

## Рамановское рассеяние света в сегнетоэлектрических кристаллах типа $A_3B_2C_9$

© М.Я. Валах, М.П. Лисица, Е.Ю. Переш\*, А.В. Трилис, А.М. Яремко

Институт физики полупроводников Академии наук Украины,  
252028 Киев, Украина

\*Ужгородский государственный университет,  
294000 Ужгород, Украина

(Поступила в Редакцию 7 февраля 1997 г.)

Получены спектры рамановского рассеяния света  $A_3B_2C_9$  ( $A = Cs, Rb, B = Sb, Bi, C = Br$ ) и дано отнесение ряда полос высокочастотных колебаний. Сделан вывод об отличии структуры кристаллов  $Rb_3Bi_2Br_9$  и  $Rb_3Sb_2Br_9$  от известной структуры  $Cs_3Bi_2Br_9$ . Качественные изменения спектров в температурном интервале 77–300 К могут быть связаны не только с реализующимися структурными фазовыми переходами, но и с влиянием ангармонического резонанса Ферми однофононных и двухфононных возбуждений.

В последние годы опубликован ряд работ, посвященных исследованию кристаллов  $A_3B_2C_9$  ( $A = Cs, Rb$  или группа  $CH_3NH_3$ ,  $B = Sb, Bi, C = Cl, Br, I$ ). В основном исследования были направлены на установление кристаллической структуры и ее изменения при фазовых переходах (ФП), характерных для этих соединений [1–9]. Тем не менее только для кристаллов  $Cs_3Bi_2Br_9$  и изоструктурных с ним  $(CH_3NH_3)_3Bi_2Br_9$  группа симметрии ( $D_{3d}^3 - P\bar{3}m1$ ) и положение атомов в элементарной ячейке установлены достаточно надежно [1,10]. Для других соединений (например,  $Rb_3Sb_2Br_9$  и  $Cs_3Bi_2I_9$ ) ситуация менее определенная и в ряде случаев предпочтение отдается симметрии  $P6_3/mmc$ . Такой же кристалл, как  $Cs_3Bi_2I_9$ , проявляет полиморфизм и может иметь как тригональную, так и гексагональную модификацию.

В кристаллах  $Cs_3Bi_2Br_9$  структурный ФП реализуется при 95 К [8]. В  $(CH_3NH_3)_3Sb_2Cl_9$  наблюдался переход при 208 К [2], а для соединений  $(CH_3NH_3)_3Bi_2Br_9$  были отмечены три ФП в температурном интервале 100–200 К [3].

Оптические исследования обсуждаемого семейства кристаллов малочисленны [3,9]. В то же время методы колебательной спектроскопии могут дать дополнительную информацию о структурных особенностях кристаллов, их изменениях при ФП, роли ангармонических взаимодействий. Для соединений с достаточно большим числом атомов в элементарной ячейке, как в данном случае, особенно плодотворным является параллельное исследование группы однотипных кристаллов, для которых изменение характеристических частот колебаний в простейшем случае может быть связано только с изменением масс взаимозамещаемых атомов.

В настоящей работе проведен такой сопоставительный анализ полученных впервые спектров рамановского рассеяния света (PPC) кристаллов  $Rb_3Bi_2Br_9$  и  $Rb_3Sb_2Br_9$  со спектром  $Cs_3Bi_2Br_9$ . Полученные результаты (особенно при низкой температуре) свидетельствуют о структурном различии обсуждаемых соединений цезия и рубидия.

### 1. Методика эксперимента

Исследованные монокристаллы были получены методом направленной кристаллизации расплава стехиометрического состава при скорости выращивания 0.35–0.5 mm/h и градиенте температур 2–4 К/mm [1]. Они имели хорошо выраженную слоистую структуру и легко раскалывались вдоль плоскостей спайности с образованием зеркальных естественных граней. Образцы для измерений приготавливались в виде параллелепипедов со сторонами порядка 1 см.

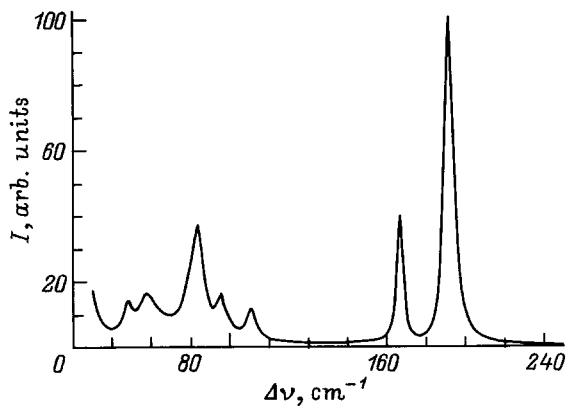
Все три соединения характеризуются достаточно большой шириной запрещенной зоны и, несмотря на различную окраску, были достаточно прозрачными в видимом диапазоне спектра на длине волны излучения аргонового лазера (514.5 nm), использовавшегося для возбуждения PPC.

Высокое сечение PPC для всех трех соединений позволило при небольшой мощности возбуждения ( $\leq 50$  mW) регистрировать интенсивные спектры при малой спектральной ширине щелей спектрометра ДФС-24. Во всех случаях разрешение было не хуже  $1 \text{ cm}^{-1}$ . Регистрация осуществлялась охлаждаемым ФЭУ-136 в режиме счета фотонов.

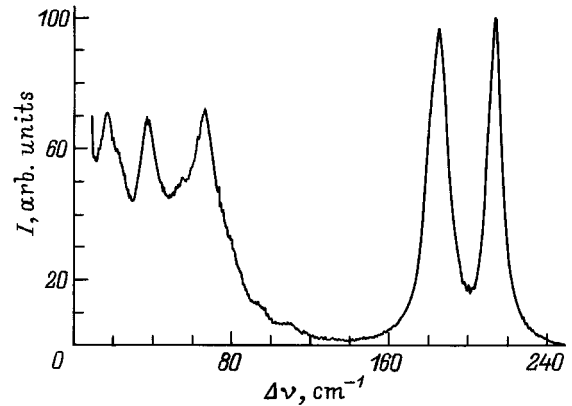
В настоящей работе анализируются спектры, полученные в геометрии "на отражение" без варьирования поляризационных условий измерений. Результаты поляризационных исследований и температурных изменений спектров будут более подробно обсуждены в отдельном сообщении.

### 2. Экспериментальные результаты и обсуждение

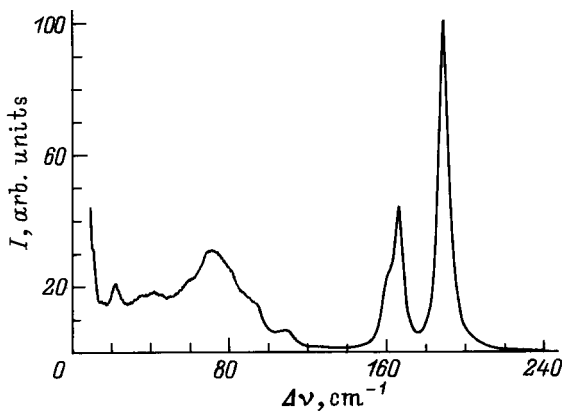
Прежде чем привести экспериментальные данные, рассмотрим результаты теоретико-группового анализа колебательных возбуждений исследуемых кристаллов. Как отмечалось выше, только для кристалла  $Cs_3Bi_2Br_9$  группа симметрии  $D_{3d}^3 - P\bar{3}m1$  установлена надежно и



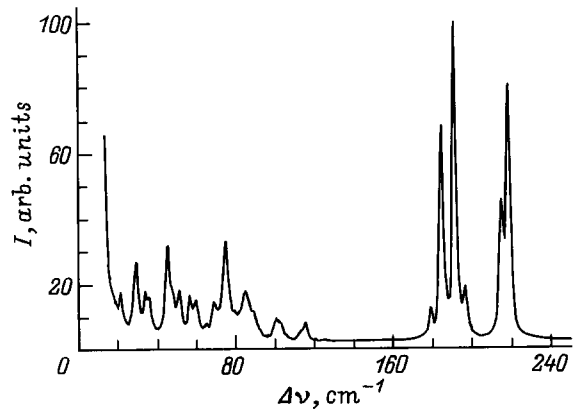
**Рис. 1.** Спектр комбинационного рассеяния света монокристалла  $Cs_3Bi_2Br_9$  при комнатной температуре.



**Рис. 3.** Спектр комбинационного рассеяния света монокристалла  $Rb_3Sb_2Br_9$  при комнатной температуре.



**Рис. 2.** Спектр комбинационного рассеяния света монокристалла  $Rb_3Bi_2Br_9$  при комнатной температуре.



**Рис. 4.** Спектр комбинационного рассеяния света монокристалла  $Rb_3Sb_2Br_9$  при  $T = 77$  К.

известны положения всех атомов в элементарной ячейке, которая содержит одну формульную единицу [1,10]. Теоретико-групповой анализ для данной группы симметрии был проведен на основании известного корреляционного метода [11], причем принималось во внимание, что каждый атом в элементарной ячейке занимает позицию, симметрия которой характеризуется точечной группой, являющейся подгруппой фактор-группы кристалла. Для  $Cs_3Bi_2Br_9$  со структурой  $D_{3d}^3-P\bar{3}m1$  фактор-группой является  $D_{3d}$ . В таблице приведены ее подгруппы, по которым распределены все возможные симметричные точки ( $a-j$ ) элементарной ячейки (в скобках у каждой симметрии указано число возможных позиций). В таблице указано также распределение атомов одной формульной единицы по этим позициям [10]. Обращаем внимание на два типа атомов брома. К первому мы относим шесть атомов ( $Br^{(2)}$ ) в позиции  $C_s$ , которые входят в состав структурных октаэдров  $BiBr_6$ . Три оставшиеся атома ( $Br^{(1)}$ ) в позициях  $C_{2h}$  относятся к мостикам, соединяющим эти октаэдры [10].

Распределение по неприводимым представлениям всех 39 оптических колебаний следующее:

$$\Gamma_{\text{vibr}} = (4A_{1g} + A_{2g} + 5E_g) + (2A_{1u} + 6A_{2u} + 8E_u). \quad (1)$$

Учитывая, что колебание симметрии  $A_{2g}$  неактивно, в спектре PPC следует ожидать проявления девяти полос первого порядка ( $4A_{1g} + 5E_g$ ).

Экспериментально полученный спектр для  $Cs_3Bi_2Br_9$  при  $T = 300$  К представлен на рис. 1. Данные для  $Rb_3Bi_2Br_9$  и  $Rb_3Sb_2Br_9$  показаны на рис. 2 и 3 соответственно. Общим для всех спектров является то, что они состоят из двух групп полос: высокочастотной ( $\nu > 160 \text{ cm}^{-1}$ ) и низкочастотной ( $\nu < 110 \text{ cm}^{-1}$ ). Тот факт, что для  $Cs_3Bi_2Br_9$  и  $Rb_3Bi_2Br_9$  наиболее интенсивные высокочастотные полосы имеют очень близкие частоты (167 и 166  $\text{cm}^{-1}$ , 192 и 189  $\text{cm}^{-1}$ ), дает основание связать их с характеристическими колебаниями связи  $Bi-Br$  в октаэдрах  $BiBr_6$ . Это подтверждают и данные авторов [3], исследовавших  $(CH_3NH_3)_3Bi_2Br_9$  и получивших близкие значения частот в спектре PPC. В

Расположения атомов в элементарной ячейке кристалла  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$  с пространственной группой  $D_{3d}^3 - P\bar{3}m1$  (фактор-группа  $D_{3d}$ )

Подгруппы локальной симметрии в местах расположения атомов (их количество указано в скобках)

$D_{3d}(1)$ <i>a</i> $\text{Cs}^{(1)}$	$D_{3d}(1)$ <i>b</i>	$C_{3v}(2)$ <i>c</i> $\text{Cs}^{(2)}$	$C_{3v}(2)$ <i>d</i> $\text{Bi}$	$C_{2h}(3)$ <i>e</i> $\text{Bi}^{(1)}$	$C_{2h}(3)$ <i>f</i>	$C_2(6)$ <i>g</i>	$C_2(6)$ <i>h</i>	$C_s(6)$ <i>i</i> $\text{Br}^{(2)}$	$C_1(12)$ <i>j</i>
--	-------------------------	--	--	--	-------------------------	----------------------	----------------------	---	-----------------------

таком случае вполне логичным является сдвиг аналогичных полос в спектре  $\text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$  в высокочастотную сторону до значений 186 и  $214\text{ cm}^{-1}$ . Величина сдвига вполне коррелирует с изменением приведенной массы при переходе от  $\text{Bi-Br}$  к  $\text{Sb-Br}$ .

Рассматривая октаэдр  $\text{BiBr}_6$  как отдельную молекулу, нетрудно установить, что ее спектр РРС должен состоять из пяти полос ( $2A_{1g} + 3E_g$ ), причем колебаниям с участием атомов  $\text{Bi}$  отвечают только две полосы ( $1A_{1g} + 1E_g$ ). Именно с этими двумя колебаниями мы связываем обсуждение полосы ( $167$  и  $192\text{ cm}^{-1}$ ) в  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ . При этом сопоставление их полуширин давало основание предположить следующее отнесение:  $\nu(A_{1g}) = 167\text{ cm}^{-1}$  и  $\nu(E_g) = 192\text{ cm}^{-1}$ . Этот вывод подтвердили поляризационные измерения при параллельных поляризациях возбуждающего и рассеянного излучения полоса  $167\text{ cm}^{-1}$  действительно становилась доминирующей в спектре.

Остальные три колебания октаэдра  $\text{BiBr}_6$  ( $1A_{1g} + 2E_g$ ) обусловлены исключительно смещениями атомов  $\text{Br}^{(2)}$ , и им могут отвечать более низкочастотные полосы, поскольку одна из них ( $1E_g$ ) соответствует либрационным качаниям тетраэдра около осей ( $x, y$ ), а две другие должны быть связаны с деформационными колебаниями октаэдра. Вообще говоря, этим трем колебаниям могут отвечать полосы в области частот  $60\text{--}100\text{ cm}^{-1}$ , где в спектре  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$  отчетливо проявились три полосы (рис. 1). Однако однозначное отнесение низкочастотных полос для всех трех исследованных кристаллов пока затруднительно, поскольку невозможно провести сопоставление спектров исследуемых объектов (по крайней мере, при комнатной температуре). Сравнение рис. 1 и 2 обнаруживает заметное отличие низкочастотных участков спектров, а при переходе к  $\text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$  (рис. 3) спектр изменяется кардинально. Причин этому может быть несколько.

Как отмечалось выше, исследуемые кристаллы могут относиться к разным группам симметрии. Отличие это, по-видимому, нарушает идентичность октаэдров  $\text{BC}_6$  в разных кристаллах ( $\text{B} = \text{Sb, Bi, C} = \text{Br}$ ). Действительно, и для  $\text{Rb}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ , и для  $\text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$  в отличие от  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$  полосы  $166$  и  $186\text{ cm}^{-1}$  даже при комнатной температуре обнаруживают заведомо не синглетный характер. Это подтвердили низкотемпературные измерения. В то время как полоса  $167\text{ cm}^{-1}$  в  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$  при  $T = 77\text{ K}$  остается синглетной; в кристалле  $\text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$  соответствующая полоса проявила сложную структуру (рис. 4). Столь же существенно приведенный на рис. 4 спектр отличается от низкотемпературного спектра  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$  в области

низких частот (подробный анализ температурных изменений спектров будет опубликован отдельно). И на этом участке спектра общее число полос в  $\text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$  значительно превышает количество полос, которые удастся зафиксировать для  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ . Такое отличие общего числа полос для однотипных в формульном отношении кристаллов означает, что либо симметрия  $\text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$  ниже, чем для  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ , и снимается вырождение для ряда полос, либо элементарную ячейку  $\text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$  образуют две формульные единицы, относящиеся к разным слоям. В таком случае некоторые очень низкочастотные полосы должны соответствовать так называемым жесткослоевым модам, частоты которых характеризуют слабое ван-дер-ваальсовское взаимодействие между слоями [12,13].

Другой причиной качественного отличия спектральных особенностей низкочастотных участков может быть ангармоническое резонансное взаимодействие. Для столь многоатомных кристаллов с большим числом фононных ветвей вероятность резонанса Ферми между однофононными и двухфононными возбуждениями должна быть весьма велика. В таком случае температурные изменения спектра могут быть кардинальными не только по причине структурных ФП, но и ввиду существенного изменения резонансного взаимодействия в кристалле из-за "вымораживания" двухфононных состояний. Анализ спектров, приведенных на рис. 3 и 4, в области частот  $\nu < 110\text{ cm}^{-1}$  не противоречит этим соображениям.

Анализ доминирующих причин столь значительного температурного изменения спектров требует проведения обстоятельных температурных и поляризационных исследований спектров как РРС, так и инфракрасного поглощения. Заметим, что при этом следует иметь в виду и возможное влияние изотопического эффекта для атомов  $\text{Rb, Sb}$  и  $\text{Br}$ .

Эта работа частично поддержана Международной соросовской программой поддержки образования в области точных наук (ISSEP) (грант N EPU052023).

## Список литературы

- [1] С.В. Кун, Е.Ю. Переш, В.Б. Лазарев и др. Изв. АН СССР. Неорган. материалы **24**, 11, 167 (1988); **27**, 3, 611 (1991); **29**, 3, 410 (1993).
- [2] R. Jakubas, Z. Czaplá, Z. Galewski, L. Sobczik, O.J. Zogal, T. Lis. Phys. Stat. Sol. (a) **93**, 449 (1986).
- [3] A. Miniewicz, R. Jakubas, C. Ecolivet, A. Girard. J. Raman Spectros. **25**, 371 (1994).

- [4] R. Jakubas, U. Krzewska, G. Bator, L. Sobczyk. *Ferroelectrics* **77**, 129 (1988).
- [5] M. Mackowiak, N. Weiden, A. Weiss. *Phys. Stat. Sol. (a)* **119**, 77 (1990).
- [6] H. Ishihara, K. Watanabe, A. Iwata, K. Yamada, Y. Kinoshita, T. Okuda, V.G. Krishnan, S. Dou, A. Weiss. *Naturforsch.* **A47**, 65 (1992).
- [7] V. Varma, R. Bhattacharjee, H.N. Vasan, C.N.R. Rao. *Spectrochim. Acta* **A48**, 1631 (1992).
- [8] H. Terao, H. Ishihara, T. Okuda, K. Yamada, A. Weiss. *Z. Naturforsch.* **A47**, 1259 (1992).
- [9] Y. Marqueton, A. Miniewicz, R. Jakubas. *J. Raman Spectros.* **23**, 347 (1992).
- [10] F. Lazarini. *Acta Cryst.* **B33**, 2961 (1977).
- [11] W.G. Faterley. *Appl. Spectros.* **25**, 2, 155 (1971).
- [12] R. Zallen. *Phys. Rev. (b)* **9**, 4485 (1974).
- [13] V.V. Artamonov, M.Ya. Valakh, M.P. Lisitsa. *Phys. Stat. Sol. (b)* **105**, 2, 72 (1981).