

## Температурная зависимость спектров ИК-поглощения сегнетоэластика $K_3Na(CrO_4)_2$

© Ю.Э. Китаев<sup>1</sup>, Т.И. Максимова<sup>1</sup>, К. Hermanowicz<sup>2</sup>, М. Mączka<sup>2</sup>, J. Hanuza<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Institute for Low Temperature and Structure Research PAS,  
Wroclaw, Poland

E-mail: t.maksimova@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 4 июля 2012 г.)

Впервые в кристаллах  $K_3Na(CrO_4)_2$  исследованы спектры ИК-поглощения в широком температурном интервале 300–4 К. Обнаружены существенные изменения с температурой в области высокочастотных внутренних колебаний  $\nu_3$  и  $\nu_1$  группы  $CrO_4$  ( $800–1000\text{ cm}^{-1}$ ), состоящие в появлении новых особенностей в ИК-спектре при температурах ниже  $T_{c1} \approx 230\text{ K}$  и  $T_{c2} \approx 150\text{ K}$ . Эти изменения отражают наличие нескольких фазовых переходов  $P\bar{3}m1 \rightarrow C2/m \rightarrow C2/c$  в исследованном сегнетоэластике. Полученные результаты находятся в согласии с полученными нами ранее результатами по комбинационному рассеянию света в монокристаллах  $K_3Na(CrO_4)_2$ .

Работа поддержана грантом ОФН РАН „Фундаментальная оптическая спектроскопия и ее приложения“.

### 1. Введение

Исследование сегнетоэластиков  $K_3Na(MeO_4)_2$  ( $Me = Cr, Mo, Se, S$ ), относящихся к структурному типу глазерита, проводилось в целом ряде работ [1–14]. В некоторых кристаллах этого семейства, например в кристалле  $K_3Na(SeO_4)_2$ , наблюдается серия структурных фазовых переходов.

В работе [2] нами были впервые исследованы поляризованные рамановские спектры кристаллов  $K_3Na(CrO_4)_2$  в широком температурном интервале 4–300 К. Выявленные существенные изменения интенсивности и формы линий рамановских спектров при  $T = 150\text{ K}$  и результаты проведенного теоретико-группового анализа позволили установить, что структурный фазовый переход из параэластической (высокотемпературной) в сегнетоэластическую (низкотемпературную) фазу в этом сегнетоэлектрике происходит в два этапа через промежуточную фазу:  $P\bar{3}m1 \rightarrow C2/m \rightarrow C2/c$ .

В настоящей работе мы исследуем спектры ИК-поглощения в кристаллах  $K_3Na(CrO_4)_2$  в том же температурном интервале для подтверждения вывода о существовании промежуточной фазы, сделанного нами в [2].

Исследование фазовых переходов методами рамановского рассеяния [3] и ИК-поглощения [4] ранее было выполнено для кристалла  $K_3Na(SeO_4)_2$ , также относящегося к семейству глазерита. При этом следует отметить, что только в кристаллах  $K_3Na(SeO_4)_2$  при фазовом переходе наблюдалась промежуточная фаза, причем данные о симметрии такой промежуточной фазы, приведенные в различных работах [3–6], являются противоречивыми.

Так, в работе [5] по данным комплексных исследований методами адиабатической калориметрии, ли-

нейного двулучепреломления, теплового расширения и дифференциальной сканирующей калориметрии было определено, что в кристалле  $K_3Na(SeO_4)_2$  происходит переход из высокосимметричной тригональной фазы  $P\bar{3}m1$  в низкосимметричную моноклинную фазу  $C2/c$  через промежуточную фазу  $B2/m$ . В появившихся затем работах по исследованию фазовых переходов с помощью рамановского рассеяния [3] и ИК-поглощения [4] было установлено наличие промежуточной фазы с другой точечной группой симметрии —  $\bar{3}$ . Согласующаяся с ней пространственная группа промежуточной фазы  $P\bar{3}c1$  в  $K_3Na(SeO_4)_2$  была затем предложена в работе [6] по данным ЯМР.

В настоящей работе впервые произведено исследование температурной зависимости спектров ИК-поглощения сегнетоэластика  $K_3Na(CrO_4)_2$  в широкой области температур от 300 до 4 К. Наиболее детально структура ИК-спектров исследовалась в области предполагаемых температур фазовых переходов. Для интерпретации ИК-спектров мы воспользовались результатами проведенного нами ранее теоретико-группового анализа фазовых переходов для  $K_3Na(CrO_4)_2$  [2], который позволил установить существование промежуточной фазы и определить ее симметрию.

### 2. Кристаллическая структура $K_3Na(CrO_4)_2$

Пространственные группы симметрии и распределение атомов по позициям симметрии (позициям Уайкофа) в высокосимметричной (высокотемпературной) и низкосимметричной (низкотемпературной) фазах кристаллов  $K_3Na(CrO_4)_2$  были определены в работе [1] метода-

ми рентгеновской дифракции. В [1] было установлено, что при  $T_c = 239$  К происходит фазовый переход из тригональной фазы, симметрия которой описывается пространственной группой  $P\bar{3}m1$ , в моноклинную фазу с симметрией  $C2/c$ .

### 3. Экспериментальное и теоретическое исследование фазовых переходов в $K_3Na(CrO_4)_2$

3.1. Детали эксперимента и температурная зависимость ИК-спектров в кристаллах  $K_3Na(CrO_4)_2$ . Эксперименты по ИК-поглощению проводились в кристаллах  $K_3Na(CrO_4)_2$ , полученных по технологии, подробно описанной в [2,7].

ИК-спектры были измерены на Biorad 575C FT-IR-спектрофотометре с использованием стандартного метода КВг дисков для области частот  $400-1200$   $cm^{-1}$ . Температурная зависимость измерялась с помощью гелиевого криостата Oxford CF1204. Спектральное разрешение составляло  $2$   $cm^{-1}$ .

Спектры ИК-поглощения кристалла  $K_3Na(CrO_4)_2$  в области частот  $800-1000$   $cm^{-1}$  обусловлены активными в ИК-спектрах нечетными ( $u$ ) внутренними колебаниями групп  $CrO_4$ , которые произошли из колебаний  $\nu_1$  и  $\nu_3$  в результате понижения симметрии этих тетраэдров в кристалле. Внутренние колебания  $CrO_4$ , обусловленные  $\nu_2$ - и  $\nu_4$ -модами, трансляционные и либрационные моды, а также колебания атомов Na и K лежат в более низкочастотной спектральной области.

Температурная зависимость высокочастотных спектров была исследована в широком температурном интервале  $4-300$  К (рис. 1). При комнатной температуре спектр состоит из трех перекрывающихся полос с частотами  $\sim 857, 889$  и  $943$   $cm^{-1}$ . Видно, что при понижении температуры структура спектров усложняется:

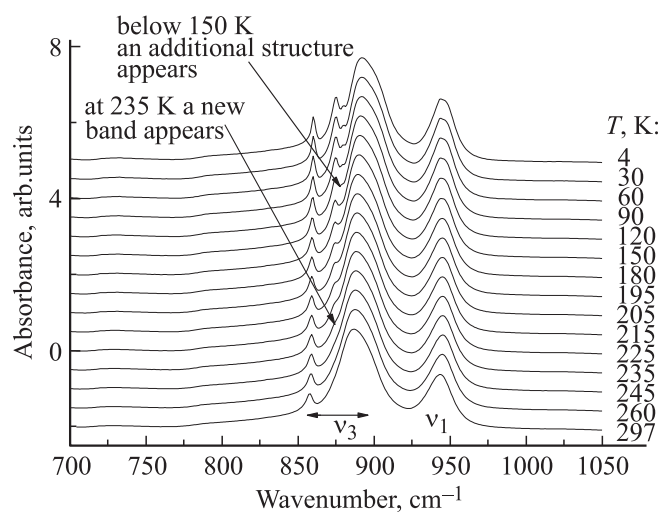


Рис. 1. Температурная зависимость спектров ИК-поглощения кристалла  $K_3Na(CrO_4)_2$  в диапазоне частот  $800-1000$   $cm^{-1}$ .

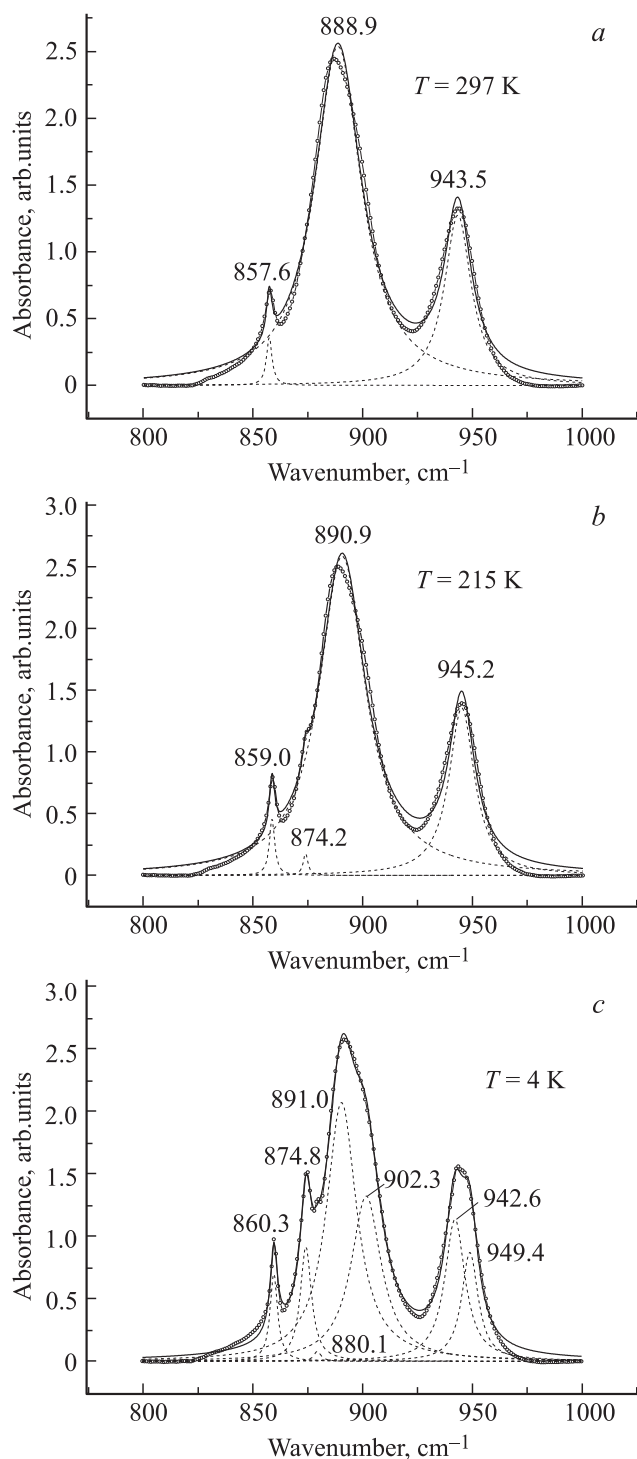


Рис. 2. Разложение ИК-спектра в высокосимметричной (параэластической) (a), промежуточной (b) и низкосимметричной (сегнетоэластической) (c) фазах на составляющие, описываемые лоренцианами. Точки — эксперимент, штриховые линии — составляющие спектра, сплошная линия — огибающая (сумма составляющих лоренцианов).

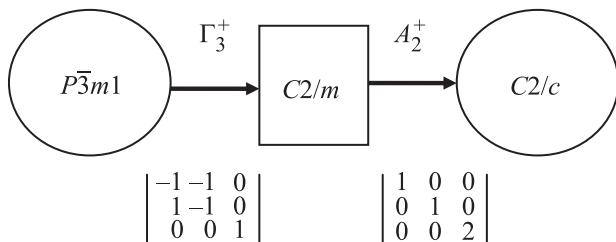
в спектре появляются две новые четко выраженные особенности: первая — плечо около  $875$   $cm^{-1}$  — возникает при температурах ниже  $235$  К, вторая — слабый

пик около  $880\text{ см}^{-1}$  — появляется при температурах ниже 150 К. Для более точного выделения положения отдельных линий в спектрах нами было выполнено разложение на составляющие с помощью метода лоренцианов при трех характерных температурах:  $T = 4$ , 215 и 297 К. В результате разложения видно, что при  $T = 297\text{ К}$  в спектре наблюдаются три линии (рис. 2, а), при  $T = 215\text{ К}$  — четыре линии (рис. 2, б), а при  $T = 4\text{ К}$  — семь линий (рис. 2, в).

3.2. Теоретико-групповой анализ фазовых переходов в  $\text{K}_3\text{Na}(\text{CrO}_4)_2$ . В работе [2] для интерпретации рамановских спектров нами был выполнен теоретико-групповой анализ фазовых переходов в  $\text{K}_3\text{Na}(\text{CrO}_4)_2$  с использованием программ Bilbao Crystallographic Server [15,16] SUBGROUPGRAPH и SYMMODES, которые позволили построить диаграмму всех возможных путей, связывающую высокосимметричную и низкосимметричную фазы через промежуточные фазы, а также определить симметрию первичных и вторичных мод, индуцирующих фазовые переходы между этими фазами.

С использованием структурных данных для низкосимметричной фазы [1] и программы PSEUDO [15] было установлено, что из двух возможных путей (и двух возможных промежуточных фаз) для перехода из тригональной  $P\bar{3}m1$  в моноклинную фазу  $C2/c$  реализуется путь  $P\bar{3}m1 \rightarrow C2/m \rightarrow C2/c$ , поскольку среди всех структур с минимальными супергруппами группы  $C2/c$  именно структура  $C2/m$  соответствует минимальным деформациям решетки.

Программа SYMMODES дает, что первый фазовый переход  $P\bar{3}m1 \rightarrow C2/m$  индуцируется  $\Gamma_3^+$ -фононом, а второй переход  $C2/m \rightarrow C2/c$  —  $A_2^+$  — фононом (рис. 3). Второй переход сопровождается удвоением примитивной ячейки в направлении оси  $c$  в соответствии с результатами рентгеновского структурного анализа [1]. В результате этого число атомов в элементарной ячейке удваивается, что сопровождается также изменением их позиционной симметрии.



**Рис. 3.** Реализующийся в сегнетоэластике  $\text{K}_3\text{Na}(\text{CrO}_4)_2$  фазовый переход из высокосимметричной тригональной фазы  $P\bar{3}m1$  в низкосимметричную моноклинную фазу  $C2/c$  через моноклинную промежуточную фазу  $C2/m$ . Указаны активные неприводимые представления, индуцирующие фазовые переходы, и матрицы преобразования системы координат.

Используя распределение атомов по позициям Уайкофа в высокосимметричной и низкосимметричной фазах из работы [1] и распределение в промежуточной фазе, определенное нами с помощью программы WYCKSPLIT в [2], мы определили механические представления (наборы оптических и акустических мод) для трех фаз  $P\bar{3}m1$ ,  $C2/m$  и  $C2/c$  и соответствующие правила отбора для колебаний, активных как в рамановских, так и в ИК-спектрах, используя программу SAM.

При этом наборы внутренних колебаний комплексов  $\text{CrO}_4$  в высокосимметричной, промежуточной и низкосимметричной фазах определяются соответственно выражениями

$$\Gamma_{\text{int}}^{\text{high}} = 3A_{1g} + 3E_g + 3A_{2u} + 3E_u, \quad (1)$$

$$\Gamma_{\text{int}}^{\text{inter}} = 6A_g + 3B_g + 6A_u + 3B_u, \quad (2)$$

$$\Gamma_{\text{int}}^{\text{low}} = 9A_g + 9B_g + 9A_u + 9B_u. \quad (3)$$

3.3. Обсуждение результатов. При интерпретации ИК-спектров кристалла  $\text{K}_3\text{Na}(\text{CrO}_4)_2$  можно установить, с какими колебаниями изолированного иона  $\text{CrO}_4$  с симметрией  $T_d$  связаны кристаллические моды. В высокотемпературной фазе кристалла  $\text{K}_3\text{Na}(\text{CrO}_4)_2$  симметрия тетраэдра  $\text{CrO}_4$  понижается до  $C_{3v}$ . В результате полносимметричное валентное колебание  $\nu_1(A_1)$  трансформируется в колебания  $A_{1g} + A_{2u}$ , трижды вырожденное антисимметричное валентное колебание  $\nu_3(F_2)$  расщепляется на четыре моды ( $A_{1g} + A_{2u} + E_g + E_u$ ), дважды вырожденное симметричное деформационное колебание  $\nu_2(E)$  трансформируется в колебания  $E_g + E_u$ , трижды вырожденное антисимметричное деформационное колебание  $\nu_4(F_2)$  расщепляется на четыре моды ( $A_{1g} + A_{2u} + E_g + E_u$ ). Выражение (1) представляет собой сумму всех этих колебаний.

При температуре первого фазового перехода  $P\bar{3}m1 \rightarrow C2/m$  ( $T_{c1} \approx 230\text{ К}$ ) изменяется точечная симметрия кристалла  $\bar{3}m \rightarrow 2/m$  и решетка из тригональной превращается в моноклинную, но число атомов в элементарной ячейке не меняется. При этом переходе изменяется точечная группа симметрии комплекса  $\text{CrO}_4$  и, как следствие,  $E_u$ -моды расщепляются на моды  $A_u + B_u$ , а  $A_{2u}$ -моды переходят в  $A_u$ -моды (см. выражение (2)).

При температуре второго фазового перехода  $C2/m \rightarrow C2/c$  ( $T_{c2} \approx 150\text{ К}$  в наших экспериментах) элементарная ячейка удваивается. При этом удваивается число комплексов  $\text{CrO}_4$ , а также изменяется позиционная симметрия атомов, составляющих эти молекулярные комплексы. Это приводит к удвоению числа собственных колебаний  $\text{CrO}_4$  (см. (3)), что проявляется в спектрах низкосимметричной фазы  $C2/c$  как удвоение числа линий по сравнению с промежуточной фазой.

Наборы ИК-активных внутренних колебаний комплекса  $\text{CrO}_4$ , их генезис и трансформация в высокосимметричной, промежуточной и низкосимметричной фазах представлены в таблице.

Симметрия ИК-активных внутренних колебаний тетраэдров  $CrO_4$  в кристалле  $K_3Na(CrO_4)_2$

| Свободный тетраэдр $CrO_4$ | Высокосимметричная фаза $P\bar{3}m1$ | Промежуточная фаза $C2/m$ | Низкосимметричная фаза $C2/c$ |
|----------------------------|--------------------------------------|---------------------------|-------------------------------|
| $\nu_1$                    | $A_{2u}$                             | $A_u$                     | $A_u + B_u$                   |
| $\nu_2$                    | $E_u$                                | $A_u + B_u$               | $2A_u + 2B_u$                 |
| $\nu_3$                    | $A_{2u}$<br>$E_u$                    | $A_u$<br>$A_u + B_u$      | $A_u + B_u$<br>$2A_u + 2B_u$  |
| $\nu_4$                    | $A_{2u}$<br>$E_u$                    | $A_u$<br>$A_u + B_u$      | $A_u + B_u$<br>$2A_u + 2B_u$  |

Итак, анализируя спектры ИК-поглощения внутренних колебаний  $CrO_4$  в высокочастотной  $800-1000\text{ cm}^{-1}$  области, мы делаем вывод, что в высокосимметричной (высокотемпературной) фазе линию  $857.6\text{ cm}^{-1}$  следует интерпретировать как  $A_{2u}$ -моду, порожденную  $\nu_1$ -колебанием, которая при  $T_{c1} \approx 230\text{ K}$  переходит в  $A_u$ -моду ( $859.0\text{ cm}^{-1}$ , рис. 2, *b*), а далее при температуре  $\sim 150\text{ K}$  она должна расщепляться на моды  $A_u + B_u$ . Но это расщепление, видимо, достаточно слабое и, как и в случае изоструктурного соединения  $K_3Na(SeO_4)_2$  [4], не наблюдалось.

Линии  $943.5$  и  $888.9\text{ cm}^{-1}$  можно интерпретировать соответственно как  $A_{2u}$ - и  $E_u$ -моды, порожденные колебанием  $\nu_3$ . При  $T = 235\text{ K}$  линия  $943.5\text{ cm}^{-1}$  ( $A_{2u}$ ) преобразуется в  $A_u$ -моду ( $945.2\text{ cm}^{-1}$ ), а линия  $888.9\text{ cm}^{-1}$  расщепляется на  $874.2$  и  $890.9\text{ cm}^{-1}$ , что соответствует трансформации  $E_u$ -моды в  $A_u + B_u$  при переходе из триклинной в моноклинную промежуточную фазу. Заметим, что такое расщепление отсутствовало бы, если бы симметрия промежуточной фазы была триклинной, как это имеет место в случае изоструктурного соединения  $K_3Na(SeO_4)_2$  [4].

Далее при  $T \approx 150\text{ K}$  происходит переход в низкосимметричную фазу с удвоением примитивной элементарной ячейки. При этом число всех линий удваивается. Линия  $945.2\text{ cm}^{-1}$  ( $A_u$ ) расщепляется на моды  $A_u + B_u$ . Это расщепление является слабым и заметно только при очень низкой температуре, близкой к  $4\text{ K}$  ( $942.6$  и  $949.4\text{ cm}^{-1}$ ). Моды  $A_u + B_u$ , порожденные  $E_u$ -колебанием, преобразуются в четыре линии ( $2A_u + 2B_u$ ) с частотами  $874.8$ ,  $880.1$ ,  $891.0$  и  $902.3\text{ cm}^{-1}$ .

Таким образом, общее число и симметрии наблюдавшихся в эксперименте мод соответствуют результатам теоретико-группового анализа (см. выражения (1)–(3) и таблицу).

#### 4. Заключение

Опираясь на результаты теоретико-группового анализа, проведенного в настоящей работе, а также на результаты работы [2] мы провели интерпретацию ИК-спектра,

установили симметрию колебаний и их трансформацию при температурных изменениях спектра. Удалось наблюдать появление новых особенностей в ИК-спектрах при температурах фазовых переходов  $T_{c1}$  и  $T_{c2}$ .

Таким образом, проведенные исследования спектров ИК-поглощения кристаллов  $K_3Na(CrO_4)_2$  подтверждают вывод о существовании промежуточной моноклинной фазы  $C2/m$  при фазовом переходе из высокотемпературной тригональной фазы  $P\bar{3}m1$  в низкотемпературную моноклинную фазу  $C2/c$ .

#### Список литературы

- [1] J. Fabry, T. Brezewski, G. Madariaga. Acta. Cryst. B **50**, 13 (1994).
- [2] Ю.Э. Китаев, Т.И. Максимова, К. Hermanowicz, M. Maczka, J. Hanuza. ФТТ **54**, 125 (2012).
- [3] M. Kaczmarek, B. Mróz. Phys. Rev. B **57**, 13 589 (1998).
- [4] M. Kaczmarek, A. Eichner, S. Mielsch, I. Olejniczak, B. Mróz. Vibrational Spectroscopy **23**, 77 (2000).
- [5] J. Díaz-Hernández, J.L. Mañes, M.J. Tello, A. López-Echarri, T. Brezewski, I. Ruiz-Larria. Phys. Rev. B **53**, 14 097 (1996).
- [6] A.R. Lim. J. Phys.: Cond. Matter **20**, 135 212 (2008).
- [7] T. Maksimova, V.S. Vikhnin, H.R. Asatryan, K. Hermanowicz, M. Maçzka, J. Hanuza. Phys. Status Solidi C **4**, 843 (2007).
- [8] V.S. Vikhnin, H.R. Asatryan, T.I. Maksimova, M. Maçzka, J. Hanuza. Ferroelectrics **359**, 28-3 (2007).
- [9] Г.Р. Асатрян, В.С. Вихнин, Т.И. Максимова, М. Маçzka, К. Hermanowicz, J. Hanuza. ФТТ **48**, 1035(2006).
- [10] В.С. Вихнин, Г.Р. Асатрян, Т.И. Максимова, J. Hanuza, M. Maçzka. ФТТ **50**, 1642 (2008).
- [11] A. Eichner, M. Kaczmarek, M. Wiesner, B. Mróz. Ferroelectrics **303**, 31 (2004).
- [12] B. Mróz, H. Kieft, M.J. Clouter, J.A. Tuszynski. Phys. Rev. B **43**, 641 (1991).
- [13] F. Bernardin III, W.S. Hammack. Phys. Rev. B **54**, 7026 (1996).
- [14] J. Fábry, V. Petříček, P. Vaněk, I. Císařová. Acta Cryst. B **53**, 596 (1997).
- [15] M.I. Aroyo, A. Kirov, C. Capillas, J.M. Perez-Mato, A. Wondratschek. Acta Cryst. A **62**, 115 (2006); www.cryst.ehu.es
- [16] M.I. Aroyo, J.M. Perez-Mato, C. Capillas, E. Kroumova, S. Ivantchev, G. Madariaga, A. Kirov, A. Wondratschek. Z. Kristallogr. **221**, 15(2006).