

Исследование фазовых переходов в кристалле Rb_2KInF_6 , индуцированных гидростатическим давлением, методом комбинационного рассеяния света

© А.Н. Втюрин¹, А.С. Крылов¹, С.В. Горяйнов², С.Н. Крылова¹, А.С. Орешонков¹, В.Н. Воронов¹

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

² Институт минералогии и петрографии СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: slanky@iph.krasn.ru

Исследованы спектры комбинационного рассеяния света кристалла эльпасолита Rb_2KInF_6 в области от 0 до 5.3 ГПа при температуре 295 К. Обнаружен фазовый переход при давлении около 0.9 ГПа. Проведен анализ изменений спектральных параметров, позволяющий утверждать, что фазовый переход в искаженную фазу сопровождается удвоением объема примитивной ячейки исходной кубической фазы. Выполнены численные расчеты динамики решетки в кристалле Rb_2KInF_6 . В результате численного моделирования установлено, что фазовый переход при 0.9 ГПа связан с конденсацией моды F_{1g} . Вероятной фазой высокого давления является фаза с пространственной группой $C2/m$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 11-02-98002-р_сибирь и 09-02-00062), интеграционного проекта СО РАН № 101, ИИ-4645.2010.2.

1. Введение

Кристалл Rb_2KInF_6 относится к семейству перовскитоподобных кристаллов со структурой эльпасолита $A_2B^{(1)}B^{(2)}X_6$, где A, B — катионы металлов либо более сложные молекулярные ионы, X — анионы кислорода либо галогенов [1]. Фазовые переходы в кристаллах такого типа активно исследуются [2–5]. Структура элементарной ячейки (пространственная группа $Fm\bar{3}m$, $Z = 4$) показана на рис. 1.

При понижении температуры при нормальном давлении кристалл Rb_2KInF_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 $T_3 = 223$ К — в моноклинную с удвоением объема ячейки (пространственная груп-

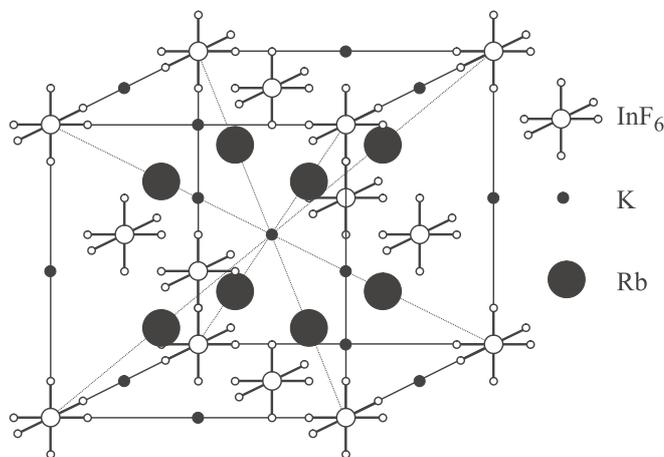


Рис. 1. Структура кубической фазы кристалла Rb_2KInF_6 при нормальных условиях.

па $P12_1/n1$, $Z = 2$) [6,7]. Неэмпирический расчет [8] статических и динамических свойств кристалла Rb_2KInF_6 в кубической фазе показал, что в спектре колебаний решетки в кубической фазе нестабильные моды колебаний занимают фазовое пространство во всей зоне Бриллюэна. Собственные векторы наиболее нестабильной моды в центре зоны Бриллюэна кубической фазы связаны со смещениями ионов фтора и соответствуют повороту октаэдра InF_6 . В этом кристалле было исследовано влияние гидростатического давления на температуры фазовых переходов в области до 0.6 ГПа [9] и было показано, что в этом диапазоне приложение гидростатического давления повышает температуру фазового перехода из кубической фазы и расширяет область стабильности тетрагональной фазы, однако при комнатной температуре кубическая фаза остается стабильной. При давлениях свыше 0.6 ГПа фазовые переходы в этом кристалле не исследовались. Методом комбинационного рассеяния света в изоструктурном кристалле Rb_2KScF_6 обнаружен фазовый переход при давлении около 1 ГПа [10]. С целью изучения влияния гидростатического давления на структурные искажения кристалла Rb_2KInF_6 в настоящей работе проведены исследования спектров комбинационного рассеяния при температуре 295 К и давлениях до 5.3 ГПа, осуществлен сравнительный анализ с результатами численных расчетов.

2. Методика эксперимента и обработки данных

Прозрачные бесцветные монокристаллы диаметром 9–10 и длиной 10–15 мм были выращены методом Бриджмена в вакуумированных и запаянных платиновых ампулах. Рентгенофазовый анализ показал отсутствие

лишних фаз как в исходных компонентах, так и выращенном кристалле. Исследованные образцы были оптически прозрачны, не содержали видимых в микроскоп окрашенных дефектов или включений [5].

Эксперименты в условиях высокого гидростатического давления (до 5.3 GPa) проводились на установке с алмазными наковальнями, аналогичной [11,12], при температуре 295 К. Диаметр камеры с образцом 0.25 mm, высота 0.1 mm. Давление с точностью 0.05 GPa определялось по сдвигу полосы люминесценции рубина [13,14], микрокристалл которого помещался рядом с неориентированным образцом размером 50–70 μm . В качестве передающей давление среды использовалась тщательно обезвоженная смесь этилового и метилового спиртов. Для получения спектров КР в качестве источника возбуждения было использовано поляризованное излучение 514.5 nm Ar^+ -лазера (Spectra-Physics Stabilite 2017) мощностью 100 mW (20 mW на образце). Спектры в геометрии 180° были получены на спектрометре Horiba Jobin Yvon T64000 в частотном диапазоне от 20 до 1200 cm^{-1} . Одновременно производилось наблюдение доменной структуры и эффектов двулучепреломления в образце с помощью поляризационного микроскопа. Для получения параметров спектральных линий экспериментальные данные обрабатывались с помощью программного пакета OriginPro 8.0 с использованием дисперсионной формы контура.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

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

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

В скобках показаны компоненты тензора КР, в которых активны соответствующие колебания. Трансформация спектров с давлением показана на рис. 2, *a*. Спектры КР в диапазоне давлений от 0 до 0.9 GPa имеют вид, характерный для кубической фазы кристалла. При более высоких давлениях в спектрах на рис. 2, *a* появляется дополнительная линия в районе 500 cm^{-1} . Единственное наблюдаемое в этой области колебание в кубической фазе соответствует невырожденной внутренней моде октаэдрического иона InF_6 (A_{1g} — см. (1)), и возникновение здесь дополнительной линии не может быть обусловлено снятием вырождения. Появление этой линии может быть связано только с увеличением объема примитивной ячейки кубической фазы. Зависимость частот наблюдаемых колебаний от давления показана на рис. 2, *b*. При давлениях выше 1.3 GPa возникают дополнительные линии.

В данной работе для расчета спектра колебаний решетки был использован программный продукт

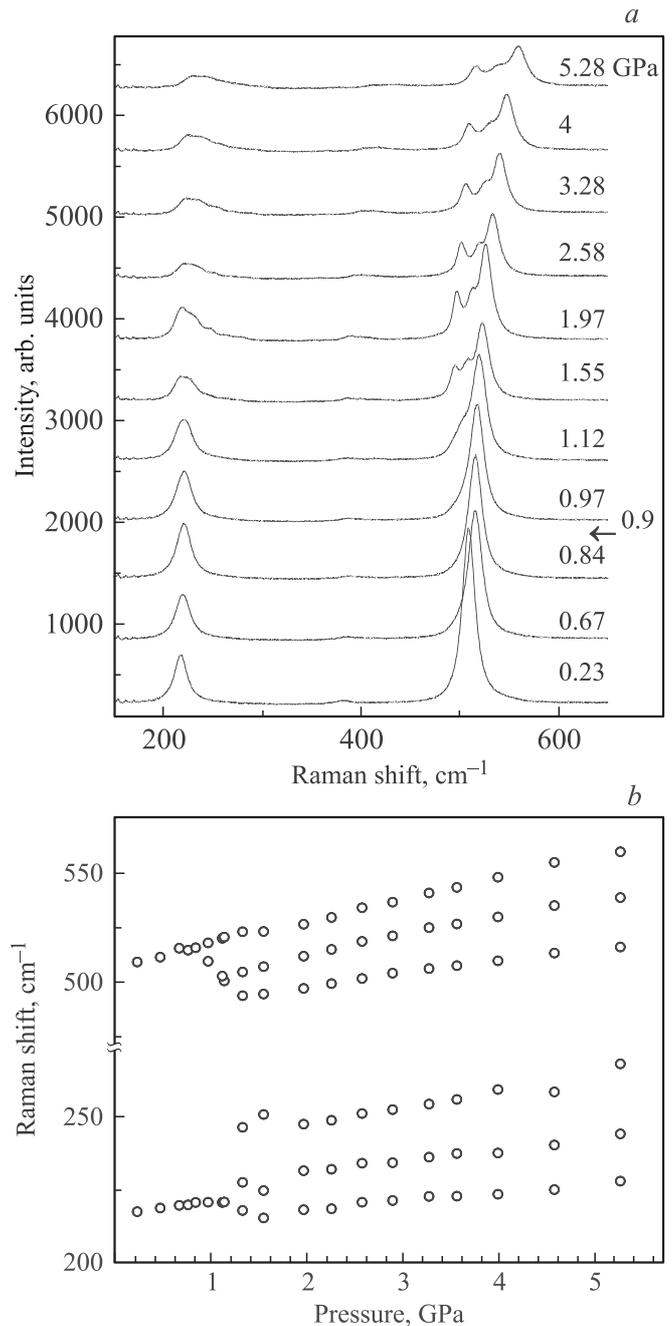


Рис. 2. Трансформация спектров КР с ростом давления при температуре 295 К (*a*). Зависимость частот линий спектра КР от давления (*b*).

LADY [15]. Расчет межионных взаимодействий осуществлялся с помощью достаточно простой и распространенной модели „жестких ионов“ [16]. В рамках данной модели удалось получить хорошее согласие результатов теоретических расчетов с экспериментальными значениями частот. Установлено, что фазовый переход при 0.9 GPa связан с конденсацией моды F_{1g} . При этом возможными искаженными фазами являются $I4/m$, $R\bar{3}$, $C2/m$, $P\bar{1}$. Сравнение расчетных и экспериментальных спектров фазы высокого давления показывает, что наи-

более вероятной является фаза с пространственной группой $C2/m$.

4. Заключение

В результате выполнения экспериментальных измерений спектров комбинационного рассеяния света кристалла Rb_2KInF_6 при температуре 295 К и давлениях до 5.3 GPa был обнаружен фазовый переход при давлении около 0.9 GPa. Исследованный фазовый переход из кубической в более низкосимметричную искаженную фазу сопровождается увеличением (вероятно, удвоением) объема примитивной ячейки исходной фазы. Вычисленные спектры колебаний решетки хорошо согласуются с результатами экспериментов. Установлено, что фазовый переход при 0.9 GPa связан с поворотом октаэдрических групп InF_6 , при этом наиболее вероятной фазой высокого давления является фаза с пространственной группой $C2/m$.

В заключение 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). 264 с.
- [2] A. Tressaud, S. Khaïroun, J.P. Chaminade, M. Couzi. *Phys. Status Solidi A* **98**, 417 (1986).
- [3] W. Buhner, H.U. Gudel. *J. Phys. C* **20**, 3809 (1987).
- [4] C.J. Howard, H.T. Stokes. *Acta Crystall. Sec. A* **61**, 93 (2005).
- [5] L. Ninga, P.A. Tanner, X. Shangda. *Vibrational Spectroscopy* **31**, 51 (2003).
- [6] К.С. Александров, С.В. Мисюль, М.С. Молокеев, В.Н. Воронов. *ФТТ* **51**, 2359 (2009).
- [7] А.С. Крылов, С.Н. Крылова, А.Н. Втюрин, Н.В. Суровцев, В.Н. Воронов, А.С. Орешонков, С.В. Адищев. *Кристаллография* **56**, 22 (2011).
- [8] В.И. Зиненко, Н.Г. Замкова. *ФТТ* **43**, 2193 (2001).
- [9] И.Н. Флеров, М.В. Горев, С.В. Мельникова, С.В. Мисюль, В.Н. Воронов, К.С. Александров, А. Трессо. *ФТТ* **34**, 3493 (1992).
- [10] А.Н. Втюрин, А.С. Крылов, С.В. Горяйнов, С.Н. Крылова, В.Н. Воронов. *ФТТ* **48**, 1007 (2006).
- [11] S.V. Goryainov, I.A. Belitsky. *Phys. Chem. Minerals* **22**, 443 (1995).
- [12] А.Н. Втюрин, С.В. Горяйнов, Н.Г. Замкова, В.И. Зиненко, А.С. Крылов, С.Н. Крылова, А.Д. Шефер. *ФТТ* **46**, 1261 (2004).
- [13] R.G. Munro, G.J. Piermarini, S. Block, W.B. Holzapfel. *J. Appl. Phys.* **57**, 165 (1985).
- [14] W.L. Vos, J.A. Schouten. *J. Appl. Phys.* **69**, 6744 (1991).
- [15] M.B. Smirnov, V.Yu. Kazimirov. LADY: software for lattice dynamics simulations. JINR communications. E14-2001-159. Dubna (2001).
- [16] К.С. Александров, В.Н. Воронов, А.Н. Втюрин, А.С. Крылов, М.С. Молокеев, А.С. Орешонков, С.В. Горяйнов, А.Ю. Лихачева, А.И. Анчаров. *ФТТ* **53**, 527 (2011).