

10,11

## 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<sup>1,2</sup>, А.К. Ходжибаев<sup>3</sup>, А.С. Крылов<sup>1,2</sup>, М.Ф. Умаров<sup>4</sup>, А.Н. Втюрин<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск, Россия

<sup>2</sup> Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

<sup>3</sup> Худжандский государственный университет им. акад. Б. Гафурова, Худжанд, Таджикистан

<sup>4</sup> Вологодский государственный университет, Вологда, Россия

E-mail: oreshonkov@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 14 апреля 2015 г.)

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  $T = 735$  К, связанной со смещением ионов кислорода и сурьмы.

Работа частично поддержана министерством образования и науки РФ.

### 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  $R_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ , 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 восьмигранниках, 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  $\text{Nd}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Gd}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$  и  $\text{Er}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$  такие переходы наблюдались при 723, 713 и 643 К, соответственно [7]. Авторами [8] были исследованы температурные зависимости диэлектрической проницаемости  $R_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$  ( $R = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Er}$ ); 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, включающем область предполагаемого фазового перехода, методом комбинационного рассеяния (КР) света.

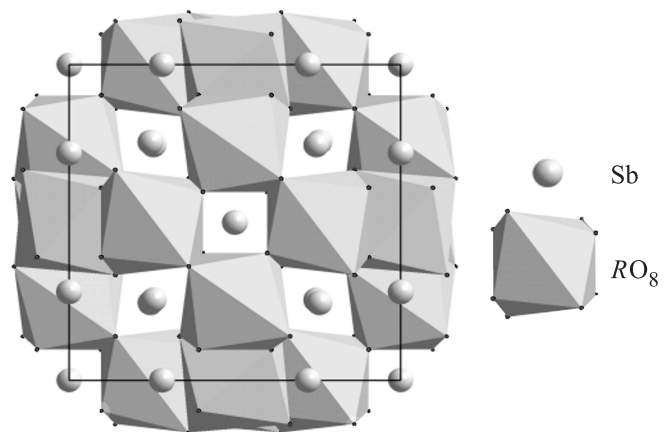


Рис. 1. Структура кристалла  $\text{Pr}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$  при комнатной температуре.

## 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  $90^\circ$  были получены на спектрометре ДФС-24 при спектральной ширине щели  $0.5 \text{ cm}^{-1}$ , в частотном диапазоне  $20\text{--}1200 \text{ cm}^{-1}$  [11]. Для температурных исследований использовался высокотемпературный термостат [12], позволяющий проводить измерения в интервале температур  $300\text{--}800 \text{ K}$ ; стабилизация температуры образца во время съемки спектра была не хуже  $0.1 \text{ K}$ . Исследуемые образцы представляли собой параллелепипеды размером  $3 \times 4 \times 6 \text{ mm}$ . Образцы не содержали видимых в микроскоп дефектов 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].

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

где  $A$  — интенсивность,  $\omega$  — частота ( $\text{cm}^{-1}$ ),  $\Gamma$  — полуширина линии,  $x$  — частота (текущая координата при разложении,  $\text{cm}^{-1}$ ). 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

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

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

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  $\omega$  величин спектральных параметров, полученных в результате разложения функциями Лоренца и затухающего гармонического осциллятора, совпадают, весь спектральный диапазон описывался функцией ДНО.

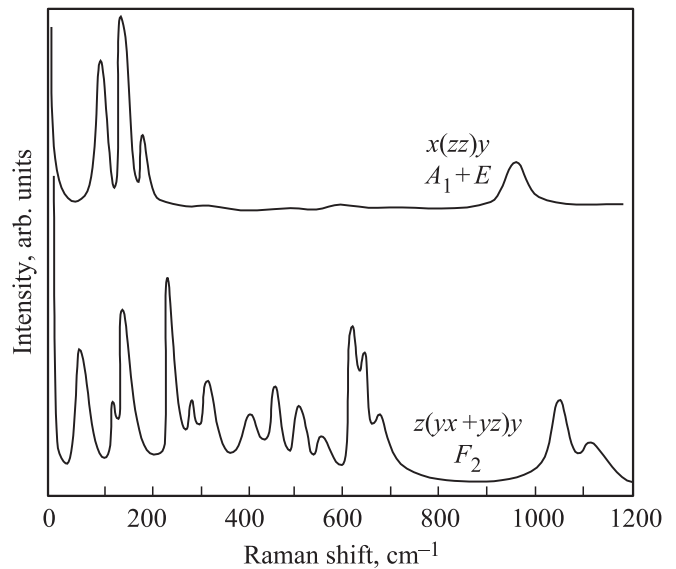


Рис. 2. Спектры  $Pr_3Sb_5O_{12}$  при  $x(zz)y$  и  $z(yx + yz)y$  геометриях рассеяния.

## 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

$$\Gamma_{\text{vibr}}(Im3m) = 3A_{1g}(xx, yy, zz) + 2A_{2g} + 5E_g(xx, yy, zz) + 6F_{1g} + 7F_{2g}(xy, xz, yz) + A_{1u} + 3A_{2u} + 4E_u + 7F_{2u} + 11F_{1u}. \quad (7)$$

Спектр кристалла  $Pr_3Sb_5O_{12}$  ( $T = 300 \text{ K}$ ) 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  $114\text{ cm}^{-1}$  при  $T = 300\text{ K}$  начинает быстро сдвигаться в сторону рэлеевского крыла.

На рис. 4 представлено разложение спектрального контура в диагональной компоненте  $x(zz)y$  при темпе-

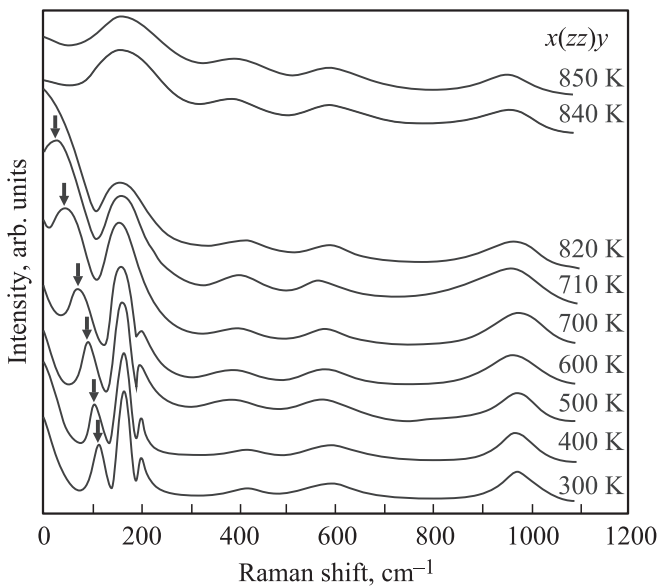


Рис. 3. Трансформация спектра КР кристалла  $\text{Pr}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$  при понижении температуры.

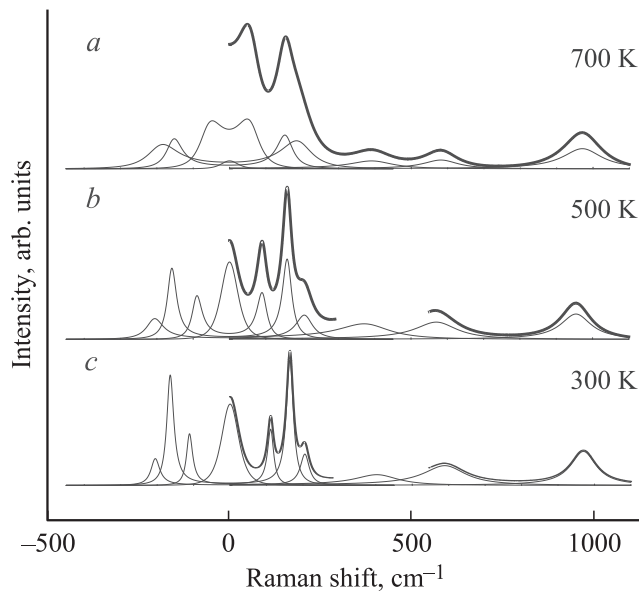


Рис. 4. Структура спектра КР кристалла  $\text{Pr}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$  при 700 (a), 500 (b) и 300 К (c). Тонкими линиями показано разложение спектрального контура на составляющие при использовании функции ДНО.

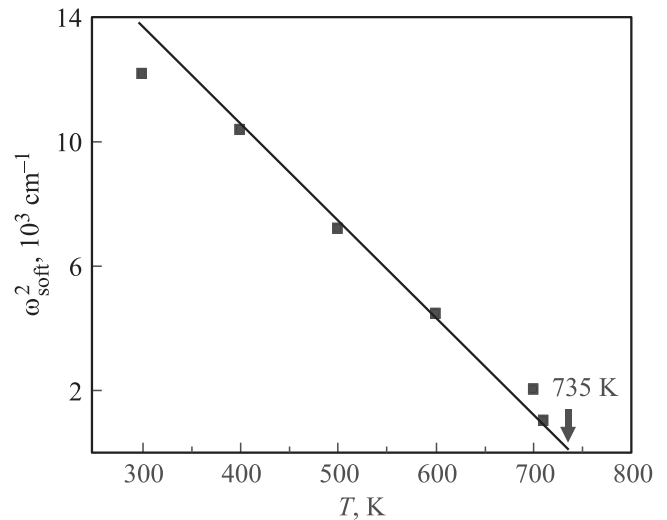


Рис. 5. Температурная зависимость квадрата частоты мягкой моды. Линейная зависимость соответствует поведению при фазовом переходе второго рода.

ратурах 300, 500 и 700 К с использованием функции ДНО. Спектральная область  $< 250\text{ cm}^{-1}$  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  $I43m$  показывает, что в полносимметричных решеточных колебаниях этой моды участвуют ионы О и Sb, т.е. 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  $I\bar{m}3m$  в фазу  $I43m$  описывается неприводимым представлением  $\tau_4(\kappa_{11}) - A_{2u}$ , по которому преобразуется однокомпонентный параметр порядка [8]. Моды такой симметрии неактивны в оптических колебательных спектрах.

Обращает на себя внимание большая (свыше  $10\text{ cm}^{-1}$ ) 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.

## 4. 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.

## Список литературы

- [1] Р.Д. Бахтдавлатов. Горный журн. **С2**, 22, (2012).
- [2] Х.М. Курбанов, М.Н. Цейтлин, Р.Ч. Бичурин, В.И. Пополитов, С.Ю. Стефанович. Докл. АН РТ **24**, 494 (1981).
- [3] Х.М. Курбанов, Н.Б. Бутикова, А.Г. Гукалова, В.П. Глякин. Докл. 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 XIII Междунар. симпозиума „Порядок, беспорядок и свойства оксидов“ ОДРО-13. Р/н/Д (2010), с. 178.
- [6] М.Ф. Умаров, К.С. Козиев, А.К. Ходжибаев. Учен. записки ХГУ им. акад. Б. Гафурова **2**, 58 (2012).
- [7] Х.М. Курбанов, М.Н. Цейтлин, И.П. Раевский, Изв. АН СССР Неорган. материалы **20**, 1199 (1984).
- [8] М.Ф. Умаров, А.К. Ходжибаев, К.С. Козиев, С.Ш. Ахмедов. Вестн. Таджикского нац. ун-та **106**, 150 (2013).
- [9] В.П. Глякин. Автореф. канд. дис., ИФ СО АН СССР, Красноярск (1989). 23 с.
- [10] I.L. Botto, E.J. Baran, C. Cascales, I. Rasines, R. Saez Puche. J. Phys. Chem. Solids **52**, 431 (1991).
- [11] М.Ф. Умаров, А.К. Ходжибаев, К.С. Козиев. Вестн. Таджикского нац. ун-та **106**, 97 (2013).
- [12] З.М. Рахматова, М.Ф. Умаров, А.К. Ходжибаев. Вестн. Таджикского техн. ун-та им. акад. М.С. Осими, **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] H. Taniguchi, M. Itoh, D. Fu. J. Raman Spectroscopy **42**, 706 (2011)