

Исследование динамики решетки оксифторида $Rb_2KMoO_3F_3$ методом комбинационного рассеяния света

© А.С. Крылов¹, Е.М. Меркушова¹, А.Н. Втюрин¹, Л.И. Исаенко²

¹ Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск, Россия

² Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: shusy@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 15 ноября 2011 г.)

Методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) выполнены исследования оксифторида $Rb_2KMoO_3F_3$ в температурном диапазоне 7–400 К. Обнаружен фазовый переход при $T \approx 185$ К в режиме понижения температуры. Проанализированы аномалии частот и полуширин линий КР. Конденсации мягких решеточных мод не обнаружено. Характер изменений спектров КР оксифторида $Rb_2KMoO_3F_3$ показывает, что данный фазовый переход связан с изменениями в молекулярном октаэдре $[MoO_3F_3]^{3-}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках проектов № 11-02-98002-р_сибирь, 09-02-00062, НШ-4645.2010.2.

1. Введение

Оксифторид $Rb_2KMoO_3F_3$ является представителем большого семейства перовскитоподобных оксифторидов с общей формулой $A_2A'MO_3F_3$ ($A, A' = Rb, Cs, K; M = W, Mo$). В высокотемпературной фазе представители данного семейства обладают структурой типа эльпасолита ($A \neq A'$) или криолита ($A = A'$). Структура элементарной ячейки в кубической фазе идентична приведенной в работе Крылова и др. [1]. Оксифториды $A_2A'MO_3F_3$ отличаются от „чистых“ оксидов и фторидов более низкой (некубической) симметрией шестикординированного аниона (квазиоктаэдра). В соответствии с *fac*- и *mer*-конфигурациями расположения лигандов она может быть тригональной (C_{3v}) или ромбической (C_{2v}) соответственно [2]. Вследствие различия величины зарядов F и O каждая из этих конфигураций обязательно должна обладать дипольным моментом. Несмотря на наличие дипольного момента в отдельном октаэдре, макроскопическая симметрия кристаллической решетки оксифторидов остается кубической с пространственной группой $Fm\bar{3}m$ ($Z = 4$) ввиду статистического разупорядочения атомов F и O [2]. Интерес к оксифторидам обусловлен поиском соединений, в которых реализуется макроскопический дипольный момент как сам по себе, так и вследствие фазовых переходов или внешних воздействий. Структуры с подобными свойствами являются объектами исследований многих научных коллективов во всем мире [3–7] и активно применяются в различных практических приложениях.

Авторами работ [1,6] было показано, что октаэдр $[MoO_3F_3]^{3-}$ обладает преимущественно *fac*-конфигурацией.

В зависимости от соотношения ионных радиусов R_A и $R_{A'}$, а также сорта атома M структура $Fm\bar{3}m$ может искажаться в результате двух [7–15] или одного фа-

зового перехода [1,7,11–14,16] или оставаться стабильной вплоть до температуры жидкого гелия [7,11–14]. Например, несмотря на очень близкие по величине ионные радиусы атомов Mo ($R_{Mo} = 0.073$ nm) и W ($R_W = 0.074$ nm), эльпасолит $Rb_2KMoO_3F_3$ при охлаждении испытывает фазовый переход [17], тогда как эльпасолит $Rb_2KW_3F_3$ остается кубическим и не претерпевает никаких фазовых превращений.

Ранее в работах [2,11–14,18] было обнаружено, что эльпасолит $Rb_2KMoO_3F_3$ испытывает два последовательных фазовых перехода, при $T = 328$ К (с появлением спонтанной поляризации) и $T = 182$ К. Исследования этого соединения возобновились несколько лет назад. В работе Погорельцева и др. [17], посвященной свойствам эльпасолита $Rb_2KMoO_3F_3$, авторы исследовали большое количество синтезированных различными методами образцов. Было показано, что в данном оксифториде реализуется лишь один фазовый переход при температуре $T = 195$ К из кубической фазы ($Fm\bar{3}m$, $Z = 4$) типа порядок–беспорядок сегнетоэластической природы, далекий от трикритической точки. Структура низкотемпературной фазы данного кристалла в настоящее время неизвестна в связи с наличием двойникового в существующих образцах [17]. Поэтому была поставлена задача определить роль молекулярных групп $[MoO_3F_3]^{3-}$ в фазовом переходе и подробно исследовать низкотемпературную фазу в эльпасолите $Rb_2KMoO_3F_3$ исходя из эволюции спектров комбинационного рассеяния (КР).

2. Методика эксперимента

Полные спектры комбинационного рассеяния света неориентированного монокристалла $Rb_2KMoO_3F_3$ были получены на КР-спектрометре Horiba Jobin Yvon

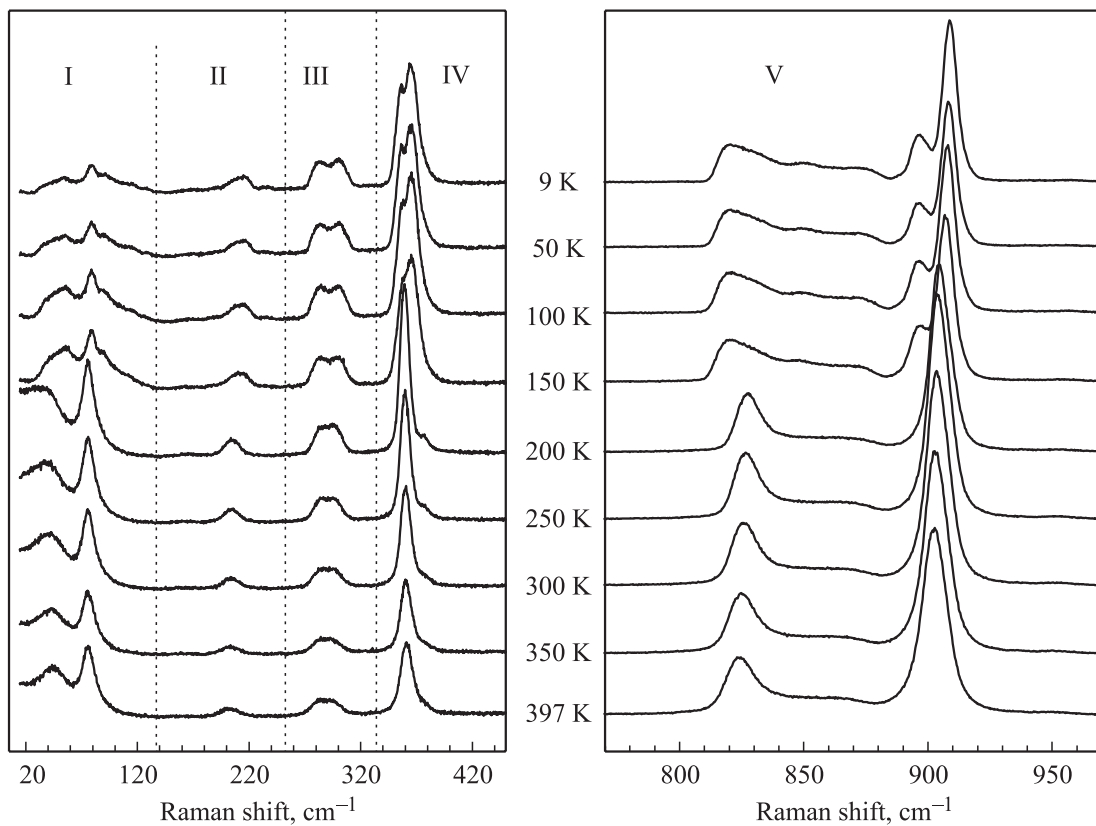


Рис. 1. Температурная трансформация спектра.

T64000. Был использован синтезированный из расплава образец № 7, описанный в работе [17], размером $1.5 \times 1.5 \times 1.5 \text{ mm}$, без видимых включений. Температурные исследования проводились с использованием гелиевого криостата замкнутого цикла ARS CS204-X1.SS. Температура контролировалась по показаниям калиброванного кремниевого диода LakeShore DT-6SD1.4L. Точность стабилизации температуры $< 0.2 \text{ K}$, при измерении гистерезиса $< 0.05 \text{ K}$. Образец, помещенный в прокладку из индия, фиксировался на хладопроводе, после чего криостат откачивался до $1.0 \cdot 10^{-6} \text{ mBar}$. В качестве источника возбуждения использовалось излучение Ar^+ -лазера с длиной волны $\lambda = 514.5 \text{ nm}$. Мощность излучения на образце 7 mW .

Спектры в температурном диапазоне 7–400 K получены с шагом 0.5 K. В окрестностях фазового перехода и при определении температурного гистерезиса перехода температурный шаг составлял 0.1 K.

Для получения количественных данных о положениях и ширинах спектральных линий, с положением максимума $\omega > 150 \text{ cm}^{-1}$ использовалась форма контура Лоренца аналогично работе [19]

$$I_L(A, \omega, \Gamma) = \frac{2}{\pi} \frac{I\Gamma}{4(x - \omega)^2 + \Gamma^2}, \quad (1)$$

где A — интенсивность, ω — частота (cm^{-1}), Γ — полная ширина линии на полувысоте, x — текущая

Экспериментальные значения частот колебаний атомов в высокотемпературной кубической фазе G_1 и в низкотемпературной фазе G_2 .

| Колебания атомов | | G_1 | G_2 |
|------------------|----------------------|--------------------------|-------|
| | | ω, cm^{-1} | |
| I | Решеточные колебания | | 40 |
| | | | 56 |
| | | 46 | 79 |
| | | 77 | 91 |
| II | O–Mo–F | 203 | 107 |
| | | | 210 |
| III | O–Mo–O | 296 | 217 |
| | | 283 | 300 |
| IV | Mo–F | 379 | 284 |
| | | 360 | 366 |
| V | Mo–O | | 356 |
| | | | 818 |
| | | | 823 |
| | | 826 | 831 |
| | | 844 | 849 |
| | | 864 | 863 |
| | | 904 | 873 |
| | | | 896 |
| | 908 | | |

Примечание. G_1 — высокотемпературная фаза $Fm\bar{3}m$ ($T = 300 \text{ K}$). G_2 — низкотемпературная фаза ($T = 100 \text{ K}$).

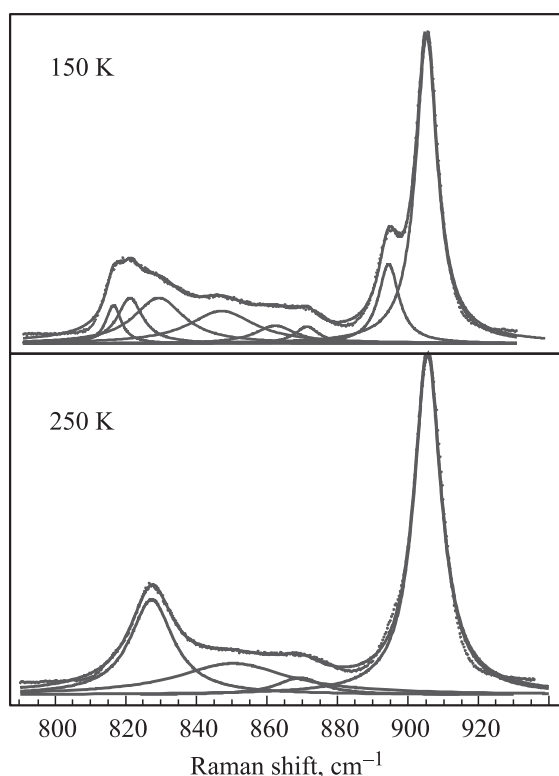


Рис. 2. Структура спектра КР эльпасолита $Rb_2KMoO_3F_3$ до и после фазового перехода.

координата (частота, cm^{-1}). Однако для описания спектров при $\omega < 150 cm^{-1}$ более корректно использовать контур, описываемый функцией затухающего гармонического осциллятора (ДНО) [20]:

$$I_{DHO}(A, \omega, \Gamma) = n(x, T) \frac{2I\omega^2\Gamma x}{(\omega^2 - x^2)^2 + 4\Gamma^2 x^2}, \quad (2)$$

где

$$n(\omega, T) = \begin{cases} \left[\exp\left(\frac{\hbar\omega c}{k_B T}\right) - 1 \right]^{-1} + 1, & \omega > 0, \\ \left[\exp\left(\frac{\hbar\omega c}{k_B T}\right) - 1 \right]^{-1}, & \omega < 0, \end{cases}$$

c — скорость света. Нужно отметить, что для линий с большим значением ω параметры спектральных линий, получаемых в результате разложения двумя описанными выше способами, совпадают в пределах погрешности эксперимента.

3. Результаты и обсуждение

Полный спектр колебаний кристалла можно условно разделить на несколько диапазонов, соответствующих колебаниям различных структурных элементов [18]:

I — область решеточных колебаний ($< 150 cm^{-1}$);

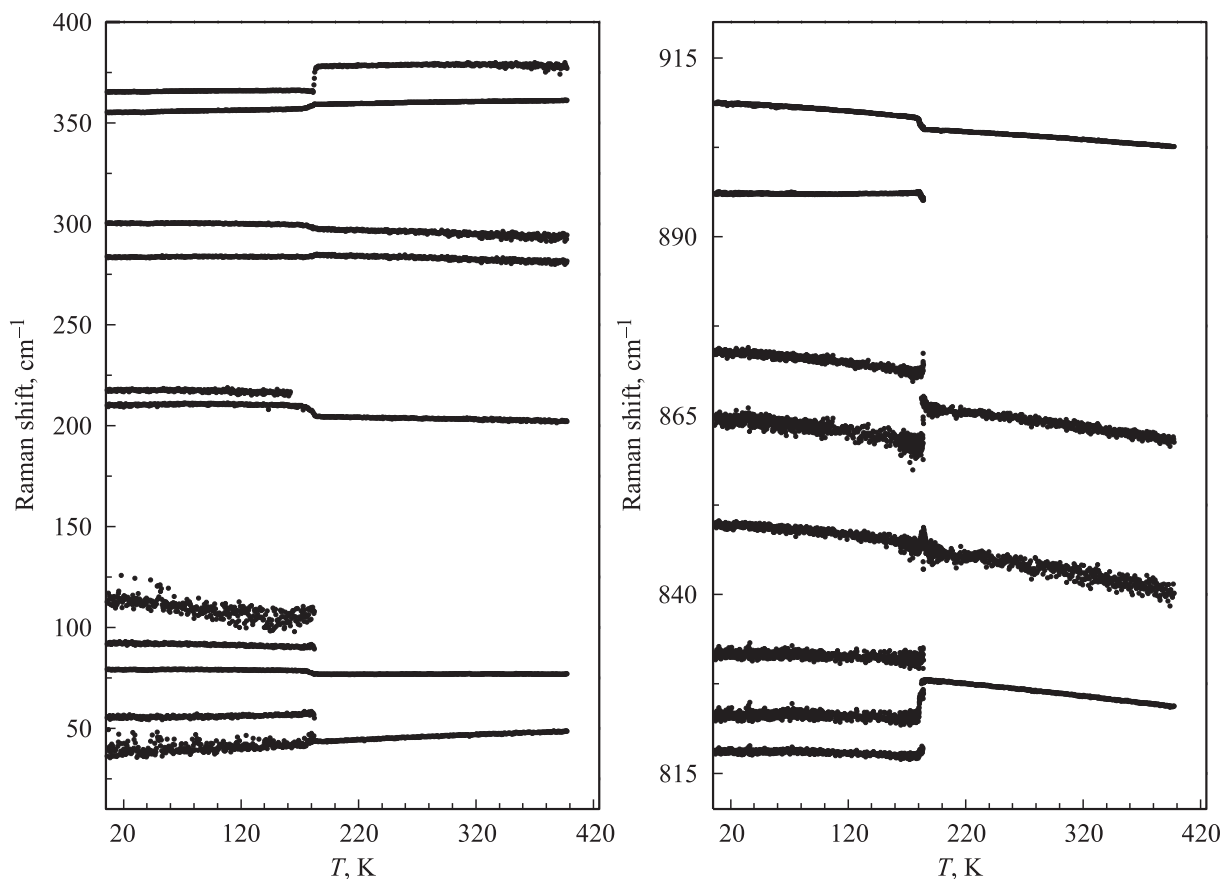


Рис. 3. Температурные зависимости частот колебаний атомов эльпасолита $Rb_2KMoO_3F_3$.

II — область деформационных колебаний O—Mo—F (150–250 cm⁻¹);

III — область деформационных колебаний O—Mo—O (250–335 cm⁻¹);

IV — область валентных колебаний Mo—F (335–450 cm⁻¹);

V — область валентных колебаний Mo—O (800–940 cm⁻¹).

Трансформация (рис. 1, 2) и полная динамика (рис. 3) спектров эльпасолита Rb₂KMoO₃F₃ в исследованном температурном диапазоне 7–400 К показывают наличие аномалий ниже $T \approx 185$ К (при понижении температуры), соответствующих фазовому переходу, связанному с упорядочением атомов F/O в анионном октаэдре [17]. Спектр КР оксифторида Rb₂KMoO₃F₃ существенно изменяется: из-за понижения симметрии появляются новые спектральные линии, наблюдаются значительные смещения положений линий, а также аномалии в поведении ширины линий. В таблице приведены экспериментальные значения частот колебаний атомов в высокотемпературной кубической фазе, и низкотемпературной фазах.

Наибольшие изменения в результате фазового перехода происходят в области частот, соответствующих валентным колебаниям связей Mo—O, Mo—F, а также в области решеточных колебаний (рис. 1). Разложение спектра на отдельные линии для температур до и после фазового перехода приведено на рис. 2. В диапазоне колебаний Mo—O отчетливо видно, что количество линий после фазового перехода удваивается. Расщепление линии 904 cm⁻¹ (при $T = 300$ К) полносимметричного колебания Mo—O, которое в кубической фазе невырождено, указывает на увеличение объема элементарной ячейки, как минимум, в 2 раза.

Наряду с изменением спектрального состава в точке фазового перехода линии 904 и 361 cm⁻¹, соответствующие полносимметричным колебаниям Mo—O и Mo—F, смещаются на 1.7 и 2.1 cm⁻¹, причем эти смещения противоположны по знаку. Поэтому изменения констант связей, описывающих данные взаимодействия, должны быть противоположны по знаку.

В связи со значительным изменением характера температурной зависимости частоты в точке фазового перехода была использована экстраполяция температурного хода частоты и ширины линии в кубической фазе известными зависимостями [21], которые возникают вследствие ангармонизма колебаний,

$$\omega(T) = \omega_0 + A \left(1 + \frac{2}{e^x - 1} \right) + B \left(1 + \frac{3}{e^y - 1} + \frac{3}{(e^y - 1)^2} \right), \quad (3)$$

$$\Gamma(T) = \Gamma_0 + C \left(1 + \frac{2}{e^x - 1} \right) + D \left(1 + \frac{3}{e^y - 1} + \frac{3}{(e^y - 1)^2} \right), \quad (4)$$

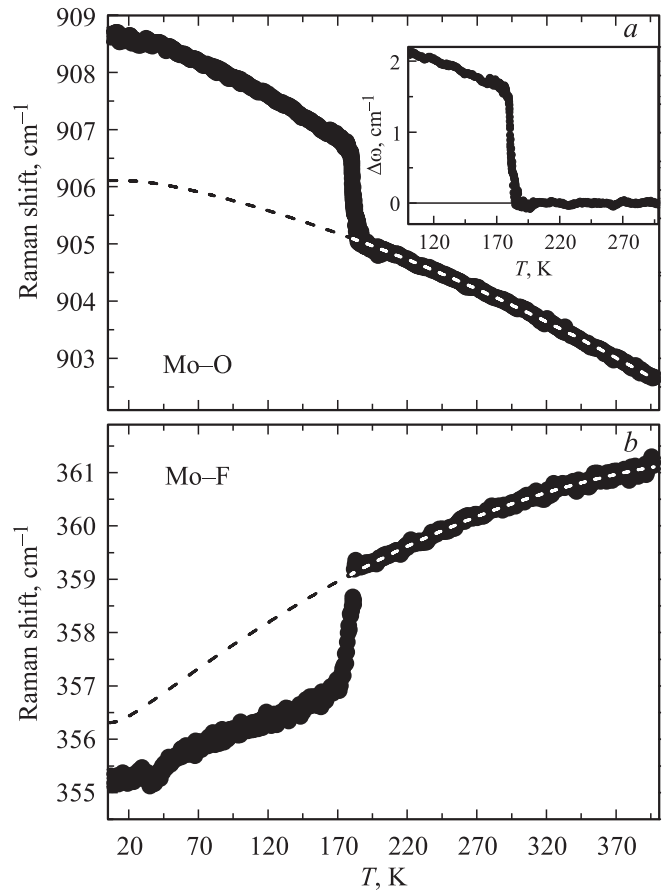


Рис. 4. Температурные зависимости частот полносимметричных колебаний Mo—O (a) и Mo—F (b).

где

$$x = \frac{\hbar\omega_0 c}{2k_B T}, \quad y = \frac{\hbar\omega_0 c}{3k_B T}.$$

Константы имеют следующие значения: для Mo—O $\omega_0 = 906.4$ cm⁻¹; $\Gamma_0 = 0.04$ cm⁻¹, $A = -0.25$ cm⁻¹, $B = 0.018$ cm⁻¹, $C = 6.49$ cm⁻¹, $D = 59.47$ cm⁻¹; для Mo—F $\omega_0 = 355.2$ cm⁻¹; $\Gamma_0 = 0.009$ cm⁻¹, $A = 0.44$ cm⁻¹, $B = -0.005$ cm⁻¹, $C = 8.73$ cm⁻¹, $D = -4.06$ cm⁻¹.

В выражениях (3) и (4) второе слагаемое описывает распад оптического фонона на два идентичных фонона (трехфононное взаимодействие), третье слагаемое описывает распад оптического фонона на три идентичных фонона, а величина ω_0 — это внутренняя частота оптического фонона в центре зоны Бриллюэна в гармоническом приближении.

Сдвиг частоты продольной моды Mo—O относительно экстраполированного значения ниже точки перехода в низкотемпературную фазу показан на рис. 4, a. Выше фазового перехода экспериментальная зависимость хорошо согласуется с теоретической (3), затем происходит резкий скачок частоты. Согласно [22], для полносимметричных высокочастотных колебаний сдвиг частоты $\Delta\omega$ пропорционален квадрату параметра порядка. Соответствующая зависимость, представленная на вставке к рис. 4, a, демонстрирует поведение, характерное для

фазовых переходов первого рода, далеких от трикритической точки. Этот результат хорошо согласуется с данными, полученными в работе Погорельцева и др. [17]. Аналогичная процедура была выполнена для колебания Mo–F (рис. 4, b).

Ширины этих линий также испытывают заметные изменения с температурой. Их температурная зависимость приведена на рис. 5. Наблюдается ярко выраженное аномальное λ -образное поведение ширины линии полностью симметричного колебания Mo–O (рис. 5, a) и в меньшей степени полностью симметричного колебания Mo–F (рис. 5, b). Подобная аномальная зависимость характерна для фазовых переходов типа порядок–беспорядок [23] и возникает вследствие нарастания флуктуаций параметра порядка в окрестности фазового перехода. Согласно данным работы Муссо и др. [24], λ -образное поведение ширины линии ставится в соответствие поведению термодинамических характеристик при фазовом переходе, например теплоемкости, так как частота колебания как микроскопическая характеристика кристалла отражает критические флуктуации параметра порядка. Кривая на рисунке – результат экстраполяции значений полуширины в кубической фазе выражением (4). Видно, что экспериментальная зависимость полуширины в области фазового перехода и ниже не описывается лишь влиянием ангармонических фонон-фононных взаимодействий, что

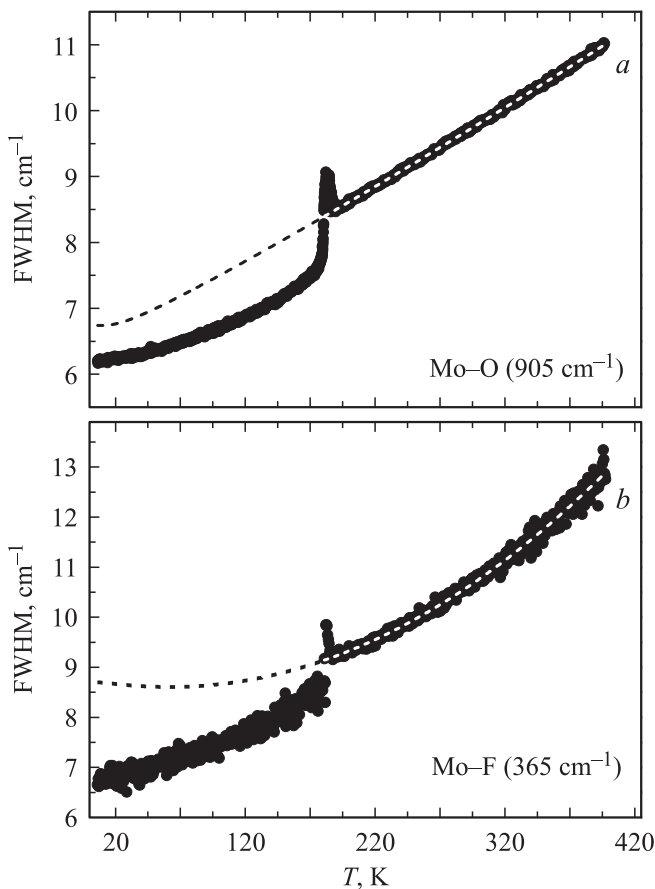


Рис. 5. Температурные зависимости ширин линий полностью симметричных колебаний Mo–O (a) и Mo–F (b).

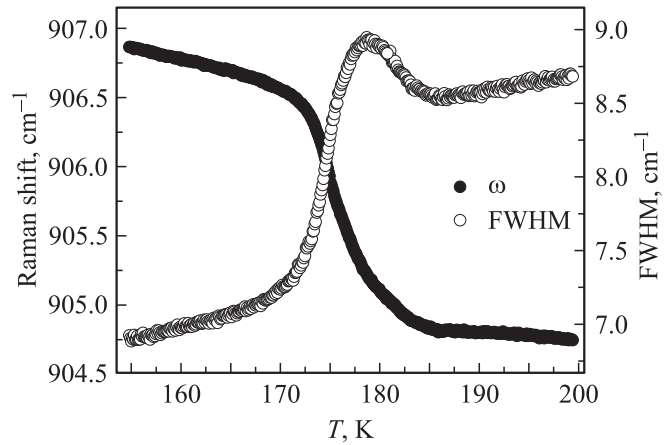


Рис. 6. Температурные зависимости частоты и ширины линии полностью симметричного колебания Mo–O.

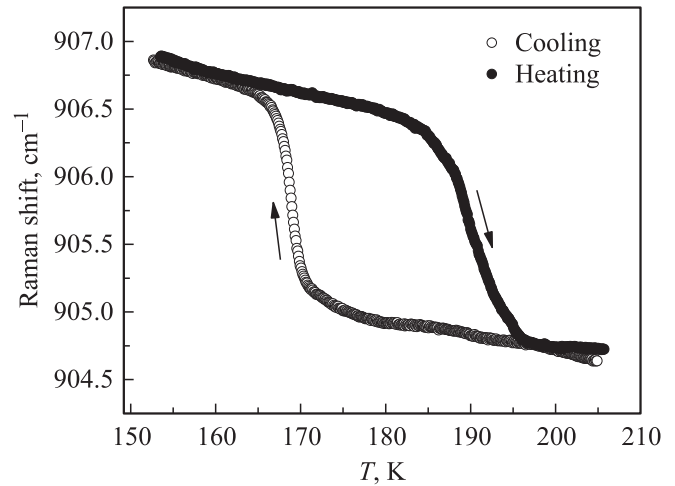


Рис. 7. Частота полностью симметричного колебания Mo–O в режиме нагрева и охлаждения в окрестности фазового перехода.

свидетельствует о присутствии существенных вкладов других механизмов уширения линий, в частности структурной разупорядоченности кристалла, и их аномальных изменениях в точке перехода.

Для более детального изучения такого поведения область, соответствующая колебаниям Mo–O (904 cm^{-1}) в окрестности температуры фазового перехода, была исследована с более высоким спектральным разрешением и меньшим шагом по температуре. Полученные зависимости частоты и ширины линии полностью симметричного колебания Mo–O приведены на рис. 6.

Наблюдается гистерезис фазового перехода (рис. 7). Ввиду того что область фазового перехода размыта и составляет $\sim 5\text{ K}$, точно определить величину гистерезиса проблематично. Как видно из рис. 7, $\Delta T = 20\text{ K}$.

4. Заключение

Были получены и проинтерпретированы спектры комбинационного рассеяния света. Эксперимент показал,

что данное соединение испытывает структурный фазовый переход при температуре $T \approx 185$ К. Исходя из поведения сдвига частот, пропорционального параметру порядка, и изменения формы спектральных линий данный фазовый переход является превращением первого рода типа порядок–беспорядок, сопровождающимся упорядочением анионов F/O.

Характер изменений спектров КР оксифторида $\text{Rb}_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$ показывает, что фазовый переход при $T \approx 185$ К связан с изменениями в молекулярном октаэдре $[\text{MoO}_3\text{F}_3]^{3-}$, а расщепление линий невырожденных колебаний позволяет утверждать, что при данном фазовом переходе увеличивается объем кристаллической ячейки.

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

Список литературы

- [1] А.С. Крылов, Ю.В. Герасимова, А.Н. Втюрин, В.Д. Фокина, Н.М. Лапташ, Е.И. Войт. ФТТ, **48**, 7, 1279 (2006).
- [2] K.Von Dehnicke, G. Pausewang, W. Rudorff. Z. Anorgan. Allgem. Chem. **366**, 1–2, 64 (1969).
- [3] M.E. Welk, A.J. Norguist, C.L. Stern, K.R. Poeppelmier. Inorg. Chem. **39**, 3946 (2000).
- [4] В.С. Сергиенко, М.А. Порай-Кошитц, Т.С. Ходашова. ЖСХ, **13**, 3, 461 (1972).
- [5] P.A. Maggard, A.L. Kopf, C.L. Stern, K.R. Poeppelmier. Inorg. Chem. **41** 4852 (2002).
- [6] A.A. Udovenko, N.M. Laptash. Acta Cryst. B, **64**, 305 (2008).
- [7] V.D. Fokina, I.N. Flerov, M.V. Gorev, M.S. Molokееv, A.D. Vasiliev, M.N. Laptsh. Ferroelectrics **347**, 60 (2007).
- [8] А.С. Крылов, А.Н. Втюрин, В.Д. Фокина, С.В. Горяйнов, А.Г. Кочарова. ФТТ **48**, 6, 1001 (2006).
- [9] A. Ekimov, A. Krylov, A. Vtyurin, A. Ivanenko, N. Shestakov, A. Kocharo. Ferroelectrics, **401**, 168 (2010).
- [10] R.L. Withers, T.R. Welberry, F.J. Brinc, L. Noren. Solid State Chem., **170**, 211 (2003).
- [11] G. Peraudeau, J. Ravez, P. Haggenmuller. Solid State Commun. **27**, 591 (1978).
- [12] S.C. Abrahams, J.L. Bernstein, J. Ravez. Acta Cryst. B **37**, 1332 (1981).
- [13] J. Ravez, G. Peraudeau, H. Arend, S.C. Abrahams, P. Haggenmuller. Ferroelectrics **26**, 767 (1980).
- [14] G. Peraudeau, J. Ravez, H. Arend. Solid State Commun. **27**, 515 (1978).
- [15] G. Peraudeau, J. Ravez, A. Tressaund, P. Haggenmuller. Solid State Commun. **23** 543 (1977).
- [16] A.S. Krylov, S.V. Goryainov, A.N. Vtyurin, S.N. Krylova, S.N. Sofronova, N.M. Laptash, T.B. Emelina, V.N. Voronov, S.V. Babushkin. J. Raman Spectroscopy DOI 10.1001/jrs.3071 (2011).
- [17] Е.И. Погорельцев, Е.В. Богданов, М.С. Молокеев, В.Н. Воронов, Л.И. Исаенко, С.А. Журков, Н.М. Лапташ, М.В. Горев, И.Н. Флеров. ФТТ, **53**, 6, 1136 (2011).
- [18] M. Couzi, V. Rodriguez, J.P. Chaminade, M. Fouad, J. Ravez. Ferroelectric **80**, 109 (1988).
- [19] В.К. Малиновский, А.М. Пугачев, Н.В. Суровцев. ФТТ, **50**, 6, 1090 (2008).
- [20] L.H. Hoang, N.T.M. Hien, W.S. Choi, Y.S. Lee, K. Taniguchi, T. Arima, S. Yoon, X.B. Chen, I.-S. Yang. J. Raman Spectroscopy, **41**, 1005 (2009).
- [21] C. Ramkumar, K.P. Jain, S.C. Abbi. Phys. Rev. B **53**, 20, 13 672 (1996).
- [22] J. Petzelt, V. Dvorak. J. Phys. C **9**, 1571 (1976).
- [23] C. Hwang, P.A. Fleury. Light scattering spectra of solids / Ed. G.B. Wright. Springer-Verlag, N.Y. (1969). P. 651.
- [24] M. Musso, F. Matthai, D. Keutel, K. Oehme. Chem. Phys. **116**. 18, 8015 (2002).