

Изучение поведения мягкой моды при структурном фазовом переходе в кристалле $\text{Pr}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ методом спектроскопии комбинационного рассеяния света.

*А. С. Орешонков^{1,2}, А. К. Ходжибаев³, А. С. Крылов^{1,2}, М. Ф. Умаров⁴
А. Н. Втюрин^{1,2}*

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

660036, Красноярск, Россия

²Сибирский федеральный университет,

660041, Красноярск, Россия

³Худжандский госуниверситет им. академика Б. Гафурова,

735700, Худжанд, Таджикистан

⁴Вологодский государственный университет,

160000, Вологда, Россия

E-mail: oreshonkov@iph.krasn.ru

Методом комбинационного рассеяния света исследован структурный фазовый переход в кристалле $\text{Pr}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$. Фазовый переход сопровождается восстановлением мягкой моды ниже $T = 735\text{K}$ связанной со смещением ионов кислорода и сурьмы.

Работа частично поддержана министерством образования и науки РФ.

PACS: 61.50.Ks, 63.70.+h, 64.70.kp, 81.30.Dz, 78.30.-j

1. Введение

Одним из природных минералов, содержащих сурьму является антимонит. Крупнейшее месторождение сурьмы – "Скальное", содержит более 50% запасов сурьмы СНГ, содержание сурьмы в концентрате до 60%. По подтвержденным запасам сурьмы, республика Таджикистан, занимает первое место в СНГ и третье в Азии, после Китая и Тайланда [1]. Изучение соединений семейства антимонитов помимо фундаментальных интересов, имеет прикладное значение.

В последние десятилетия на основе оксидов сурьмы были синтезированы новые соединения [2–4] семейства антимонитов $R_3Sb_5O_{12}$, где R – редкая земля, в которых обнаружены сегнетоэлектрические и пьезоэлектрические свойства [5,6]. Структура элементарной ячейки кристаллов этого семейства при комнатной температуре представлена на рис. 1 (пространственная группа $I\bar{4}3m$, $Z = 4$ [3]). Как видно из рис. 1, редкоземельные катионы окружены восемью анионами кислорода, т. е. находятся в восьмивершинниках, представляющих собой искаженный «свернутый (томпсоновский) куб». Эти полиэдры связаны друг с другом общими ребрами и образуют трехмерный каркас, в пустотах которого расположены атомы Sb.

При повышении температуры кристаллы данного семейства испытывают структурный фазовый переход в centrosymmetric кубическую фазу $Im\bar{3}m$; в $Nd_3Sb_5O_{12}$, $Gd_3Sb_5O_{12}$ и $Er_3Sb_5O_{12}$ соответствующие переходы наблюдались при 723, 713 и 643 К, соответственно [7]. Авторами [8] были исследованы температурные зависимости диэлектрической проницаемости $R_3Sb_5O_{12}$ ($R = Pr, Nd,$

Gd, Er); было показано, что для кристалла $\text{Pr}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ величина $\varepsilon(T)$ имеет максимум при 735 К, что также может свидетельствовать о наличии фазового перехода в этой области температур. Предположение о существовании такого перехода высказывалась также ранее в [9].

Метод комбинационного рассеяния традиционно применяется для исследования структурных нестабильностей кристаллов; спектры комбинационного рассеяния кристалла $\text{Pr}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ при комнатной температуре ранее были получены в [10], однако их температурная зависимость не изучалась.

В связи с этим в настоящей работе была поставлена задача исследования структурных фазовых переходов в кристалле $\text{Pr}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ в широком диапазоне температур, включающей область предполагаемого фазового перехода, методом комбинационного рассеяния (КР) света.

2. Методика эксперимента

Для получения спектров КР в качестве источника возбуждения было использовано поляризованное излучение 632.8 nm гелий-неонового лазера мощностью 50 mV. Спектры в геометрии 90° были получены на спектрометре ДФС-24 при спектральной ширине щели 0.5 cm^{-1} , в частотном диапазоне 20–1200 cm^{-1} [11]. Для температурных исследований использовался высокотемпературный термостат [12], позволяющий проводить измерения в интервале температур 300–800 К; стабилизация температуры образца во время съемки спектра не хуже 0.1 К. Исследуемые образцы представляли собой параллелепипеды с размерами $3 \times 4 \times 6 \text{ mm}^3$. Образцы не содержали видимых в микроскоп дефек-

тов или включений; их высокое качество было подтверждено также измерениями акустической добротности.

Для получения количественных значений положений и ширин спектральных линий при разложении экспериментального спектра на компоненты обычно используется форма контура Лоренца аналогичная работам [13,14].

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

где A – интенсивность, ω – частота (cm^{-1}), Γ – полуширина линии, x – частота (текущая координата при разложении, cm^{-1}). Более корректным подходом при описании низкочастотной области спектра ($<150 \text{ cm}^{-1}$) является использование функции затухающего гармонического осциллятора (ДНО) [15] в качестве подгоночной функции.

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

где

$$F(x, T) = \begin{cases} n(\omega) + 1 & \text{(Stokes part)} \\ n(\omega) & \text{(anti-Stokes part)} \end{cases} \quad (3)$$

$$n(\omega, T) = \left[\exp\left(\frac{\hbar \omega c}{k_B T}\right) - 1 \right]^{-1} \quad (4)$$

где \hbar – постоянная Планка, c – скорость света, k_B – постоянная Больцмана.

При этом, частота эффективной мягкой моды описывается следующим выражением [15]:

$$\omega_s = \sqrt{\omega^2 - \Gamma^2} \quad (5)$$

В силу того, что при больших значениях ω величины спектральных параметров полученных в результате разложения функциями Лоренца и затухающего гармонического осциллятора совпадают, весь спектральный диапазон описывался функцией ДНО.

3. Результаты и обсуждение

В фазе $I\bar{4}3m$ разложение колебательного представления в центре зоны Бриллюэна имеет вид:

$$\Gamma_{\text{vibr}}(I\bar{4}3m) = 6A_1(xx, yy, zz) + 3A_2 + 9E(xx, yy, zz) + 13F_1 + 18F_2(xy, xz, yz) \quad (6)$$

В скобках показаны компоненты тензора КР, в которых активны соответствующие колебательные возбуждения. Для полярных мод F_2 можно ожидать также расщепления в LO-TO дублеты [10]. В предполагаемой высокотемпературной фазе аналогичное разложение имеет вид:

$$\Gamma_{\text{vibr}}(Im\bar{3}m) = 3A_{1g}(xx, yy, zz) + 2A_{2g} + 5E_g(xx, yy, zz) + 6F_{1g} + 7F_{2g}(xy, xz, yz) + A_{1u} + 3A_{2u} + 4E_u + 7F_{2u} + 11F_{1u} \quad (7)$$

Спектр кристалла $\text{Pr}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ ($T = 300$ К) при $x(zz)y$ и $z(yx + yz)z$ геометриях рассеяния представлен на рис. 2; при этом в геометрии $x(zz)y$ активны моды A_1 и E , а в геометрии $z(yx + yz)z$ – только моды F_2 . Число наблюдаемых линий значительно меньше, чем разрешено правилами отбора, что, вероятно, связано с их достаточно большими ширинами при комнатной температуре и сильным перекрытием.

Трансформация спектра КР в геометрии $x(zz)y$ при повышении температуры показана на рис. 3. Нагревание кристалла приводит к дальнейшему росту ширины линий; выше температуры предполагаемого перехода в соответствии с правилами отбора наблюдается уменьшение числа линий.

Важная особенность обнаружена в спектре диагональной компоненты $x(zz)y$, (рис. 3). При приближении к точке перехода низкочастотная линия 114 см^{-1} при $T = 300 \text{ К}$ начинает быстро сдвигаться в сторону релеевского крыла.

На рис. 4 представлено разложение спектрального контура в диагональной компоненте $x(zz)y$ при температурах 300, 500 и 700 К с использованием функции ДНО. Спектральная область $<250 \text{ см}^{-1}$ описана тремя контурами.

Поведение квадрата частоты (5) этой линии (рис. 5) показывает, что в широкой области ниже точки перехода имеется линейная зависимость от температуры, что характерно для «мягкой» моды. Экстраполяция этой зависимости к нулю дает значение критической температуры 735 К, что хорошо согласуется с наблюдавшейся ранее [8] температурой максимума диэлектрической проницаемости и соответствует переходу второго рода.

Теоретико-групповой анализ собственных векторов нормальных колебаний в фазе $I\bar{4}3m$ показывает, что в полносимметричных решеточных колебаниях этой моды участвуют ионы O и Sb, то есть переход связан со смещениями именно этих ионов. Этим, в частности, может объясняться слабая зависимость температуры перехода от типа редкоземельного иона.

Выше перехода конденсации мягкой моды не наблюдается. Теоретико-групповой анализ показывает, что переход из предполагаемой высокотемпературной фазы $Im\bar{3}m$ в фазу $I\bar{4}3m$ описывается неприводимым представлением $\tau_4(k_{11}) - A_{2u}$, по которому преобразуется однокомпонентный параметр порядка [8]. Моды такой симметрии неактивны в оптических колебательных спектрах.

Обращает на себя внимание большая (свыше 10 cm^{-1}) ширина всех линий спектра КР не только вблизи перехода, но и в широком температурном интервале, вплоть до комнатной температуры. Это может свидетельствовать о значительном ангармонизме колебаний решетки исследуемого кристалла и аномально больших амплитудах колебаний ионов, смещающихся при переходе. Возможно, решетка кристалла остается частично неупорядоченной и ниже перехода, и не исключен еще один структурный фазовый переход при низких температурах.

5. Заключение

Таким образом, исследованный фазовый переход при 735 К в кристалле $\text{Pr}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ является переходом второго рода типа смещения с хорошо наблюдаемой в искаженной фазе мягкой модой решеточных колебаний. Наблюдаемый ФП связан со смещениями ионов кислорода и сурьмы.

Литература

- [1] Р. Д. Бахтдавлатов, Горный журнал, **С2**, 22, (2012)
- [2] Х.М. Курбанов, М.Н. Цейтлин, Р.Ч. Бичурин и др., Доклады АН РТ, **24**, 494 (1981).
- [3] Х.М. Курбанов, Н.Б. Бутикова, А.Г. Гукалова, В.П. Глякин, Доклады АН СССР, **281**, 1119 (1985).
- [4] А.Г. Гукалова, В.П. Глякин, М.Н. Цейтлин, Координационная химия, **13**, 918 (1987).
- [5] М.Ф. Умаров, А.Н. Втюрин, А.К. Ходжибаев, Труды 13-го Международного симпозиума «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» ODPO-13, Рн/Д (2010), с. 178.
- [6] М.Ф. Умаров, К.С. Козиев, А.К. Ходжибаев, Ученые записки ХГУ им. акад. Б. Гафурова, **2**, 58 (2012).
- [7] Х.М. Курбанов, М.Н. Цейтлин, И.П. Раевский, Изв. АН СССР Неорганические материалы, **20**, 1199 (1984).
- [8] М.Ф. Умаров, А.К. Ходжибаев, К.С. Козиев, С.Ш. Ахмедов, Вестник Таджикского национального университета, **1/2(106)**, 150 (2013).
- [9] В.П. Глякин. Кандидатская диссертация, Душанбе, Акад. Наук Тадж. ССР, физико-технический институт им. С.У. Умарова, 1989.
- [10] I.L. Botto, E.J. Baran, C. Cascales, I. Rasines, R. Saez Puche, Journal of Physics and Chemistry of Solids, **52**, 431 (1991).
- [11] М.Ф. Умаров, А.К. Ходжибаев, К.С. Козиев, Вестник Таджикского наци-

онального университета, **1/2(106)**, 97 (2013).

[12] З.М. Рахматова, М.Ф. Умаров, А.К. Ходжибаев, Вестник Таджикского технического университета им. акад. М.С. Осими, **2(22)**, 4 (2013).

[13] В.К. Малиновский, А.М. Пугачев, Н.В. Суровцев. ФТТ, **50**, 6, 1090 (2008).

[14] А.С. Крылов, Е.М. Меркушова, А.Н. Втюрин, Л.И. Исаенко. ФТТ, **54**, 6, 1198 (2012).

[15] Н. Taniguchi, M. Itoh and D. Fu. J. Raman Spectroscopy, **42**, 706 (2011)

Подписи к рисункам

К статье

Изучение поведения мягкой моды при структурном фазовом переходе в кристалле $\text{Pr}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ методом спектроскопии комбинационного рассеяния света.

А. С. Орешонков, А. К. Ходжибаев, А. С. Крылов, М. Ф. Умаров А. Н. Втюрин

Рис. 1. Структура кристалла $\text{Pr}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ при комнатной температуре.

Рис. 2. . Спектры $\text{Pr}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ при $x(\text{zz})y$ и $z(yx + yz)y$ геометриях рассеяния.

Рис. 3. Трансформация спектра КР кристалла $\text{Pr}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ при понижении температуры.

Рис. 4. Структура спектра КР кристалла $\text{Pr}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ при а) 700К, б) 500К, с) 300К.

Рис. 5. Температурная зависимость квадрата частоты мягкой моды. Линейная зависимость соответствует поведению при фазовом переходе второго рода.

Адрес для переписки:

Орешонков Александр Сергеевич

Институт физики СО РАН, Красноярск-36, 660036, Россия

Тел. +3912-494510

Факс +3912-438923

E-mail: oreschonkov@iph.krasn.ru

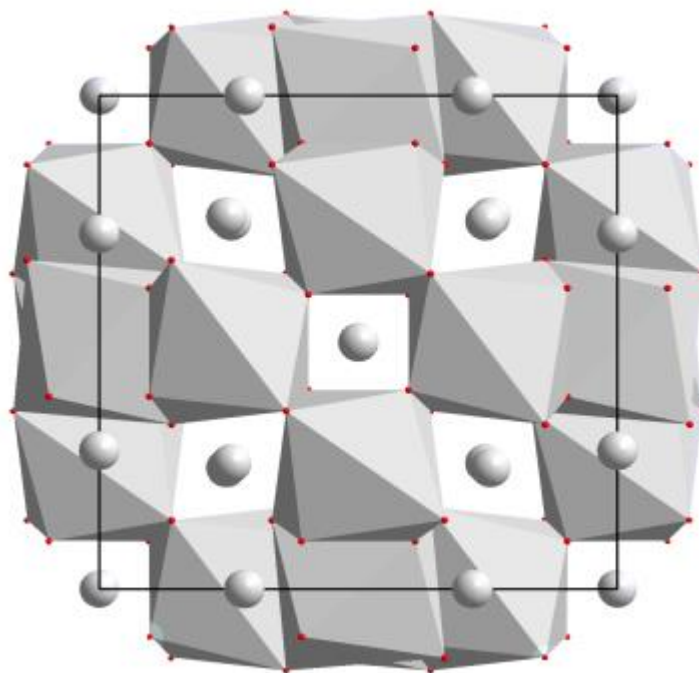


Рис. 1.

К статье

Изучение поведения мягкой моды при структурном фазовом переходе в кристалле $\text{Pr}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ методом спектроскопии комбинационного рассеяния света.

А. С. Орешонков, А. К. Ходжибаев, А. С. Крылов, М. Ф. Умаров А. Н. Втюрин

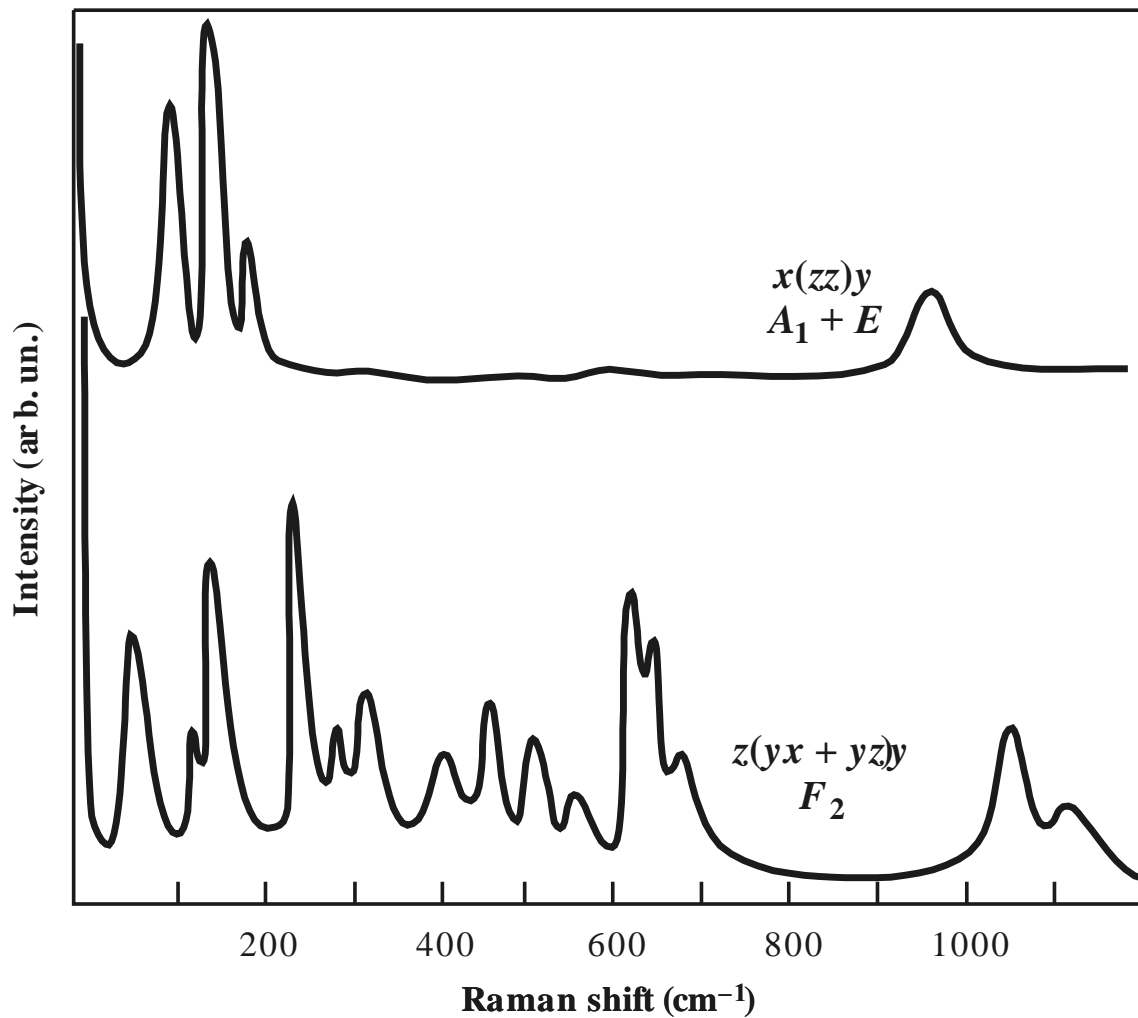


Рис. 2.

К статье

Изучение поведения мягкой моды при структурном фазовом переходе в кристалле $\text{Pr}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ методом спектроскопии комбинационного рассеяния света.

А. С. Орешонков, А. К. Ходжибаев, А. С. Крылов, М. Ф. Умаров А. Н. Втюрин

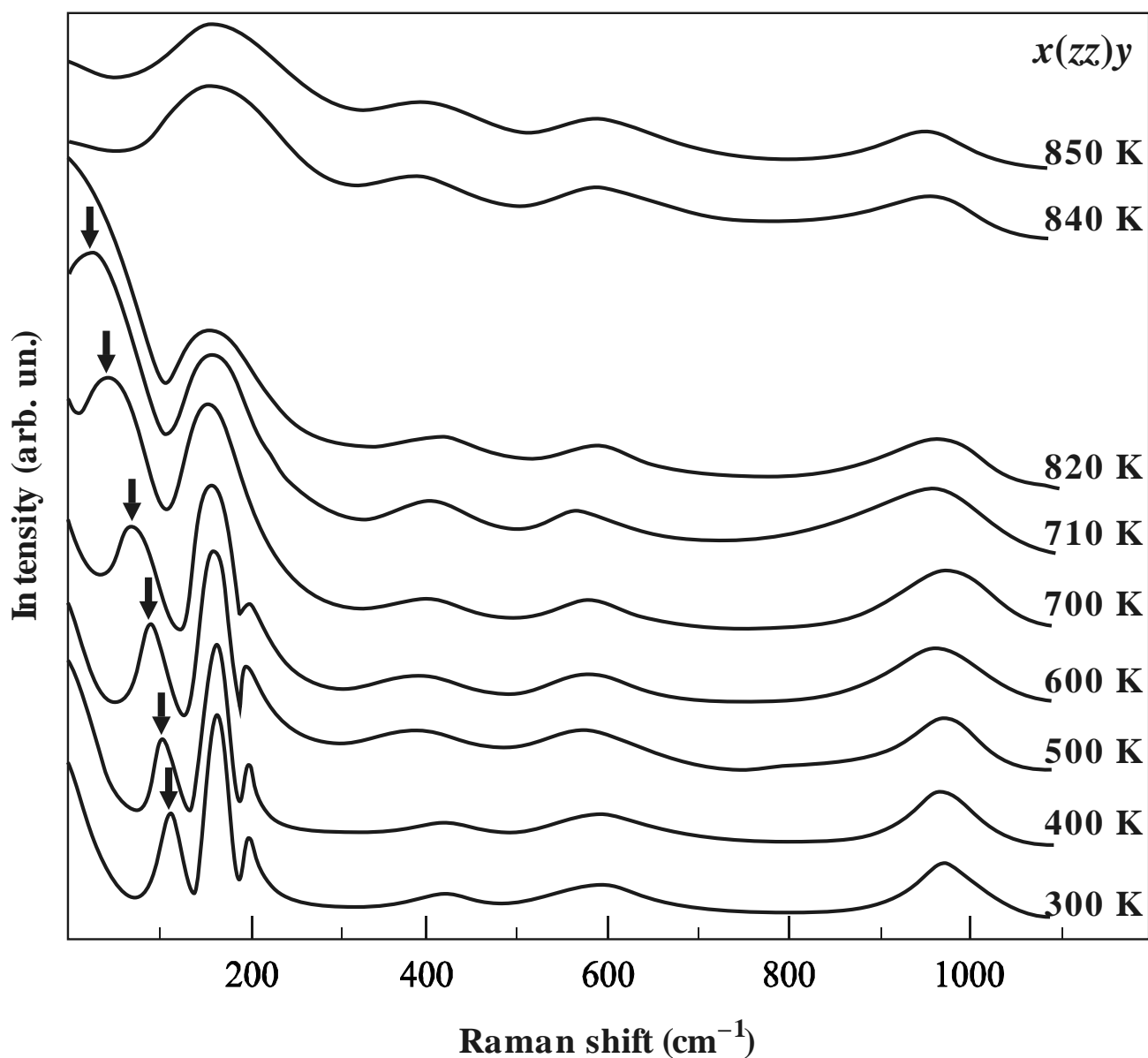


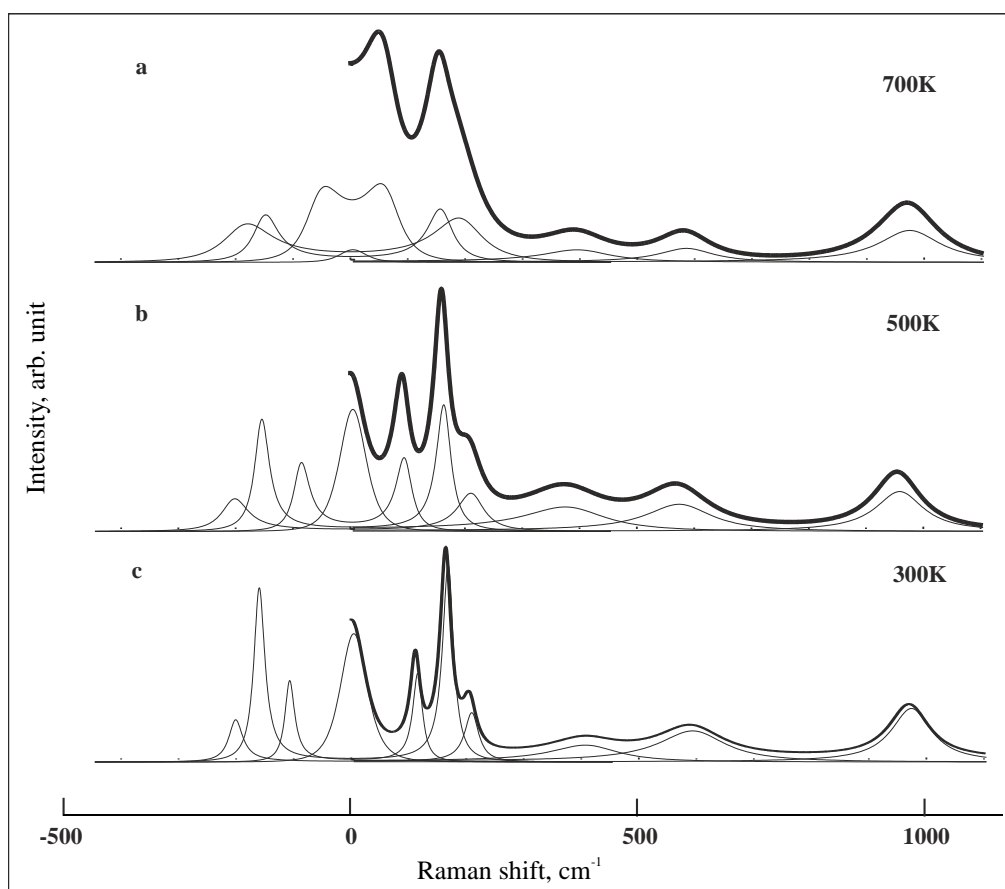
Рис. 3.

К статье

Изучение поведения мягкой моды при структурном фазовом переходе в кристалле $\text{Pr}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ методом спектроскопии комбинационного рассеяния света.

А. С. Орешонков, А. К. Ходжибаев, А. С. Крылов, М. Ф. Умаров А. Н. Втюрин

Рис. 4.

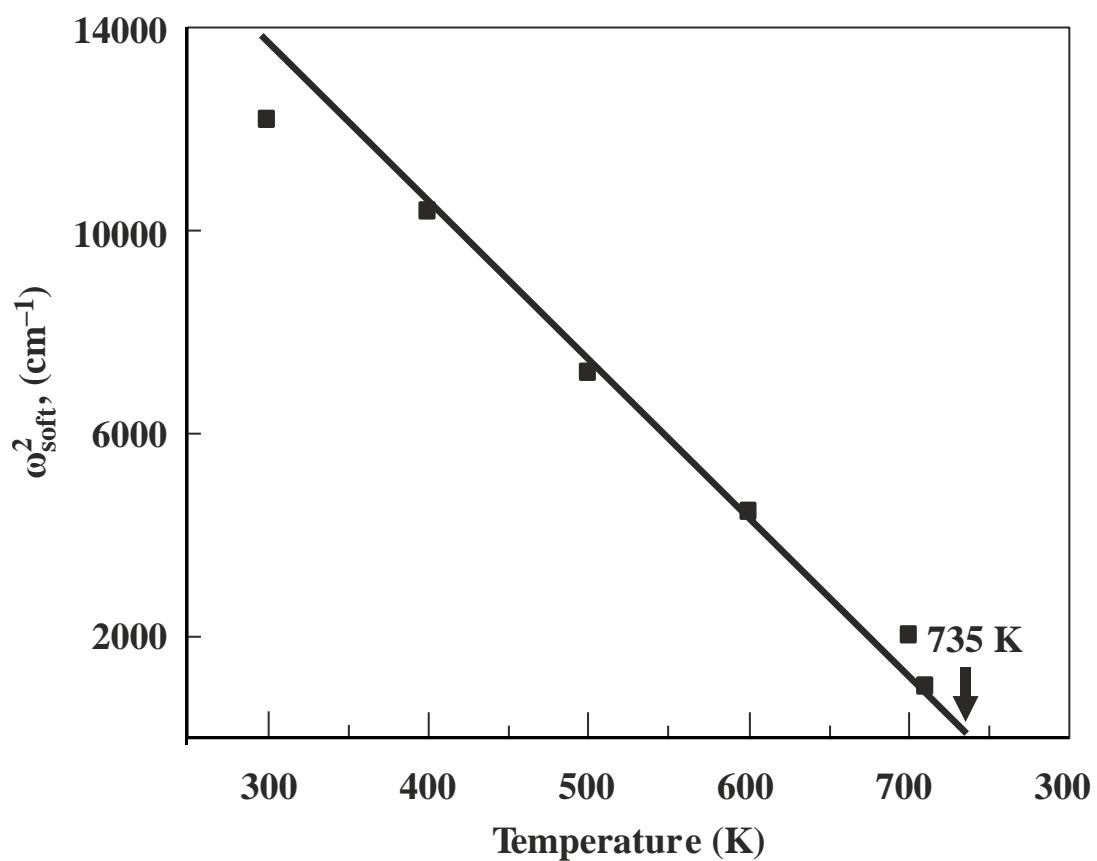


К статье

Изучение поведения мягкой моды при структурном фазовом переходе в кристалле $\text{Pr}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ методом спектроскопии комбинационного рассеяния света.

А. С. Орешонков, А. К. Ходжибаев, А. С. Крылов, М. Ф. Умаров А. Н. Втюрин

Рис. 5.



К статье

Изучение поведения мягкой моды при структурном фазовом переходе в кристалле $\text{Pr}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ методом спектроскопии комбинационного рассеяния света.

А. С. Орешонков, А. К. Ходжибаев, А. С. Крылов, М. Ф. Умаров А. Н. Втюрин