

02

## Проявление структурных фазовых переходов в кристалле $\text{Rb}_2\text{KLuF}_6$ в спектрах комбинационного рассеяния света

© А.С. Крылов<sup>1</sup>, А.Н. Втюрин<sup>1,2</sup>, В.Н. Воронов<sup>1</sup>, С.Н. Крылова<sup>1</sup><sup>1</sup> Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения РАН — обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, 660036 Красноярск, Россия<sup>2</sup> 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  $\text{Rb}_2\text{KLuF}_6$  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  $\text{Rb}_2\text{KLuF}_6$  не связаны с разупорядочением. Первый переход связан с поворотами октаэдров  $\text{LuF}_6$  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)  $\text{A}_2\text{B}^{(1)}\text{B}^{(2)}\text{X}_6$ , где А и В — катионы металлов или более сложные молекулярные ионы, а X — анионы кислорода или галогенов. Катионы В 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  $\text{Rb}_2\text{KInF}_6$  и  $\text{Rb}_2\text{KScF}_6$  переходы связаны с малыми поворотами октаэдров  $\text{ReF}_6$  и смещениями ионов рубидия [13–17]. Эти переходы относятся к типу смещения и сопровождаются конденсацией мягкой фононной моды в кубической фазе. В изоструктурных эльпасолитах  $\text{Rb}_2\text{KHoF}_6$  и  $\text{Rb}_2\text{KDyF}_6$  наблюдаются структурные фазовые переходы первого рода [12,18,19]. Полное изменение энтропии кристалла при переходе из куби-

ческой 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  $\text{Rb}_2\text{KLuF}_6$  были синтезированы методом твердофазной реакции из смеси фторидов RbF, KF и  $\text{LuF}_3$ , которая проводилась в платиновой ампуле в атмосфере аргона.

Спектры комбинационного рассеяния кристалла  $\text{Rb}_2\text{KLuF}_6$  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 регистрацией CCD-детектором, охлажденным до 140 К. Спектральное разрешение  $2 \text{ cm}^{-1}$  (дифракционные решетки 1800 gr/mm, щели  $100 \mu\text{m}$ ). Спектр возбуждался линией 514.5 nm одномодового  $\text{Ar}^+$ -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

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

В тетрагональной фазе

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

В моноклинной

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

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  $100 \text{ cm}^{-1}$ ; область  $150-250 \text{ cm}^{-1}$  деформационных колебания связей  $F-Lu-F$ ; область  $250-400 \text{ cm}^{-1}$  валентных колебаний  $Lu-F$ ; область  $470-490 \text{ cm}^{-1}$  полностью симметричных валентных колебаний  $Lu-F$ . Отметим, что интенсивность валентного колебания  $Lu-F$  типа  $E_g$  крайне мала, и количественный анализ его параметров

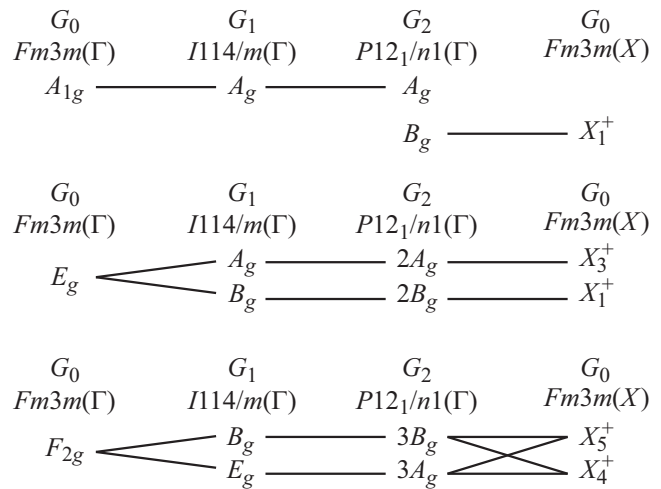


Рис. 1. Корреляционная диаграмма для внутренних колебаний октаэдров  $ReF_6$  в кубической, тетрагональной и моноклинной фазах эльпасолитов.

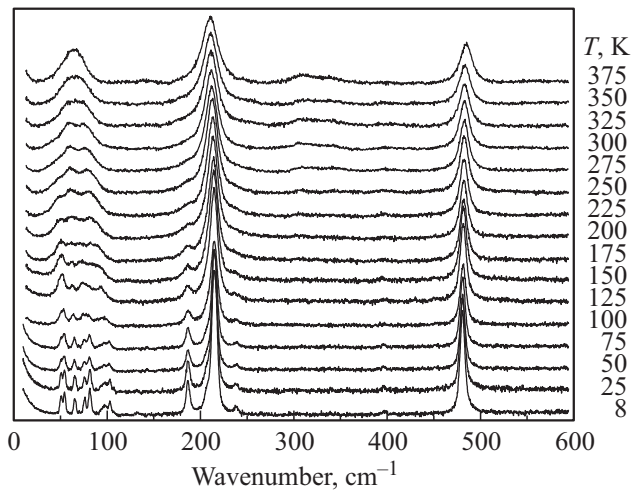
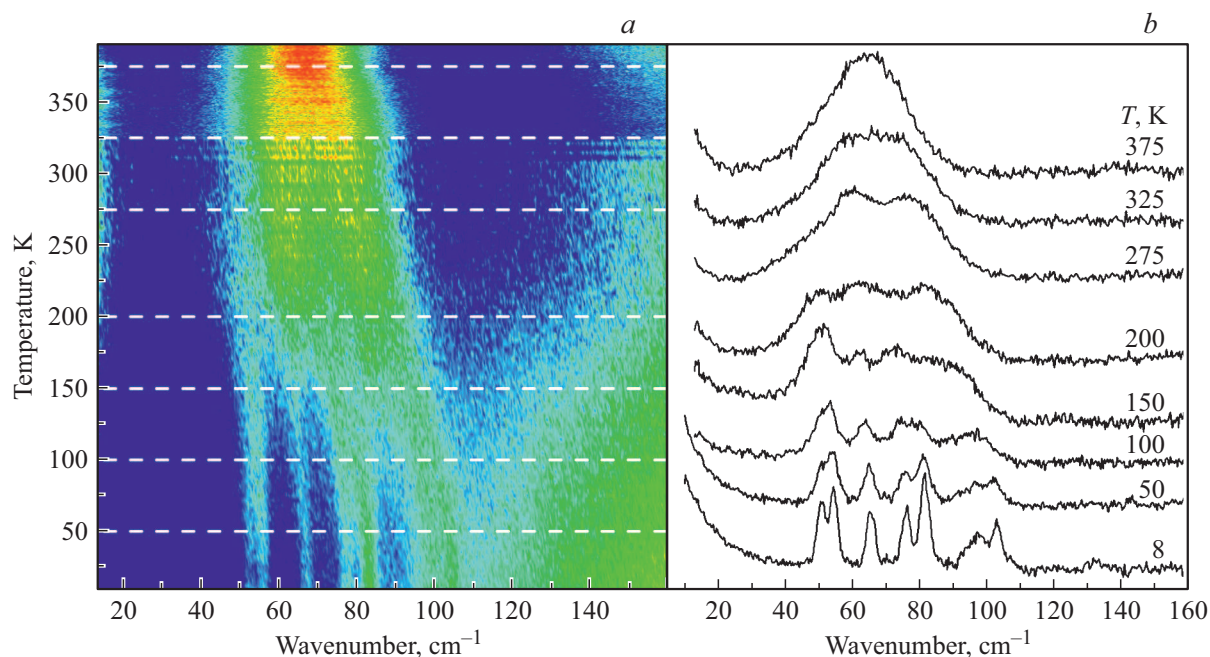


Рис. 2. Трансформация спектра комбинационного рассеяния  $Rb_2KLuF_6$  с температурой.

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  $62 \text{ cm}^{-1}$  (рис. 2). Линии  $484$  и  $210 \text{ cm}^{-1}$  соответствуют внутренним колебаниям октаэдров  $LuF_6$ ; частота  $62 \text{ cm}^{-1}$  (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  $Rb_2KB^{(3+)}F_6$

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



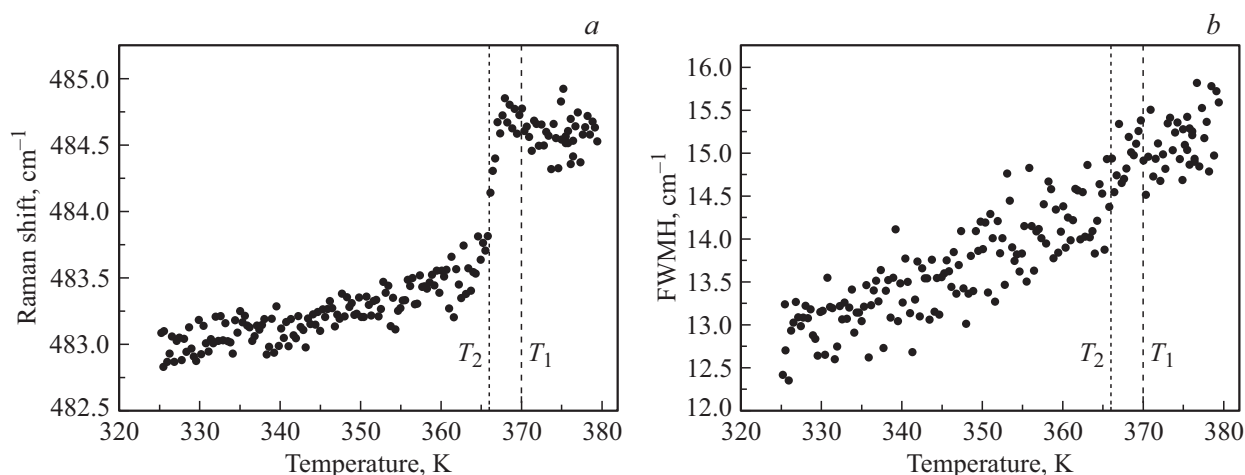
**Рис. 3.** Распределение интенсивности комбинационного рассеяния кристалла  $Rb_2KLuF_6$  в области низких частот (a), трансформация низкочастотной области спектра (b). Штриховые линии — температуры, при которых получены спектры на рис. 3, b.

На рис. 3, a представлена карта зависимости интенсивности низкочастотной области спектра от температуры. Штриховыми линиями показаны температуры, соответствующие спектрам на рис. 3, b. 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, b. 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].

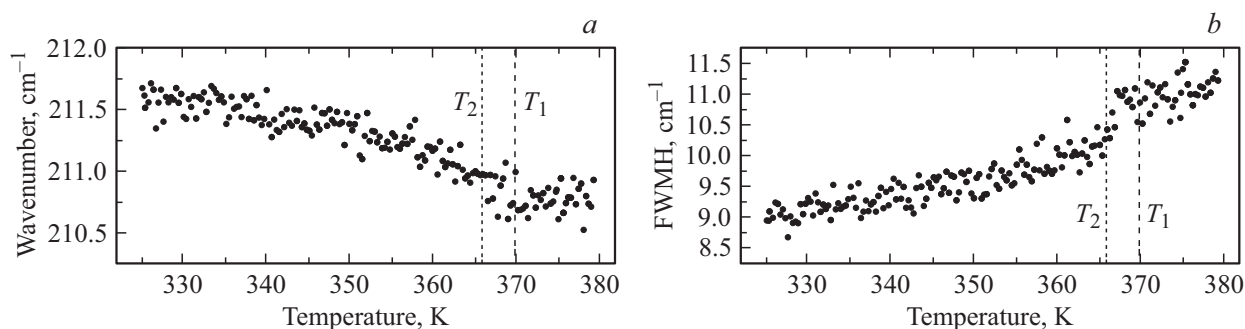
На рис. 4 показаны температурные зависимости положения и полуширины (FWHM) линии, соответствующей полно симметричному валентному колебанию октаэдра

LuF<sub>6</sub>. 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  $483\text{ cm}^{-1}$  при переходе из тетрагональной в моноклинную фазу (рис. 4, a), хотя ширина линии изменяется также монотонно (рис. 4, b). 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  $210.5\text{ cm}^{-1}$ , а вблизи этой линии появляются еще две — при  $186$  и  $237\text{ cm}^{-1}$  (рис. 1). Ширина линии  $211\text{ cm}^{-1}$  монотонно понижается с охлаждением. Температурная зависимость ширины



**Рис. 4.** Изменение параметров внутреннего полносимметричного колебания с температурой: *a* — положение, *b* — ширина линии (FWHM).



**Рис. 5.** Изменение параметров внутреннего деформационного  $F_{2g}$ -колебания с температурой: *a* — положение, *b* — 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 со структурой эльпасолита [12] первый переход связан с поворотами октаэдров  $\text{LuF}_6$  вокруг оси четвертого порядка, тогда как второй — с поворотами октаэдров и смещениями ионов рубидия. Ниже этого перехода становится возможным сильное взаимодействие восстанавливаемых 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., Crtes 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 Juberá Véronique // 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., Втыурин А.Н., Бело 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-Uspokhi. 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.