

Проявление структурных фазовых переходов в кристалле Rb_2KLuF_6 в спектрах комбинационного рассеяния света

А.С. Крылов¹, А.Н. Втюрин^{1,2}, В.Н. Воронов¹, С.Н. Крылова¹

¹ Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения РАН — обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, 660036 Красноярск, Россия

² Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования „Сибирский федеральный университет“, 660041 Красноярск, Россия

e-mail: slanky@iph.krasn.ru

Поступила в редакцию 15.10.2018 г.

В окончательной редакции 15.10.2018 г.

Принята к публикации 28.12.2018 г.

Выполнены исследования спектров комбинационного рассеяния света кристалла Rb_2KLuF_6 в интервале температур от 8 до 375 К, включающем два фазовых перехода: из кубической в тетрагональную и затем в моноклинную фазу. Анализ температурных зависимостей параметров спектральных линий показывает, что первый из переходов — второго рода, тогда как второй — первого рода, близкий к трикритической точке. Показано, что структурные фазовые переходы в двойном перовските Rb_2KLuF_6 не связаны с разупорядочением. Первый переход связан с поворотами октаэдров LuF_6 вокруг оси четвертого порядка тогда как второй — с поворотами октаэдров и смещениями ионов рубидия.

DOI: 10.21883/OS.2019.04.47510.301-18

Введение

Кристаллы с общей формулой $\text{Rb}_2\text{KRe}^{(3+)}\text{F}_6$ относятся к обширному семейству эльпасолитов (двойных перовскитов) $A_2B^{(1)}B^{(2)}X_6$, где A и B — катионы металлов или более сложные молекулярные ионы, а X — анион кислорода или галогенов. Катионы B в кубической структуре эльпасолитов находятся в идеальных октаэдрических позициях. Особый интерес исследователей к эльпасолитам вызван созданием новых функциональных материалов [1]. Это могут быть кристаллы для создания солнечных батарей [2–4] и полупроводников [5]. Кристаллы этого семейства являются идеальными матрицами для создания лазерных сред на основе переходов металлов и редкоземельных ионов в октаэдрическом окружении [6–9].

Кубическая структура галоидных эльпасолитов нестабильна при низких температурах, и при охлаждении они испытывают сегнетоэластические фазовые переходы [10–15]. Уменьшение радиуса катиона $\text{Re}^{(3+)}$ приводит к изменению последовательности переходов от $Fm\bar{3}m-P12_1/n1$ для $\text{Re}^{(3+)} = \text{Ho}, \text{Dy}, \text{Tb}$ к $Fm\bar{3}m-I4/m-P12_1/n1$ для $\text{Re}^{(3+)} = \text{In}, \text{Sc}, \text{Lu}$ [12]. В Rb_2KInF_6 и Rb_2KScF_6 переходы связаны с малыми поворотами октаэдров ReF_6 и смещениями ионов рубидия [13–17]. Эти переходы относятся к типу смещения и сопровождаются конденсацией мягкой фонной моды в кубической фазе. В изоструктурных эльпасолитах Rb_2KHoF_6 и Rb_2KLuF_6 наблюдаются структурные фазовые переходы первого рода [12,18,19]. Полное изменение энтропии кристалла при переходе из кубической

в моноклинную фазу зависит от размера иона $\text{Re}^{(3+)}$ и уменьшается от $1.3R$ (Ho) до $0.7R$ (Sc) [16].

Максимальная величина этого изменения ($1.3R$) хотя и достаточно велика, однако не позволяет связать эти переходы с процессами упорядочения. В связи с этим становится интересным исследовать эти переходы в кристаллах этого семейства с другими редкоземельными ионами и выполнить сравнительный анализ данных по нескольким фторидам с целью уточнения механизмов наблюдаемых фазовых переходов. Спектроскопия комбинационного рассеяния представляется эффективным экспериментальным методом, позволяющим установить как характер фазовых переходов и их механизм, так и роль отдельных структурных единиц [20,21].

Эксперимент

Кристаллы Rb_2KLuF_6 были синтезированы методом твердофазной реакции из смеси фторидов RbF , KF и LuF_3 , которая проводилась в платиновой ампуле в атмосфере аргона.

Спектры комбинационного рассеяния кристалла Rb_2KLuF_6 были исследованы в интервале температур 8–390 К. Спектры получены в геометрии рассеяния назад с использованием тройного спектрометра Jobin Yvon T64000 в режиме вычитания дисперсии с регистацией CCD-детектором, охлажденным до 140 К. Спектральное разрешение 2 cm^{-1} (дифракционные решетки 1800 gr/mm , щели $100 \mu\text{m}$). Спектр возбуждался линией 514.5 nm одномодового Ar^+ -лазера Spectra-Physics Stabilite 2017; мощность излучения на образце

5 mW. Температурные измерения были выполнены на криостате ARS CS204-X1_SS с шагом по температуре 0.5 К. Протокол температурных измерений был аналогичен описанному в работе [22]. Для определения численных значений параметров спектральных линий была выполнена процедура разложения спектральных линий на контуры. В качестве модельного контура использовалась функция Лоренца.

Результаты и обсуждение

Кристалл Rb_2KLuF_6 при охлаждении претерпевает два фазовых перехода: из кубической фазы в тетрагональную ($I114/m$, $Z = 2$) при 370 К и затем в моноклинную ($P12_1/n1$, $Z = 2$) при 366 К [23,24].

Колебательное представление в центре зоны Бриллюэна кубической фазы имеет вид

$$\begin{aligned} \hat{W}_{\text{vibr}}(Fm-3m) = & A_{1g}(xx, yy, zz) + E_g(xx, yy, zz) \\ & + 2F_{2g}(xz, yz, xy) + F_{1g} + 5E_{1u} + F_{2u}. \end{aligned} \quad (1)$$

В тетрагональной фазе

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

В моноклинной

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

Здесь в скобках показаны соответствующие компоненты тензора комбинационного рассеяния.

Корреляционные диаграммы для мод, активных в комбинационном рассеянии, показаны на рис. 1. Переход из кубической фазы в тетрагональную происходит без изменения объема примитивной ячейки, и ожидаемое увеличение количества спектральных линий происходит только за счет понижения симметрии и частичного снятия вырождения трижды вырожденных колебаний. Переход в моноклинную фазу сопровождается удвоением объема примитивной ячейки, в результате чего, кроме полного снятия вырождения, в спектре дополнительно активируются моды из точки X ($0, 0, \pi/a$) зоны Бриллюэна кубической фазы.

Трансформация полного спектра комбинационного рассеяния света с температурой показана на рис. 2. Спектр кубической фазы (375 К) можно разделить на четыре диапазона, соответствующих колебаниям структурных единиц: область решеточных колебаний ниже 100 cm^{-1} ; область $150-250 \text{ cm}^{-1}$ деформационных колебания связей $\text{F}-\text{Lu}-\text{F}$; область $250-400 \text{ cm}^{-1}$ валентных колебаний $\text{Lu}-\text{F}$, область $470-490 \text{ cm}^{-1}$ полностью симметричных валентных колебаний $\text{Lu}-\text{F}$. Отметим, что интенсивность валентного колебания $\text{Lu}-\text{F}$ типа E_g крайне мала, и количественный анализ его параметров

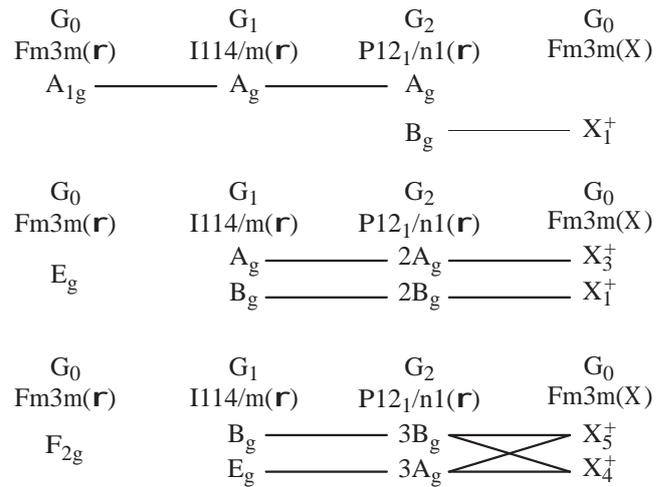


Рис. 1. Корреляционная диаграмма для внутренних колебаний октаэдров ReF_6 в кубической, тетрагональной и моноклинной фазах эльпасолитов.

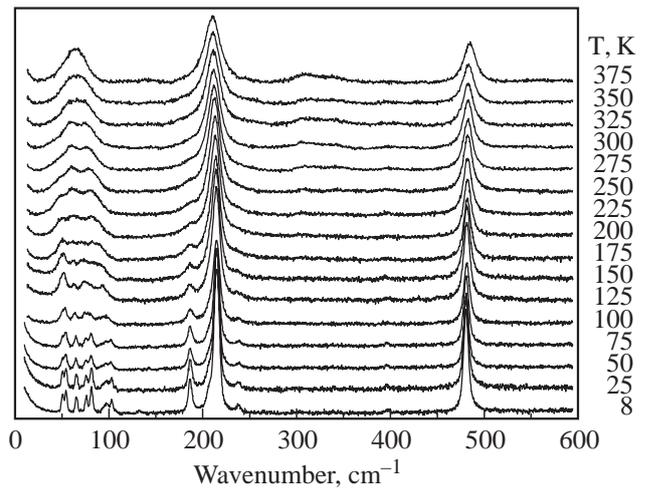


Рис. 2. Трансформация спектра комбинационного рассеяния Rb_2KLuF_6 с температурой.

затруднителен. В таблице показано отнесение и экспериментальные частоты соответствующих мод кубических фаз для кристаллов Rb_2KLuF_6 , Rb_2KScF_6 , Rb_2KInF_6 , Rb_2KHoF_6 и Rb_2KDyF_6 . В кубической фазе исследуемого кристалла Rb_2KLuF_6 , стабильной выше 370 К, уверенно наблюдаются три линии: $484, 210$ и 62 cm^{-1} (рис. 2). Линии 484 и 210 cm^{-1} соответствуют внутренним колебаниям октаэдров LuF_6 ; частота 62 cm^{-1} (при 375 К) соответствует единственному активному колебанию решетки. Положения этих линий в Rb_2KLuF_6 лишь незначительно отличаются от изоморфных кристаллов Rb_2KScF_6 , Rb_2KInF_6 , Rb_2KHoF_6 и Rb_2KDyF_6 . Понижение температуры приводит к заметному уменьшению ширины линий и ниже фазовых переходов — к появлению новых линий в соответствии с правилами отбора.

Типы симметрии и положения линий спектров комбинационного рассеяния в кубических фазах кристаллов $\text{Rb}_2\text{KB}^{(3+)}\text{F}_6$

Тип симметрии	Rb_2KLuF_6 , cm^{-1}	[10] Rb_2KHoF_6 , cm^{-1}	[10] Rb_2KDyF_6 , cm^{-1}	[11] Rb_2KScF_6 , cm^{-1}	[12] Rb_2KInF_6 , cm^{-1}	[13] Rb_2KYF_6 , cm^{-1}
A_{1g}	484	472	470	505	507	470
E_g			380	390	379	
F_{2g}	210	204	202	230	218	210
F_{2g}	62	61	65	89	69	60

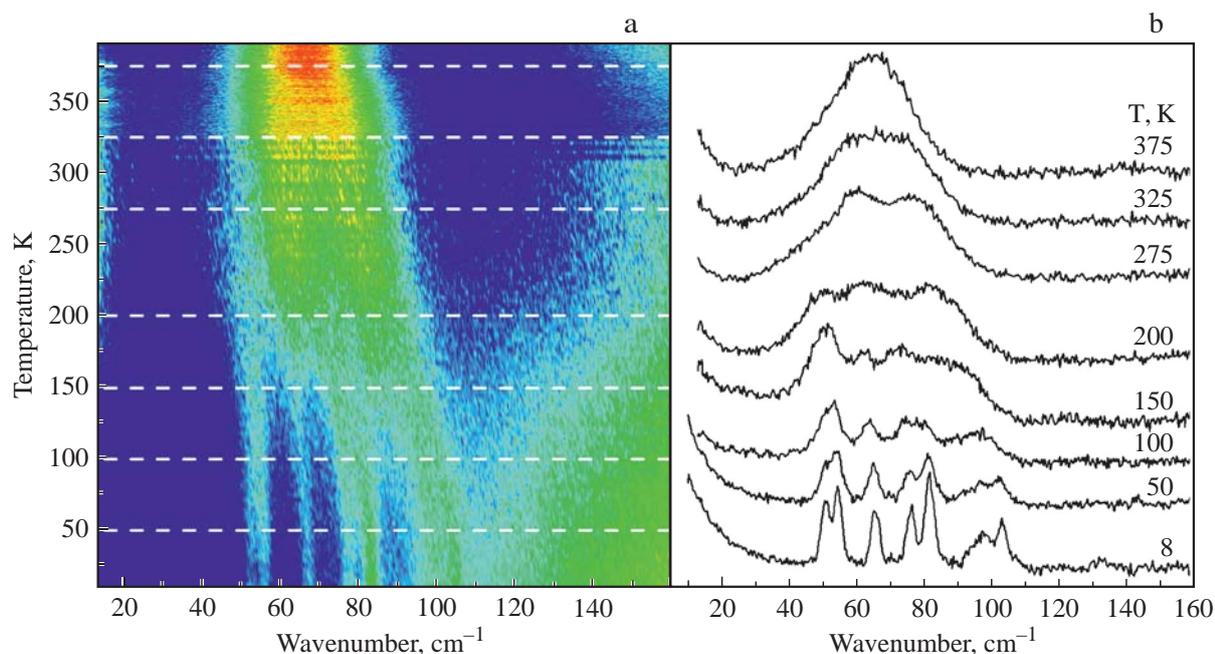


Рис. 3. Распределение интенсивности комбинационного рассеяния кристалла Rb_2KLuF_6 в области низких частот (а), трансформация низкочастотной области спектра (б). Штриховые линии — температуры, при которых получены спектры на рис. 3, б.

На рис. 3, а представлена карта интенсивности низкочастотной области спектра от температуры. Штриховыми линиями показаны температуры, соответствующие спектрам на рис. 3, б. Интенсивность решеточной F_{2g} -моды падает с понижением температуры, и происходит расщепление в соответствии с правилами отбора. Трансформация спектра в этой же области показана на рис. 3, б. Ясно видно появление новых линий вследствие увеличения объема примитивной ячейки после перехода из тетрагональной в моноклинную фазу и их расщепление вследствие снятия вырождения после фазовых переходов. В то же время большое количество взаимодействующих низкочастотных решеточных мод связанных как с колебаниями ионов рубидия, так и с либрациями октаэдров LuF_6 , приводит к тому, что восстановления мягких мод ниже фазовых переходов не наблюдаются в отличие от кристаллов с октаэдрическими группами ScF_6 , InF_6 и YF_6 [13,14].

На рис. 4 показаны температурные зависимости положения и полуширины (FWHM) линии, соответствующей полно симметричному валентному колебанию октаэдра

LuF6. Проведенные ранее исследования [13,14,25] показали, что в кристаллах Rb_2KScF_6 , Rb_2KInF_6 и Rb_2NaYF_6 зависимость положения линий, соответствующих полносимметричному внутреннему колебанию октаэдрической группы, при фазовых переходах монотонно меняются с температурой. Однако в исследуемом кристалле Rb_2KLuF_6 фазовый переход при 367 К сопровождается небольшим скачком частоты линии 483 cm^{-1} при переходе из тетрагональной в моноклинную фазу (рис. 4, а), хотя ширина линии изменяется также монотонно (рис. 4, б). Такое поведение соответствует фазовому переходу первого рода, близкому к трикритической точке.

Температурные зависимости положения и ширины линии, соответствующей деформационному внутреннему колебанию F_{2g} октаэдра LuF_6 , показаны на рис. 5. При охлаждении ниже температуры 370 К положение этой линии изменяется от 211.5 до 210.5 cm^{-1} , а вблизи этой линии появляются еще две — при 186 и 237 cm^{-1} (рис 1). Ширина линии 211 cm^{-1} монотонно понижается с охлаждением. Температурная зависимость ширины

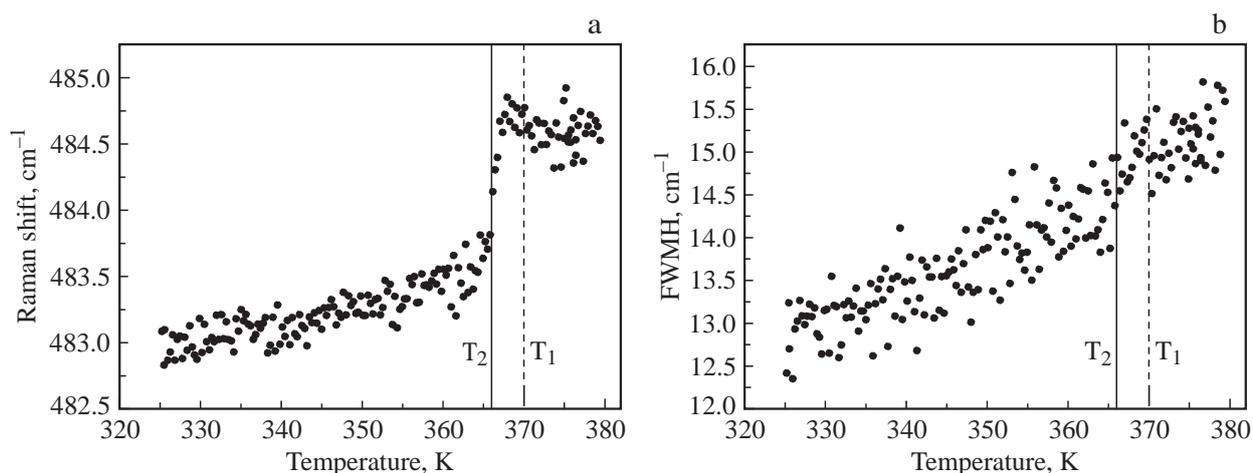


Рис. 4. Изменение параметров внутреннего полносимметричного колебания с температурой: а — положение, б — ширина линии (FWHM).

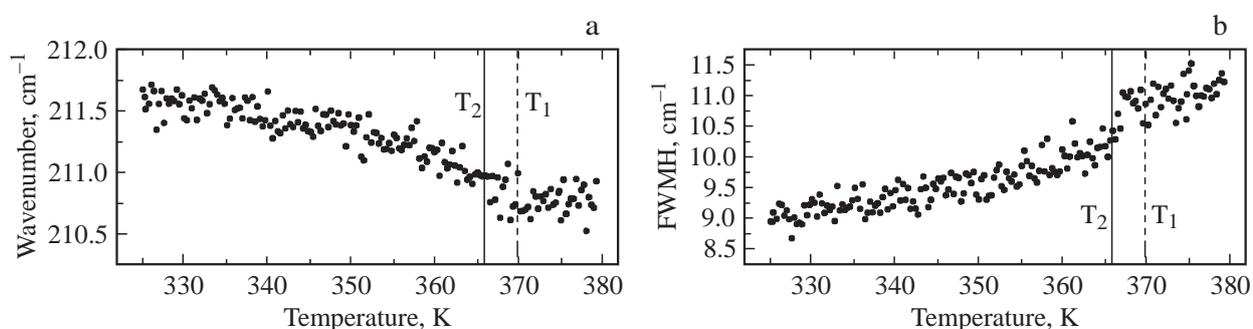


Рис. 5. Изменение параметров внутреннего деформационного F_{2g} -колебания с температурой: а — положение, б — ширина линии (FWHM).

испытывает излом при переходе из тетрагональной в моноклинную фазу (рис. 5, b). Согласно правилам отбора, в моноклинной фазе можно ожидать расщепления этой линии из-за снятия вырождения, а также возгорание дополнительных линий, пришедших с границы зоны Бриллюэна кубической фазы. Очевидно, что наблюдаемые дополнительные линии вызваны именно такой активацией, тогда как величина расщепления не позволяет наблюдать дополнительные линии вблизи перехода из кубической в тетрагональную фазу. Поэтому расщепление фиксируется существенно ниже по температуре после фазового перехода.

Таким образом, можно заключить, что переход из кубической в тетрагональную фазу является переходом второго рода, тогда как из тетрагональной в моноклинную — первого рода, он близок к трикритической точке. Аналогично другим изоморфным фторидам с структурой эльпасолита [12] первый переход связан с поворотами октаэдров LuF_6 вокруг оси четвертого порядка, тогда как второй — с поворотами октаэдров и смещениями ионов рубидия. Ниже этого перехода становится возможным сильное взаимодействие восстанавливающихся мягких мод с другими низкочастотными

колебаниями решетки, флуктуациями вторичных параметров порядка [26,27], так что отдельно эти моды не наблюдаются. Малые величины полуширин линий и их температурные зависимости соответствуют затуханию фононов ввиду ангармонизма и не связаны со структурным разупорядочением.

Авторы благодарны Российскому фонду фундаментальных исследований (гранты №№ 16-02-00102 и 18-02-00754) за финансовую поддержку.

Список литературы

- [1] Xin-Gang Zhao, Dongwen Yang, Ji-ChangRen, Yuanhui Sun, Zewen Xiao, Lijun Zhang // *Joule*. 2018. V. 2. N 9. 2018, P. 1662–1673. doi 10.1016/j.joule.2018.06.017
- [2] Steele J.A., Puech P., Keshavarz M., Yang R.X., Banerjee S. Debroye E., Kim C.W., Yuan H.F., Heo N.H., Vanacken J. Walsh A., Hofkens J., Roeffaers M.B.J. // *ACS Nano*. 2018. V 12. N 8. P. 8081–8090.
- [3] Singhal N., Chakraborty R., Ghosh P., Nag A. // *Chem Asian J*. 2018. V. 13. N 16. P. 2085–2092.

- [4] Pantaler M., Cho K.T., Queloz V.I.E., Benito I.G., Fettkenhauer C., Anusca I., Nazeeruddin M.K., Lupascu D.C., Grancini G. // *ACS Energy Lett.* 2018. V. 3. N 8. P. 1781–1786.
- [5] Creutz S.E., Crites E.N., De Siena M.C., Gamelin D.R. // *Nano Lett.* 2018, V. 18. N 2. P. 1118–1123.
- [6] Aleksandrovsky A.S., Krylov A.S., Malakhovskii A.V., Voronov V.N. // *J. Lumin.* 2012. V. 132. N 3. C. 690–692.
- [7] Buñuel M.A., Moine B., Jacquier B. // *J. Appl. Phys.* 1999. V. 86. P. 5045–5053.
- [8] Cornu Lucile, Gaudon Manue, Toulemonde Olivier, Veber Philippe, Jubera Veronique // *Dalton Transactions.* 2016. V. 45. P. 3380–3387.
- [9] Woods A.M., Sinkovits R.S., Charpie J.C., Huang W.L., Bartram R.H., Rossi A.R. // *J. Phys. Chem. Solids.* 1993. V. 54. N 5. P. 543–552.
- [10] Flerov I.N., Gorev M.V., Aleksandrov K.S., Tressaud A., Grannec J., Couzi M. // *Materials Science and Engineering: R. Reports.* 1998. V. 24. N 3. P. 81–151.
- [11] Vtyurin A., Krylov A., Voronov V., Krylova S. // *Ferroelectrics.* 2017. V. 512. P. 58–64.
- [12] Крылова С.Н., ВТюрин А.Н., Белю А., Крылов А.С., Замкова Н.Г. // *ФТТ.* 2004. Т. 46. Вып. 7. С. 1271–1279; Krylova S.N., Vtyurin A.N., Bulou A., Krylov A.S., Zamkova N.G. // *Phys. Sol. Stat.* 2004. V. 46. N 7. P. 1311–1319.
- [13] Krylov A.S., Krylova S.N., Vtyurin A.N., Voronov V.N., Oreshonkov A.S. // *Ferroelectrics.* 2011. V. 416. P. 95–100.
- [14] Couzi M., Khairoun S., Tressaud A. // *Phys. Stat. Sol. (a).* 1986. V. 98. N 2. P. 423–434.
- [15] Максимов Е.Г., Зиненко В.И., Замкова Н.Г. // *УФН.* 2004. Т. 174. Вып. 11. С. 1145–1170; Maksimov E.G., Zinenko V.I., Zamkova N.G. // *Physics-Uspexhi.* 2004. V. 47. P. 1075–1099.
- [16] Флеров И.Н., Горев М.В., Александров К.С., Трессо А., Фокина В.Д. // *Кристаллография.* 2004. Т. 49. № 1. С. 107–114; Flerov I.N., Gorev M.V., Aleksandrov K.S., Tressaud A., Fokina V.D. // *Crystallography Reports.* 2004. V. 49. P. 100–107.
- [17] Krylov A.S., Bulou A., Krylova S.N., Voronov V.N., Vtyurin A.N., Zamkova N.G. // *Computational Materials Science.* 2006. V. 36. N 1–2. P. 221–224.
- [18] Beznosikov B.V., Flerov I.N., Gorev M.V., Melnikova S.V., Misjul S.V., Voronov V.N. // *Ferroelectrics Lett. Sec.* 1983. V. 1. P. 35–41.
- [19] Flerov I.N., Gorev M.V., Voronov V.N., Tressaud A., Grannec J., Guengard H. // *Ferroelectrics.* 1995. V. 168. N 1. P. 55–60.
- [20] Ерофеев Д.А., Чукалина Е.П., Безматерных Л.Н., Гудим И.А., Попова М.Н. // *Опт. и спектр.* 2016. Т. 120. № 4. С. 588; Erofeev D.A., Chukalina E.P., Popova M.N., Bezmaternykh L.N., Gudim I.A. // *Opt. Spectrosc.* 2016. V. 120. N 4. P. 558.
- [21] Теплякова Н.А., Титов С.В., Вербенко И.А., Сидоров Н.В., Резниченко Л.А. // *Опт. и спектр.* 2015. Т. 119. № 3. С. 469; Teplyakova N.A., Sidorov N.V., Titov S.V., Verbenko I.A., Reznichenko L.A. // *Opt. Spectrosc.* 2015. V. 119. N 3. P. 460.
- [22] Krylov A.S., Kolesnikova E.M., Isaenko L.I., Krylova S.N., Vtyurin A.N. // *Crystal Growth and Design.* 2014. V. 14. P. 923–927.
- [23] Флёргов И.Н., Горев М.В., Мельникова С.В., Мисюль С.В., Воронов В.Н., Александров К.С., Трессо А., Граннек Ж. Шаминад Ж.-П., Рабардель Л., Гэнгар Х. // *ФТТ.* 1992. Т. 34. Вып. 11. С. 3493–3500.
- [24] Зиненко В.И., Замкова Н.Г. // *Кристаллография.* 2004. Т. 49. № 1. С. 34–44; Zinenko V.I., Zamkova N.G. // *Crystallogr. Rep.* 2004. V. 49. N 1. P. 29–39.
- [25] Krylov A.S., Vtyurin A.N., Oreshonkov A.S., Voronov V.N., Krylova S.N. // *J. Raman Spectrosc.* 2013. V. 44. P. 763–769.
- [26] Александров К.С., Мисюль С.В., Молокеев М.С., Воронов В.Н. // *ФТТ.* 2009. Т. 51. № 12. С. 2359–2364; Aleksandrov K.S., Misyul S.V., Molokeev M.S., Voronov V.N. // *Phys. Solid State.* 2009. V. 51. N 12. P. 2505–2512.
- [27] Сафонов И.Н., Мисюль С.В., Молокеев М.С., Ивлиев М.П. // *ФТТ.* 2015. Т. 57. Вып. 3. С. 480–486; Safonov I.N., Misyul S.V., Molokeev M.S. et al. // *Phys. Solid State.* 2015. V. 57. N 3. P. 491–498.