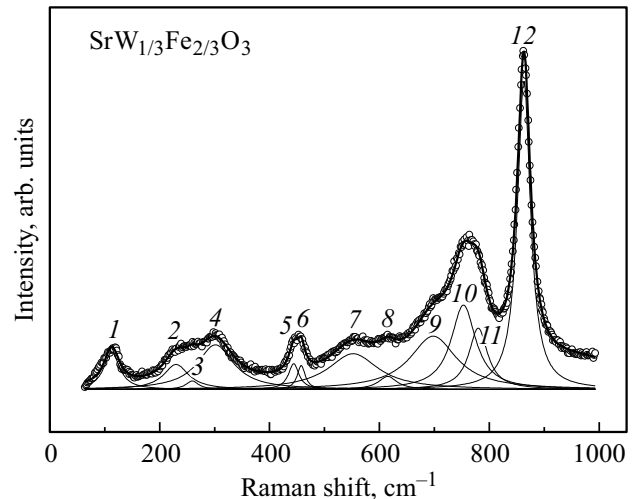


Рис. 1. Спектр КРС керамики  $\text{SrW}_{1/3}\text{Fe}_{2/3}\text{O}_3$  при комнатной температуре и пример его аппроксимации.

в тетрагональной  $I4/m$  фазе должны наблюдаться 9 КРС-активных мод,  $3A_g + 3B_g + 3E_g$ , в то время как для кубической  $Fm\bar{3}m$  структуры должны наблюдаться только 4 КРС активные моды,  $A_{1g} + E_g + 2F_{2g}$ .

Сравнение экспериментальных спектров КРС керамики SFWO, полученных в различных точках образца, показало идентичный профиль и частоты фононных мод, что говорит об однородности состава и отсутствии примесных фаз. Полученный экспериментальный спектр аппроксимировался набором аддитивных не взаимодействующих гармонических осцилляторов, что позволило получить параметры отдельных фононных мод в спектрах КРС. Обработку и разложение спектров производили при помощи скриптов на Python (библиотеки numpy и lmfit). При описании фононных мод использовалась модель аддитивных гармонических осцилляторов с амплитудой  $A$  и затуханием  $\Gamma$ :

$$I(\omega, T) = A(n(\omega, T) + 1) \text{Im} G(\omega),$$

$$G(\omega) = (\omega_0^2 - \omega^2 + i\Gamma\omega)^{-1},$$

где  $n(\omega, T) = (e^{\hbar\omega/kT} - 1)^{-1}$  — температурный фактор Бозе–Эйнштейна.

Неполяризованный КРС спектр керамики SFWO, полученный при 300 К в диапазоне частот от 50 до  $1000\text{ cm}^{-1}$ , показан на рис. 1. Сигнатура спектра совпадает с представленными в литературе спектрами тетрагональной керамики SFWO [9,10]. В спектре SFWO можно выделить шесть основных полос, однако некоторые из них имеют сложную структуру, для описания которой потребовалось использовать несколько осцилляторов. Наблюдаемые КРС моды и их возможное отнесение приведены в таблице. КРС мода с наибольшей частотой в спектре ( $862\text{ cm}^{-1}$ ),  $\nu_1$  мода, является валентным колебанием (симметричное растяжения) октаэдра  $\text{WO}_6$ . В диапазоне  $640\text{--}816\text{ cm}^{-1}$  наблюдаются  $\nu_2$  моды,

Частоты характерных линий в спектре КРС керамики  $\text{SrW}_{1/3}\text{Fe}_{2/3}\text{O}_3$  при комнатной температуре

Номер пика	Частота, $\text{cm}^{-1}$	Полуширина, $\text{cm}^{-1}$	Фононная мода
1	112.7	17	T-mode
2	230	28	L-modes
3	259	14	
4	301.4	40	
5	444	12.6	$\nu_5$
6	458	8.7	
7	552	55.3	$\nu_2$
8	615	20.5	
9	698	51.4	$\nu_1(\text{FeO}_6)$
10	753	27.2	
11	780	20.5	
12	863	14	$\nu_1$

которые представляют собой колебания, связанные с антисимметричным растяжением октаэдра  $\text{WO}_6$ . Пик в районе  $400\text{--}480\text{ cm}^{-1}$ , идентифицируется как  $\nu_5$ -мода и является деформационным колебанием октаэдра  $\text{WO}_6$ . Низкочастотные фононы в диапазонах  $170\text{--}380\text{ cm}^{-1}$  и  $60\text{--}160\text{ cm}^{-1}$ , соответственно, относятся к T- и L-модам. Кроме того, интенсивная полоса с центром около  $761\text{ cm}^{-1}$ , по-видимому, связана с  $\nu_1$  колебаниями  $\text{FeO}_6$  октаэдра, что отражает появление двухфононного поведения, обусловленного наличием беспорядка в октаэдрических позициях 2a и 2b [10]. Как сообщалось ранее, в SWFO существуют два вида В-позиций — 2a и 2b, заполнение которых происходит катионами  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{W}^{6+}$  в случайном порядке. Такой катионный беспорядок приводит к двухфононному поведению (появлению двух фононов одинаковой симметрии от  $\text{WO}_6$  и  $\text{FeO}_6$  октаэдров), которое наблюдалось для  $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9$  керамики [9] и наноструктурированного SWFO [10].

Для исследования фазовых переходов в керамике SFWO были получены спектры КРС в диапазоне температур  $300\text{--}700\text{ K}$  (см. рис. 2). Спектры КРС были нормированы на температурный фактор Бозе–Эйнштейна, был вычтен константный фон и произведена аппроксимация каждого спектра набором осцилляторов, как было указано выше. При повышении температуры интенсивность спектра уменьшается, а полуширины всех линий растут. Частоты большинства фононных мод уменьшаются при увеличении температуры вследствие расширения элементарной ячейки. Двухфононный пик не обнаруживает никакой температурной зависимости. В низкочастотной области спектра не удалось обнаружить мягкую моду, что является характерным свойством релаксоров [13].

Наиболее чувствительной к изменению температуры является  $\nu_1$  мода, которая соответствует валентному колебанию октаэдра  $\text{WO}_6$ . Мода  $\nu_1$  является симметричным растягивающим колебанием  $\text{WO}_6$  октаэдра, из-

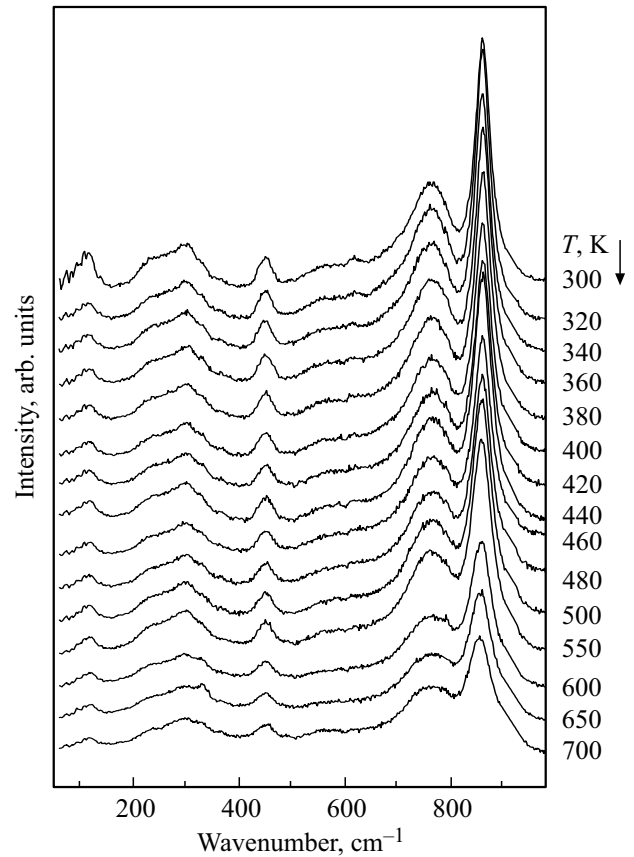


Рис. 2. Спектры КРС керамики SFWO в диапазоне температур  $300\text{--}700\text{ K}$ .

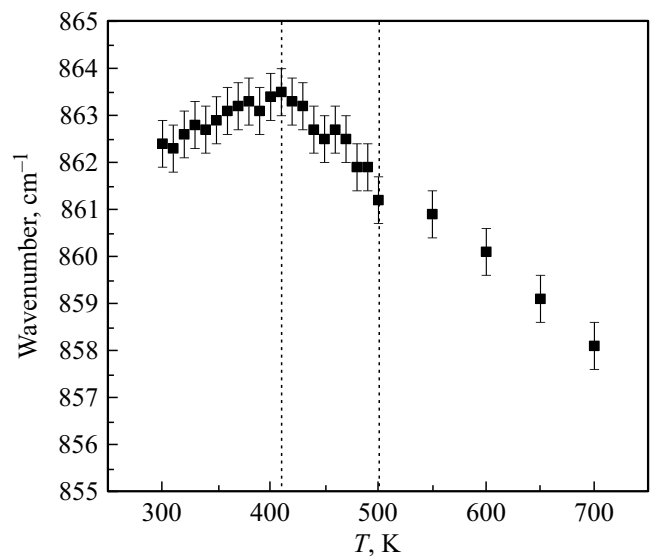


Рис. 3. Зависимость частоты  $\nu_1$  фононной моды от температуры.

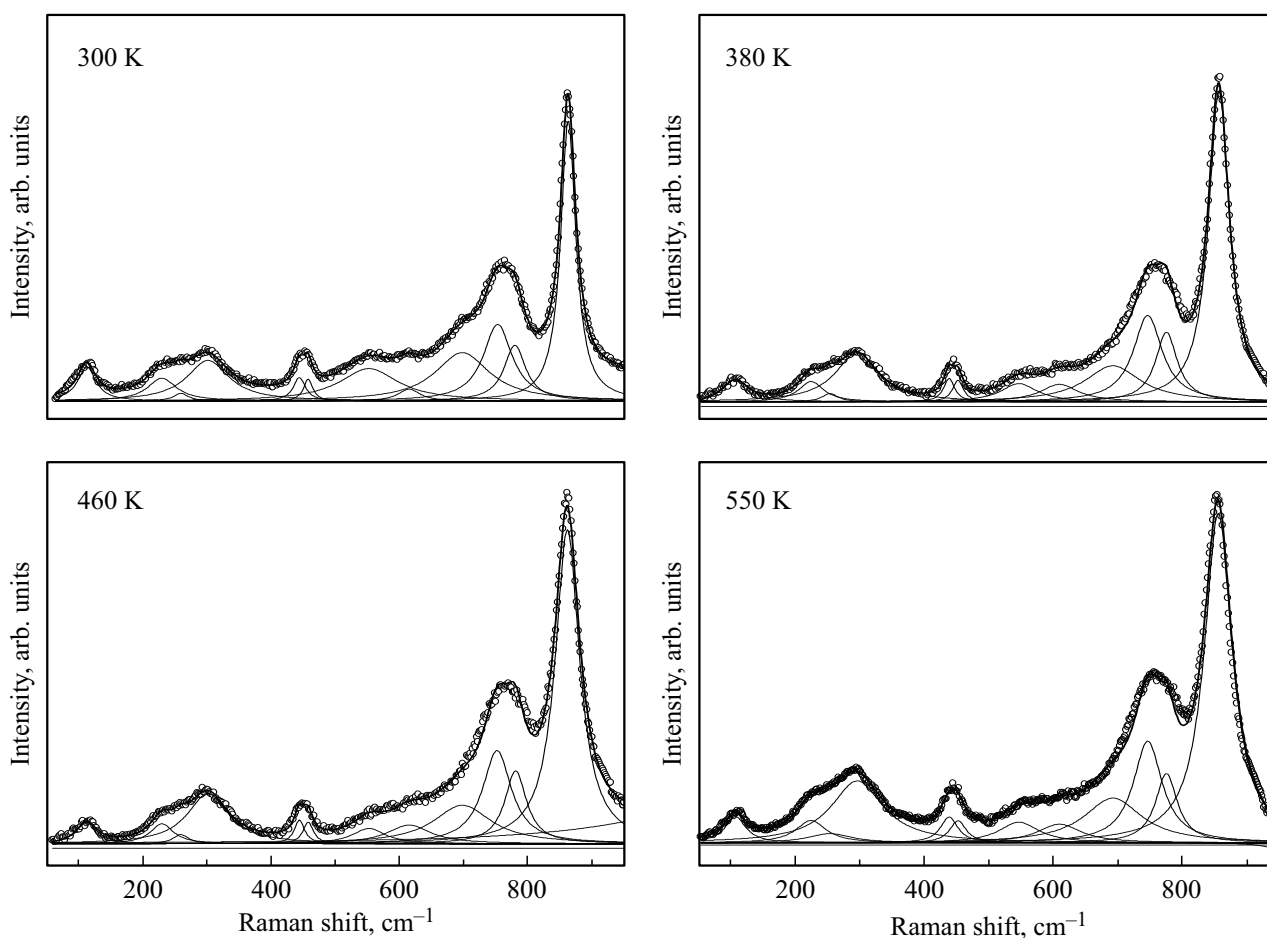


Рис. 4. Аппроксимация спектра КРС керамики SFWO при различных температурах.

менение температурной зависимости её частоты может указывать на деформацию  $WO_6$  октаэдра вследствие структурного фазового перехода.

В температурной зависимости частоты моды  $\nu_1$  наблюдается три области, в первой области при повышении температуры от комнатной до  $\sim 410$  К частота колебаний монотонно увеличивается, при этих же температурах по данным рентгеновской дифракции SFWO сохраняет тетрагональную симметрию. Затем происходит перегиб графика частотной зависимости и при дальнейшем увеличении температуры происходит уменьшение частоты колебаний (вторая область), что совпадает со скачком объема элементарной ячейки [4]. При  $\sim 500$  К происходит изменение наклона графика зависимости, и частота колебаний продолжает линейно уменьшаться в третьей области (см. рис. 3). Вторая область (410–500 К) совпадает с интервалом температур, в котором наблюдалось постоянство параметра и объема ячейки (инвариантный эффект), что может свидетельствовать о размытом фазовом переходе и области сосуществования тетрагональной и кубической фазы. А в третьей области, при температуре больше 500 К наблюдается чистая кубическая фаза.

Как показано на рис. 4, спектры КРС керамики SFWO можно аппроксимировать одним и тем же числом фоновых

мод при различных температурах, снятие вырождения фононов при фазовом переходе в низкосимметричную фазу возможно, но, по-видимому, величина такого расщепления достаточно мала, что свидетельствует об относительно небольшой деформации элементарной ячейки при фазовом переходе.

Согласно данным спектроскопии КРС и рентгеноструктурного анализа [11] можно утверждать, что при температуре  $\sim 410$  К происходит изменение симметрии образца и частичный переход в высокотемпературную кубическую фазу (по данным рентгеновской дифракции возможно сосуществование кубической и тетрагональной фазы), а при температуре выше 500 К наблюдается чистая кубическая фаза (рис. 3) и линейная температурная зависимость частоты  $\nu_1$  моды, соответствующей симметричным растягивающим колебаниям  $WO_6$  октаэдра.

#### 4. Заключение

В работе были получены и проанализированы спектры КРС керамики мультиферроика SFWO в диапазоне температур 300–700 К, охватывающем область размытого перехода из сегнето- в параэлектрическую фазу. При

комнатной температуре данные КРС-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа показали, что керамика SFWO обладает тетрагональной симметрией с пространственной группой  $I4/m$ , что согласуется с данными, сообщенными в работах [4,11]. Определены особенности температурного поведения колебательных мод в керамике SFWO, установлено, что при температурах 410–500 К происходит размытый фазовый переход из тетрагональной в кубическую фазу.

### Финансирование работы

Работа выполнена в рамках реализации государственного задания федерального государственного бюджетного учреждения науки „Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук“ (проект № 01201354247).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, Y. Tokura. *Nature* **426**, 55 (2003).
- [2] А.И. Пятаков, А.К. Звездин. *УФН* **182**, 593 (2012).
- [3] S.A. Ivanov, S.-G. Eriksson, R. Tellgren, H. Rundlof. *Mater. Res. Bull.* **36**, 2586 (2001).
- [4] А.В. Павленко, А.В. Турик, Л.А. Шилкина, С.П. Кубрин, Ю.В. Русалев, Л.А. Резниченко, И.Н. Андриюшина. *ФТТ* **60**, 510 (2018).
- [5] Y. Fujioka, J. Frantti, M. Kakihana. *J. Phys. Chem. B* **110**, 777 (2006).
- [6] B. Manoun, Y. Tamraoui, P. Lazor, W. Yang. *Appl. Phys. Lett.* **103**, 2 (2013).
- [7] R.L. Andrews, A.M. Heyns, P.M. Woodward. *Dalt. Trans.* **44**, 10700 (2015).
- [8] A.P. Ayala, I. Guedes, E.N. Silva, M.S. Augsburger, M. Del, J.C. Pedregosa. *J. Appl. Phys.* **101**, 123511 (2007).
- [9] E.N. Silva, I. Guedes, A.P. Ayala, C.A. López, M.S. Augsburger, M. del C. Viola, J.C. Pedregosa. *J. Appl. Phys.* **107**, 2 (2010).
- [10] J. Bijelić, A. Stanković, B. Matasović, B. Marković, M. Bijelić, Ž. Skoko, J. Popović, G. Štefanić, Z. Jagličić, S. Zellmer, T. Preller, G. Garnweitner, T. ĆDorđević, B. Smarsly, I. Djerdj. *Cryst. Eng. Commun.* **21**, 218 (2019).
- [11] A.V. Pavlenko, S.P. Kubrin, A.T. Kozakov, L.A. Shilkina, L.A. Reznichenko, A.V. Nikolskii, V.V. Stashenko, Y.V. Rusalev, K.S. Petrosyan. *J. Alloys Compd.* **740**, 1037 (2018).
- [12] P.M. Woodward. *Acta Crystallogr. B* **53**, 32 (1997).
- [13] С.Н. Гвасалия, С.Г. Лушников, Б. Россли. *Кристаллография* **49**, 115 (2004).

Редактор К.В. Емцев