

УДК 538.913

А. С. Крылов, С. Н. Софронова, Е. М. Колесникова, С. В. Горяйнов, А. Г. Кочарова

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В ОКСИФТОРИДЕ $K_3WO_3F_3$ *

Проводилось исследование колебательных спектров оксифторида $K_3WO_3F_3$ методом комбинационного рассеяния света при различных температурах и в условиях высокого гидростатического давления, а также был выполнен неэмпирический расчет динамики решетки в рамках обобщенной модели Гордона–Кима. Исследования показали, что в криолите $K_3WO_3F_3$ в результате фазовых переходов при $T_1 = 452$ К и $T_2 = 414$ К сегнетоэлектрическая фаза реализуется за счет смещения атомов калия из положения равновесия, а не за счет упорядочения анионов в октаэдре $[WO_3F_3]^{3-}$.

Ключевые слова: динамика решетки, оксифториды, комбинационное рассеяние света.

Перовскитоподобные соединения – это соединения, в структурах которых содержится важнейшие черты перовскита: каркасы, слои или квадратные сетки из связанных вершинами октаэдров MX_6 . Это свойство сохраняется, например, в эльпасолитах, так называемых упорядоченных перовскитах, $A_2A'BX_6$, где октаэдры $A'X_6$ и BX_6 чередуются во всех трех измерениях, а также в криолитах A_3BX_6 , где катион А занимает две позиции с $Z_A = 12$ и $Z_A = 6$, а каркас построен из октаэдров $A'X_6$ и BX_6 [1].

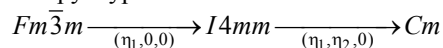
Оксифториды с общей формулой $A_2A'MO_xF_{6-x}$ ($A, A' = NH_4, Na, K, Rb, Cs; M = W, Mo, Ti, Nb, Ta; x = 1, 2, 3$ и зависит от валентности центрального атома М) являются перовскитоподобными кристаллами и принадлежат к типу криолита ($A = A'$) либо к типу эльпасолита ($A \neq A'$), для $x = 1, 3$. Все октаэдры O_xF_{6-x} , за исключением *trans*- MO_2F_4 (D_{4h}), не обладают центром симметрии. Интересен тот факт, что по данным рентгеноструктурных исследований, оксифториды с $x = 1, 3$ в высокотемпературной фазе обладают кубической симметрией с пространственной группой $Fm\bar{3}m$ (O_{5h}) ($Z = 4$) [2]. При охлаждении представители семейства оксифторидов испытывают один или несколько фазовых переходов с понижением симметрии сегнетоэлектрической или сегнетоэластической природы.

Объектом исследования настоящей работы является оксифторид $K_3WO_3F_3$, который принадлежит к вышеупомянутому классу кристаллов эльпасолитов-криолитов $A_2A'MO_xF_3$ ($A, A' = Na, K, Rb, Cs; M = W, Mo$).

Как известно из литературных источников [3–6], в криолите $K_3WO_3F_3$ реализуется два последовательных фазовых перехода при $T_1 = 452$ К и $T_2 = 414$ К сегнетоэлектрической и сегнетоэластической природы соответственно. Структура высокотемпературной фазы, как и у большинства представителей данного семейства, кубическая, с симметрией $Fm\bar{3}m$ [3], несмотря на низкую симметрию анионного октаэдра $[WO_3F_3]^{3-}$ (mer-состояние с ромбической симметрией C_{2v} , либо fac-состояние с тригональной симметрией C_{3v} , в зависимости от расположения атомов F/O в октаэдре). Кубическая симметрия кристалла

в высокотемпературной фазе макроскопически реализуется за счет разупорядочения атомов анионов F/O по всему кристаллу.

В работе [7] исследовались структурные изменения при фазовых переходах в кристалле криолита $K_3WO_3F_3$. Была установлена следующая последовательность структурных изменений:



Авторы работы [7] предположили, что фазовые переходы в криолите $K_3WO_3F_3$ реализуются за счет упорядочения атомов анионов в октаэдре. Поэтому на основании полученных данных о симметрии фаз, с использованием теоретико-группового анализа, была построена модель упорядочения атомов F/O [7]. Необходимо отметить, что в результате фазовых переходов наблюдаются заметные смещения атомов К из положения равновесия, причем сверхструктурных рефлексов обнаружено не было, т. е. нет увеличения объема элементарной ячейки [7]. В работе [6] были исследованы термодинамические свойства исследуемого в настоящей работе криолита. Было обнаружено, что фазовые переходы при $T = 452$ К и $T = 414$ К сопровождаются малым изменением энтропии ($\Delta S_1 = 0,52R$, $\Delta S_2 = 0,35R$). Согласно авторам данной работы, структурные искажения в криолите $K_3WO_3F_3$ связаны с малым смещением атомов.

Основной задачей данной работы является определение роли различных структурных элементов кристалла $K_3WO_3F_3$ в реализации фазовых переходов, имеющих место в данном соединении. Необходимо определить, за счет чего в кристалле в низкотемпературной фазе реализуется макроскопический дипольный момент: за счет упорядочения атомов F/O либо за счет смещения атомов из положений равновесия (такая ситуация наблюдается в классическом сегнетоэлектрике $BaTiO_3$ [8; 9]).

Исследование спектров КР. Спектры КР поликристаллического образца $K_3WO_3F_3$ были получены с помощью КР спектрометра Horiba Jobin Yvon T64000 и Фурье-раман спектрометра Bucker RFS100/S в спектральном диапазоне 20–1 200 cm^{-1} и 110–3 500 cm^{-1} , соответственно, в геометрии рассеяния назад.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 12-02-31205 мол_а, № 11-02-98002, № 12-02-00056), Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение № 8379.

Спектральное разрешение: $0,3 \text{ см}^{-1}$ и 1 см^{-1} . В качестве источника возбуждения использовалось излучение Ar^+ лазера с длиной волны $\lambda = 514,5 \text{ нм}$ и мощностью 20 мВт T64000; излучение Nd:YAG лазера с длиной волны $1,06 \text{ мкм}$ и мощностью 250 мВт для RFS100/S.

Эксперимент при высоком гидростатическом давлении (до $8,5 \text{ ГПа}$) был проведен при комнатной температуре в ячейке высокого давления с алмазными наковальнями [10]; диаметр отсека для образца равен $0,25 \text{ мм}$, толщина – $0,1 \text{ мм}$. Давление измерялось с точностью до $0,05 \text{ ГПа}$ по смещению линий люминесценции рубидия. Неориентированный микрокристалл рубидия был помещен в ячейку рядом с образцом $\text{K}_3\text{WO}_3\text{F}_3$ размером $70 \dots 80 \text{ мкм}$. Высокообезвоженная смесь этанол/метанол спиртов была использована как давление и как передаточная среда. Спектры КР были получены в геометрии рассеяния назад на спектрометре Horiba Jobin Yvon T64000 под микроскопом (рис. 1).

Количественная информация о параметрах спектральных линий была получена с помощью разложения экспериментальных спектров по контурам с использованием контура Фойгхта и дисперсионных контуров для индивидуальных линий.

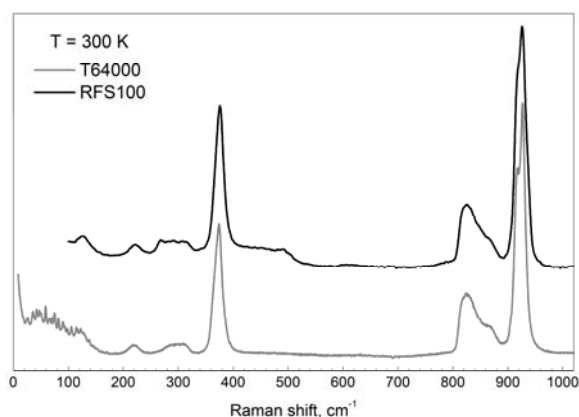


Рис. 1. Спектр КР оксифторида $\text{K}_3\text{WO}_3\text{F}_3$ при температуре $T = 300 \text{ K}$

В диапазоне $750\text{--}1\ 000 \text{ см}^{-1}$ (III) спектр содержит валентные колебания W–O октаэдра $[\text{WO}_3\text{F}_3]^{3-}$. Для того чтобы проинтерпретировать данные результаты, мы использовали результаты квантово-химического анализа для двух возможных конфигураций октаэдра $[\text{WO}_3\text{F}_3]^{3-}$ с симметрией C_{3v} (fac-) и C_{2v} (mer-) [11].

Линии КР спектра, которые наблюдаются ниже 500 см^{-1} (I и II), связаны с валентными колебаниями W–F, и с деформационными колебаниями ионов WO_3 . Экспериментальные частоты колебаний хорошо согласуются с расчетными данными [11] для fac-конфигурации (C_{3v}). В спектре присутствуют все предсказанные интенсивные линии, расчетный спектр отличается от экспериментального только небольшим сдвигом каждой линии в низкочастотную область в среднем на 40 см^{-1} . Поэтому можно сделать вывод,

что октаэдр $[\text{WO}_3\text{F}_3]^{3-}$ в кристалле преимущественно находится в fac-конфигурации.

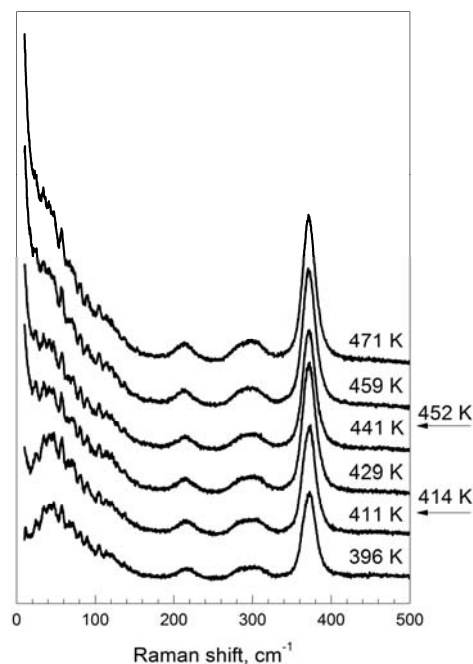


Рис. 2. Температурная трансформация низкочастотной части спектра КР

К сожалению, нам не удалось зарегистрировать низкочастотную часть спектра, так как регион ниже 100 см^{-1} не доступен для КР-Фурье спектрометра RFS100/S, а в случае КР спектрометра T64000, данная область спектра содержит ротационные колебания воздуха, которые налагаются на спектр образца. Несмотря на это (рис. 2) отчетливо видно, что при $T > 414 \text{ K}$ в спектре КР криолита $\text{K}_3\text{WO}_3\text{F}_3$ наблюдается центральный пик, который характерен как для фазовых переходов типа порядок-беспорядок, так и для фазовых переходов типа смещения [12]. Характер спектральных изменений, происходящих при обоих фазовых переходах, указывает на то, что оба обнаруженных фазовых перехода являются переходами второго рода, что согласуется с работой [6].

Частота наиболее интенсивной линии (921 см^{-1}) в экспериментальном спектре КР при комнатной температуре практически совпадает с расчетной частотой (915 см^{-1}) полносимметричного колебания связи W–O для fac-конфигурации октаэдра $[\text{WO}_3\text{F}_3]^{3-}$ (рис. 3). Едва заметное расщепление линий происходит после фазового перехода $T_1 = 452 \text{ K}$. Данное колебание в кубической фазе не вырождено, следовательно, в результате первого фазового перехода в кристалле появляется два различных типа связи W–O. Это явление можно проинтерпретировать по-разному: либо увеличился объем элементарной ячейки, по крайней мере в два раза, либо имеет место искажение F/O октаэдра. Но так как по данным рентгеноструктурных исследований, увеличения объема элементарной ячейки не происходит, мы придерживаемся гипотезы об искажении анионного октаэдра. При фазовом

переходе $T_2 = 414$ К наблюдаются более сильные изменения в спектре. При дальнейшем охлаждении образца в спектре, полученном с помощью RFS100/S, появляется новая линия на 935 см^{-1} , хотя в спектре, полученном на T64000, данной линии обнаружено не было (рис. 4).

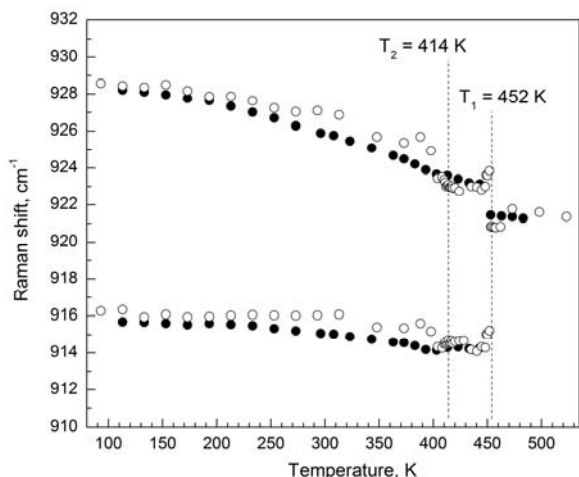


Рис. 3. Температурная трансформация спектра КР в диапазоне колебаний связи W–O

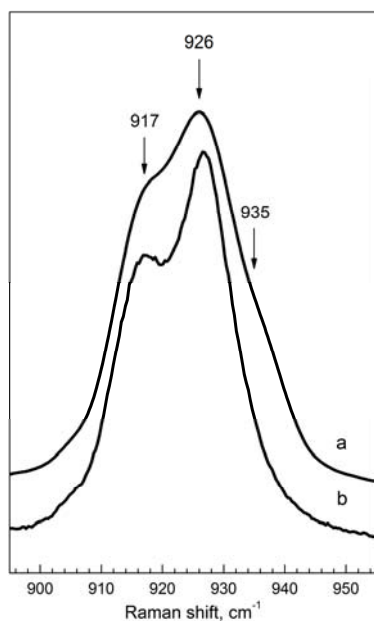


Рис. 4. Спектр КР при $T = 300$ К: a – RFS100/S; b – T64000

Дальнейшие исследования, вплоть до температуры 100 К, не выявили никаких аномалий в спектре.

В упорядоченных эльпасолитах при гелиевых температурах ширины линий полносимметричных колебаний анионного октаэдра стремятся к величинам $\sim 1...3\text{ см}^{-1}$ [13–15]. Полносимметричное колебание 921 см^{-1} существует во всех фазах исследуемого кристалла, поэтому исследование поведения ширины линии данного колебания с температурой может

служить параметром, связанным со степенью упорядочения октаэдров $[\text{WO}_3\text{F}_3]^{3-}$. Поскольку при гелиевых температурах ширина линии колебания W–O, равная $\approx 6\text{ см}^{-1}$, в кристалле $\text{K}_3\text{WO}_3\text{F}_3$ в несколько раз превосходит ширину линий полностью упорядоченных эльпасолитов, то полного упорядочения октаэдра не происходит (рис. 5).

Путем линейной экстраполяции было найдено давление 3,2 ГПа, при котором происходит фазовый переход в новую фазу высокого давления. При более высоких давлениях также были найдены некоторые аномалии (рис. 6), но мы не располагаем достаточным количеством экспериментальных точек для того, чтобы обозначить в точности вторую критическую точку; возможно, она должна быть в диапазоне от 6 до 8 ГПа. Необходимо отметить, что наблюдается значительное уширение высокочастотной линии. Эта величина составляет примерно 10 см^{-1} . При декомпрессии кристалл переходит в исходное состояние через ту же последовательность фазовых переходов. Все изменения КР спектра, которые мы наблюдали до 8,5 ГПа, обратимы и могут быть воспроизведены на различных образцах одной и той же кристаллизации в пределах экспериментальной ошибки ($\approx 0\text{--}05$ ГПа). Расчет динамики решетки в рамках обобщенного метода Гордона–Кима. Ранее [16] был проведен расчет динамики решетки в рамках обобщенного метода Гордона–Кима [17] полностью упорядоченного криолита $\text{K}_3\text{WO}_3\text{F}_3$ в fac- и teg- конфигурациях. Расчет показал, что состояние с fac-ориентацией октаэдра более выгодно, чем teg-ориентацией.

Расчет динамики решетки в рамках обобщенного метода Гордона–Кима [17], представленный в данной работе, был проведен на минимальных параметрах решетки и атомных смещений, полученных из условия минимума полной энергии в работе [16] (табл. 1).

Таблица 1
Расчетные структурные параметры оксифторида $\text{K}_3\text{WO}_3\text{F}_3$ в кубической фазе

Параметр решетки, Å	$Fm\bar{3}m$
	$a_0 = 8,76024$
Координаты атомов, [a, b, c]	W [0; 0; 0]
	K_1 [0.5; 0.5; 0.5]
	K_2 [0.25; 0.25; 0.25]
	O/F [0.292; 0; 0]
	O/F [0; 0.292; 0]
	O/F [0; 0; 0.292]
	O/F [0.708; 0; 0]
	O/F [0; 0.708; 0]
	O/F [0; 0; 0.708]

Вследствие разупорядочения каждый октаэдр в элементарной ячейке может находиться в 20 равновероятных состояниях (8 состояний с тригональной симметрией C_{3v} , и 12 состояний с ромбической C_{2v}). Авторами работ [18] экспериментально было показано, что анионный октаэдр $[\text{WO}_3\text{F}_3]^{3-}$ преимущественно обладает тригональной симметрией (fac-состояние). На основании этого в расчете, для удобства, будут учитываться только fac-состояния.

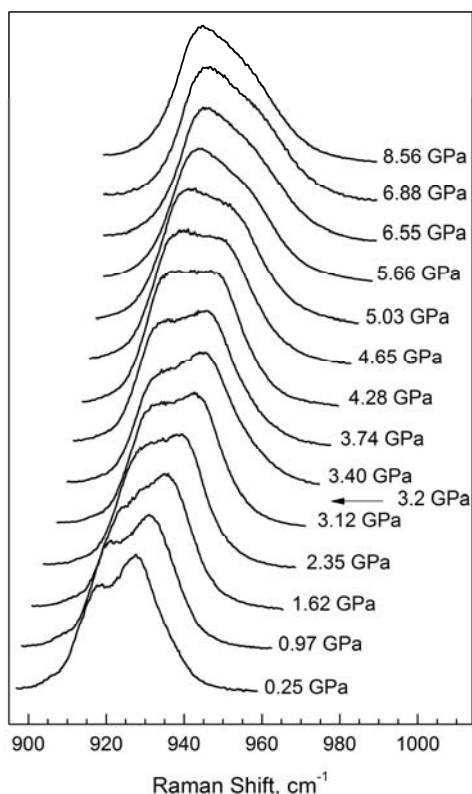


Рис. 5. Трансформация спектра в диапазоне колебаний связи W–O в условиях высокого гидростатического давления ($T = 300$ К)

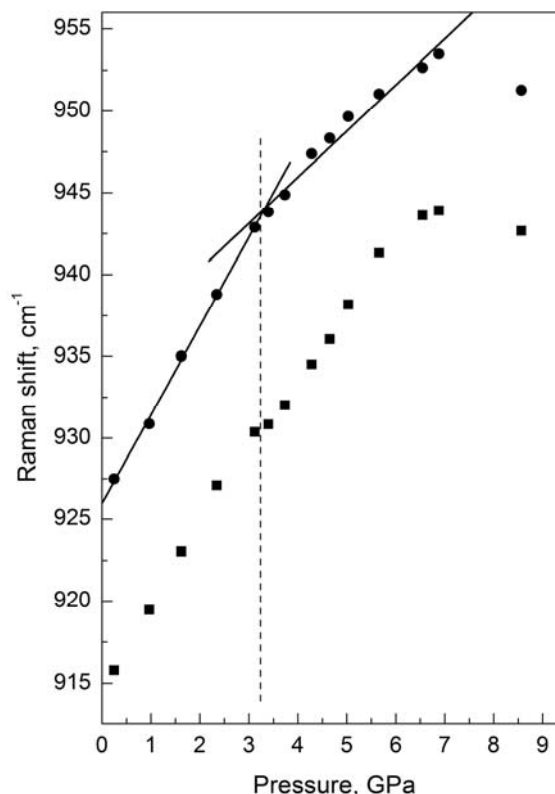


Рис. 6. Зависимость положений центров линий от давления в диапазоне колебаний связи W–O ($T = 300$ К)

Таблица 2
Нестабильные моды спектра колебаний атомов криолита $K_3WO_3F_3$ кубической и искаженной фаз

№ моды	$Fm\bar{3}m$ ($Z = 4$)	Искаженная фаза ($Z = 4$)
ω_1	85i(2)	68i(2)
ω_2	84i(2)	68i(2)
ω_3	84i(2)	68i(2)
ω_4	69i(2)	51i(2)
ω_5	24i(2)	22i(2)
ω_6	23i(2)	21i(2)
ω_7	23i(2)	21i(2)

Как уже было сказано, в высокотемпературной кубической фазе атомы анионов F/O разупорядочены по кристаллу. Чтобы смоделировать аналогичную ситуацию в теории, была выбрана кубическая элементарная ячейка типа эльпасолита-криолита, содержащая четыре формульные единицы ($Z = 4$).

Чтобы смоделировать «усреднение» в кубической фазе $Fm\bar{3}m$, мы вычисляли динамические матрицы (собственные значения которых и являются частотами колебаний) 4096 структур, в которых перебирались все возможные ориентации октаэдра в fac- состоянии (4 октаэдра в элементарной ячейке, и каждый может находиться в 8 равновероятных ориентациях). Затем мы усредняли динамические матрицы и определяли частоты колебания (табл. 2).

Спектр частот колебаний атомов содержит нестабильные «мягкие» моды колебаний. Согласно работе [7], фазовые переходы, реализующиеся в оксифториде $K_3WO_3F_3$, происходят без увеличения объема элементарной ячейки. В рассчитанном спектре кубической фазы такой ситуации соответствует «мягкая» мода ω_4 . Собственный вектор данной «мягкой» моды хорошо согласуется с экспериментальными атомными смещениями, полученными в [7]. Затем мы сместили атомы по собственному вектору полученной «мягкой» моды и выполнили расчет динамики решетки. Результаты данного расчета представлены в табл. 2.

Согласно полученным данным видим, что после смещения атомов по собственному вектору «мягкой» моды кристалл остался нестабильным, несмотря на небольшое «ужесточение», что может свидетельствовать о существовании других фазовых переходов, связанных как с центром зоны Бриллюэна, так и с граничными точками.

Исследования показали, что в криолите $K_3WO_3F_3$ в результате фазовых переходов при $T_1 = 452$ К и $T_2 = 414$ К упорядочения атомов F/O в анионных октаэдрах $[WO_3F_3]^{3-}$ не происходит. Данный вывод авторы сделали на основании результатов, полученных из КР спектров, и результатов неэмпирического расчета динамики решетки, проведенного в настоящей работе. Наиболее вероятен тот факт, что сегнетоэлектрическая фаза в криолите $K_3WO_3F_3$ реализуется за счет смещения атомов калия из положения равно-

веса. При температуре фазового перехода $T_2 = 414$ K в спектрах КР исследуемого соединения был обнаружен центральный пик. Характер спектральных изменений свидетельствует о том, что данный фазовый переход является фазовым переходом второго рода.

Библиографические ссылки

1. Aleksandrov K. S., Beznosikov B. V. Hierarchies of perovskite-like crystals // *Physics of the Solid State*. 1997. Vol. 39. P. 695–715.
2. Phase transitions in elpasolites (ordered perovskites) / I. N. Flerov, M. V. Gorev, K. S. Aleksandrov et al. // *Materials science and engineering*. 1998. Vol. 24. P. 81–151.
3. Dehnicke Von K., Pausewang G., Rüdorff W. Die IR-Spektren der Oxofluorokomplexe $TiOF_5^{3-}$, VOF_5^{3-} , $NbO_2F_4^{3-}$, $MoO_3F_3^{3-}$ und $WO_3F_3^{3-}$ // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 1969. Vol. 366. № 1–2. P. 64–72.
4. Study of phase transitions in $A_3MO_3F_3$ compounds (A = K, Rb, Cs; M = Mo, W) / G. Péraudeau, J. Ravez, P. Haggemuller, H. Arend // *Solid State Comm.* 1978. Vol. 27. P. 591–593.
5. Raman scattering in ferroelectric materials with composition $A_2BMO_3F_3$ (A, B = K, Rb, Cs for $r_{A+} \geq r_{B+}$ and M = Mo, W) / M. Couzi, V. Rodriguez, J. P. Chaminade et al. // *Ferroelectrics*. 1988. Vol. 80. P. 109–112.
6. Effect of cationic substitution on ferroelectric and ferroelastic phase transitions in oxyfluorides $A_2A'WO_3F_3$ (A, A': K, NH_4 , Cs) / V. D. Fokina, I. N. Flerov, M. V. Gorev et al. // *Ferroelectrics*. 2007. Vol. 347. P. 60–64.
7. Структурные изменения при фазовых переходах в оксифториде $K_3WO_3F_3$ / М. С. Молокеев, С. В. Миссюль, В. Д. Фокина и др. // *ФТТ*. 2011. Т. 53. № 4. С. 778–783.
8. Струков Б. А., Леванюк А. П. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. М.: Наука, 1983.
9. Фазовые переходы в кристаллах галоидных соединений ABX_3 / Александров К. С., Анистратов А. Т., Безносиков Б. В., Федосеева Н. В. Новосибирск: Наука, 1981.
10. Goryainov S. V., Belitsky I. A. Raman spectroscopy of water tracer diffusion in zeolite single-crystals // *Phys. Chem. Minerals*. 1995. Vol. 22. P. 443.
11. Dynamic disorder in ammonium oxofluorungstates $(NH_4)_2WO_2F_4$ and $(NH_4)_3WO_3F_3$ / E. I. Voit, A. V. Voit, A. A. Mashkovskii et al. // *Journal of structural chemistry*. 2006. Vol. 47. № 4. P. 642–650.
12. Малиновский В. К., Пугачев А. М., Суровцев Н. В. Центральный пик в кристалле титаната стронция в окрестности фазового перехода из тетрагональной в кубическую фазу // *ФТТ*. 2012. Т. 54. С. 871–873.
13. Baldinozzi G., Sciau Ph., Bulou A. Analysis of the phase transition sequence of the elpasolite (ordered perovskite) Pb_2MgTeO_6 // *J. Phys.: Condens. Matter*. 1997. Vol. 9. P. 10531–10544.
14. Lattice dynamics and Raman scattering spectrum of elpasolite Rb_2KScF_6 : Comparative analysis / S. N. Krylova, A. N. Vtyurin, A. Bulou et al. // *Physics of the Solid State*. 2004. Vol. 46. P. 1311–1319.
15. Raman spectra and phase transitions in Rb_2KInF_6 elpasolite / A. S. Krylov, S. N. Krylova, A. N. Vtyurin et al. // *Crystallography Reports*. 2011. Vol. 56. P. 18–23.
16. Sofronova S. N., Kolesnikova E. M. Nonempirical calculations of $K_3WO_3F_3$ cryolite lattice dynamics // *Ferroelectrics*. 2011. Vol. 416. P. 85–89.
17. Lattice dynamics calculation of the ionic crystals with ion dipole and quadrupole deformations: perovskite structure oxides / N. G. Zamkova, V. I. Zinenko, O. V. Ivanov et al. // *Ferroelectrics*. 2003. Vol. 283. P. 49–60.
18. A Raman scattering study of the phase transition in the $(NH_4)_3WO_3F_3$ oxyfluoride / A. S. Krylov, Yu. V. Gerasimova, A. N. Vtyurin et al. // *Physics of the Solid State*. 2006. Vol. 48. P. 1356–1362.

A. S. Krylov, S. N. Sofronova, E. M. Kolesnikova, S. V. Goryaynov, A. G. Kocharova

INVESTIGATION OF STRUCTURE PHASE TRANSITIONS IN OXYFLUORIDE $K_3WO_3F_3$

The article presents investigation of vibrational spectra of oxyfluoride $K_3WO_3F_3$ by Raman technique at different temperatures and under high hydrostatic pressure; the nonempirical lattice dynamics calculation was carried out in framework of generalized Gordon–Kim model. It was shown, that ferroelectric phase in cryolite $K_3WO_3F_3$ is realized due to displacements of potassium atoms from equilibrium state, as a result of phase transitions at $T_1 = 452$ K and $T_2 = 414$ K, but is not due to ordering of anions atoms in octahedron $[WO_3F_3]^{3-}$.

Keywords: lattice dynamics, oxyfluorides, Raman scattering.

© Крылов А. С., Софронова С. Н., Колесникова Е. М., Горяинов С. В., Кочарова А. Г., 2012