

УДК 538.913

А. С. Крылов, С. Н. Софронова, Е. М. Колесникова, Л. И. Исаенко

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ РЕШЕТКИ ОКСИФТОРИДА $Rb_2KMoO_3F_3$ *

Получены полные спектры КР оксифторида $Rb_2KMoO_3F_3$ в температурном диапазоне 7–260 К. При температуре $T \approx 185$ К был обнаружен структурный фазовый переход, рассчитана динамика решетки «разупорядоченного» кристалла $Rb_2KMoO_3F_3$, в спектре которого присутствуют «мягкие» моды колебаний.

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

Эльпасолит $Rb_2KMoO_3F_3$ принадлежит к большому классу кристаллов эльпасолитов-криолитов с общей формулой $A_2BMO_3F_3$ ($A, B = NH_4, Na, K, Rb, Cs$; $M = Mo, W$). В зависимости от отношения ионных радиусов R_A и R_B , а также от атома M , высокотемпературная кубическая фаза $Fm\bar{3}m$ данных соединений может оставаться стабильной вплоть до температуры жидкого гелия [1–6] или искажаться в результате одного [1–5; 7] или двух фазовых переходов [1–6; 8–10]. Например, несмотря на близкие значения ионных радиусов атомов $R_{Mo} = 0,073$ нм) и W ($R_W = 0,074$ нм), эльпасолит $Rb_2KMoO_3F_3$ испытывает фазовый переход [11], а эльпасолит $Rb_2KW_3O_3F_3$ не испытывает никаких фазовых превращений и остается кубическим вплоть до температуры жидкого гелия [12]. Необходимо отметить, что высокотемпературная кубическая фаза в данных соединениях реализуется благодаря разупорядочению атомов F/O по кристаллу. В зависимости от расположения атомов анионов F/O, локальная симметрия анионного октаэдра $[MO_3F_3]^{3-}$ может быть либо *mer*- (симметрия C_{2v}), либо *fac*- (симметрия C_{3v}) конфигурации. Авторами работы [13] было показано, что анионный октаэдр находится в *fac*- конфигурации.

Недавно выяснилось [11], что оксифторид $Rb_2KMoO_3F_3$ испытывает структурный фазовый переход типа порядок-беспорядок при $T = 195$ К, далекий от трикритической точки в режиме нагрева образца. Однако структуру низкотемпературной фазы решить не удалось ввиду двойничества образцов ниже температуры фазового перехода.

Целью настоящей работы является представление результатов экспериментальных и теоретических исследований динамики решетки эльпасолита $Rb_2KMoO_3F_3$ с помощью метода комбинационного рассеяния света и в рамках обобщенной модели Гордона–Кима для того, чтобы попытаться описать механизм фазового перехода в данном кристалле.

Исследование спектров КР оксифторида $Rb_2KMoO_3F_3$. Спектры КР неориентированного кристалла оксифторида $Rb_2KMoO_3F_3$ были получены с помощью КР-спектрометра Horiba Jobin Yvon T64000.

В эксперименте был использован образец $1,5 \times 1,5 \times 1,5$ мм № 7, описанный в работе [11]. В качестве источника возбуждения применялось излучение Ag^+ лазера с длиной волны $\lambda = 514,5$ нм. Мощность на образце составляла 7 мВт.

Для того чтобы извлечь количественную информацию о спектральных параметрах из экспериментальных данных, спектры были разложены на отдельные линии. В диапазоне низких частот (< 150 cm^{-1}) в качестве модельной формы линии была использована модель затухающего гармонического осциллятора [14]. Выше 150 cm^{-1} был использован контур Лоренца [15] (рис. 1).

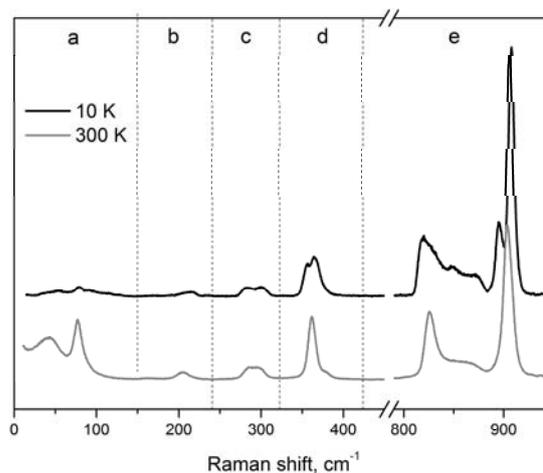


Рис. 1. Спектр КР оксифторида $Rb_2KMoO_3F_3$ при комнатной температуре ($T = 300$ К) и при $T = 10$ К:

a – диапазон решеточных колебаний; *b* – диапазон колебаний O–Mo–F; *c* – диапазон колебаний O–Mo–O; *d* – диапазон валентных колебаний Mo–F; *e* – диапазон валентных колебаний Mo–O [1])

Ранее [16] высокочастотная часть спектра, содержащая полностью симметричные колебания связи Mo–O анионного октаэдра, была получена с низким разрешением (2 cm^{-1}), и аппроксимирована только одним контуром Лоренца.

*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.

В данной работе эта часть спектра была прописана с лучшим разрешением ($0,7 \text{ cm}^{-1}$), и анализ данной области спектра показал, что в этом диапазоне, в кубической высокотемпературной фазе присутствует две линии (рис. 2), хотя это колебание в кубической фазе не вырождено.

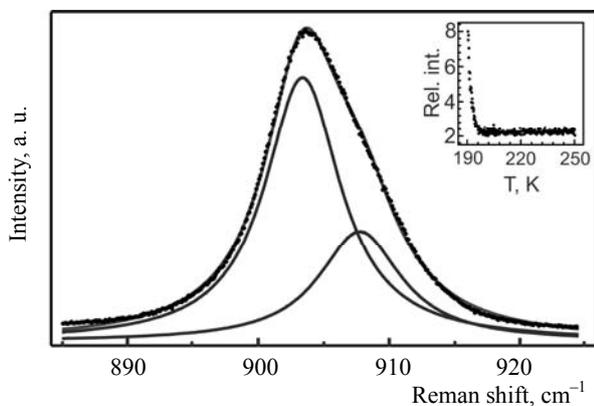


Рис. 2. Часть спектра, содержащая полностью симметричное колебание Mo–O, разложенная на два контура Лоренца (на вставке – температурная зависимость относительной интенсивности данных линий)

При температуре $T \approx 185 \text{ K}$ происходит фазовый переход кристалла $\text{Rb}_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$ (рис. 3). Исходя из существенных изменений спектральных параметров, данный фазовый переход является переходом первого рода. Основные изменения происходят в области полностью симметричных колебаний Mo–O и Mo–F, а также в области решеточных колебаний, где число линий удваивается, указывая на увеличение объема элементарной ячейки, как минимум, в два раза.

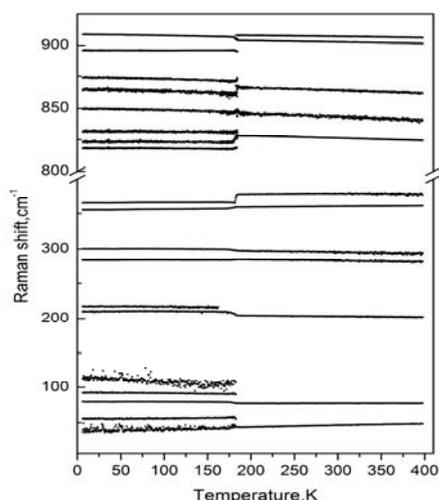


Рис. 3. Температурная трансформация спектра КР оксифторида $\text{Rb}_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$

Хорошо виден резкий скачок в поведении частот в окрестности фазового перехода (рис. 4). Причем частота колебания Mo–O увеличивается ниже темпе-

ратуры фазового перехода (рис. 4, а), а частота колебания Mo–F, наоборот, уменьшается (рис. 4, б). Данные зависимости были аппроксимированы с учетом трех- и четырех-фононного взаимодействий, которые возникают вследствие ангармонизма решетки в отсутствие фазовых превращений [17]. Согласно [18], сдвиг частоты $\Delta\omega$ полностью симметричного высокочастотного колебания (разница экспериментальных и теоретических значений) пропорциональна квадрату параметра порядка. Полученная зависимость (рис. 4, в) демонстрирует типичное поведение параметра порядка при фазовом переходе первого рода, далеком от трикритической точки.

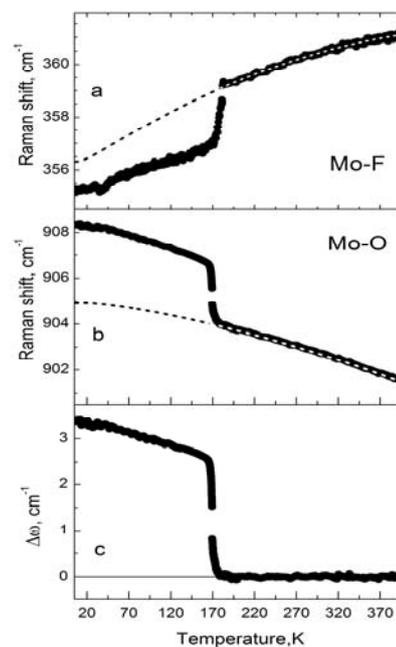


Рис. 4. Температурные зависимости частот полностью симметричных колебаний Mo–F и Mo–O: а, б – теоретические аппроксимации; в – разница между экспериментальной частотой колебания Mo–O и теоретической

Ширины полностью симметричных колебаний Mo–O и Mo–F также испытывают аномалии в окрестности фазового перехода (рис. 5). Полученные температурные зависимости ширины линий не характерны для твердого тела. Наблюдается ярко выраженное аномальное λ -образное поведение ширины линии полностью симметричного колебания Mo–O и, в меньшей степени, полностью симметричного колебания Mo–F. Такие аномальные зависимости указывают на то, что обнаруженный фазовый переход является фазовым переходом типа порядок-беспорядок, и отражают критические флуктуации параметра порядка в окрестности точки фазового перехода [19].

В упорядоченных эльпасолитах при гелиевых температурах ширины полностью симметричных колебаний анионного октаэдра стремятся к значениям $\sim 1\text{--}3 \text{ cm}^{-1}$ [20–22]. Полностью симметричное колебание 908 cm^{-1} в данном случае является параметром, связанным со степенью упорядочения октаэдра $[\text{MoO}_3\text{F}_3]^{3-}$.

Собственные вектора «мягких» мод колебаний ($Z = 4$)

Атом	Координаты ($a; b; c$)	«Мягкие» моды и соответствующие собственные векторы							
		141i(2)	141i(2)	139i(2)	98i(2)	60i(2)	59i(2)	44i(2)	33i(2)
Rb	(0,25; 0,25; 0,25)	(x;-y;0)	(-x;-y;0)	(0;0;z)	(x;0;0)	(0;0;z)	(x;0;0)	(-x;0;0)	(0;0;0)
Rb	(0,25; 0,25; 0,75)	(x;-y;0)	(-x;-y;0)	(0;0;-z)	(x;0;0)	(0;0;-z)	(x;0;0)	(x;0;0)	(0;0;0)
Rb	(0,25; 0,75; 0,25)	(-x;y;0)	(x;y;0)	(0;0;z)	(x;0;0)	(0;0;-z)	(-x;0;0)	(-x;0;0)	(0;0;0)
Rb	(0,25; 0,75; 0,75)	(-x;y;0)	(x;y;0)	(0;0;-z)	(x;0;0)	(0;0;z)	(-x;0;0)	(x;0;0)	(0;0;0)
Rb	(0,75; 0,25; 0,25)	(-x;y;0)	(x;y;0)	(0;0;z)	(x;0;0)	(0;0;-z)	(-x;0;0)	(x;0;0)	(0;0;0)
Rb	(0,75; 0,25; 0,75)	(-x;y;0)	(x;y;0)	(0;0;-z)	(x;0;0)	(0;0;z)	(-x;0;0)	(-x;0;0)	(0;0;0)
Rb	(0,75; 0,75; 0,25)	(x;-y;0)	(-x;-y;0)	(0;0;z)	(x;0;0)	(0;0;-z)	(x;0;0)	(x;0;0)	(0;0;0)
Rb	(0,75; 0,75; 0,75)	(x;-y;0)	(-x;-y;0)	(0;0;-z)	(x;0;0)	(0;0;z)	(x;0;0)	(-x;0;0)	(0;0;0)
K	(0,5; 0,5; 0,5)	(-x;y;-z)	(-x;-y;z)	(0;0;z)	(x;0;0)	(0;y;0)	(0;y;0)	(0;0;z)	(-x;0;0)
K	(0; 0; 0,5)	(-x;y;z)	(-x;-y;-z)	(0;0;-z)	(x;0;0)	(0;-y;0)	(0;y;0)	(0;0;-z)	(x;0;0)
K	(0; 0,5; 0)	(x;-y;z)	(x;y;-z)	(0;0;z)	(x;0;0)	(0;-y;0)	(0;-y;0)	(0;0;z)	(x;0;0)
K	(0,5; 0; 0)	(x;-y;-z)	(x;y;z)	(0;0;-z)	(x;0;0)	(0;y;0)	(0;-y;0)	(0;0;-z)	(-x;0;0)
Mo	(0; 0; 0)	(-x;y;-z)	(-x;-y;z)	(x;0;0)	(x;0;0)	(0;y;0)	(0;y;0)	(0;0;-z)	(x;0;0)
Mo	(0,5; 0,5; 0)	(-x;y;z)	(-x;-y;-z)	(-x;0;0)	(x;0;0)	(0;-y;0)	(0;y;0)	(0;0;-z)	(-x;0;0)
Mo	(0,5; 0; 0,5)	(x;-y;z)	(x;y;-z)	(x;0;0)	(x;0;0)	(0;-y;0)	(0;-y;0)	(0;0;-z)	(-x;0;0)
Mo	(0; 0,5; 0,5)	(x;-y;-z)	(x;y;z)	(-x;0;0)	(x;0;0)	(0;y;0)	(0;-y;0)	(0;0;z)	(x;0;0)
O/F	(0,208; 0; 0)	(x;-y;z)	(x;y;-z)	(-x;0;0)	(x;0;0)	(0;y;0)	(0;y;0)	(0;0;-z)	(-x;0;0)
O/F	(0; 0,208; 0)	(x;-y;z)	(x;y;-z)	(-x;0;0)	(x;0;0)	(0;-y;0)	(0;-y;0)	(0;0;-z)	(x;0;0)
O/F	(0; 0; 0,208)	(x;-y;z)	(x;y;-z)	(-x;0;0)	(x;0;0)	(0;y;0)	(0;y;0)	(0;0;z)	(x;0;0)
O/F	(0,708; 0,5; 0)	(x;-y;-z)	(x;y;z)	(x;0;0)	(x;0;0)	(0;-y;0)	(0;y;0)	(0;0;z)	(x;0;0)
O/F	(0,5; 0,708; 0)	(x;-y;-z)	(x;y;z)	(x;0;0)	(x;0;0)	(0;y;0)	(0;-y;0)	(0;0;-z)	(-x;0;0)
O/F	(0,5; 0,5; 0,208)	(x;-y;-z)	(x;y;z)	(x;0;0)	(x;0;0)	(0;-y;0)	(0;y;0)	(0;0;-z)	(-x;0;0)
O/F	(0,708; 0; 0,5)	(-x;y;-z)	(-x;-y;z)	(-x;0;0)	(x;0;0)	(0;-y;0)	(0;-y;0)	(0;0;-z)	(x;0;0)
O/F	(0,5; 0,208; 0,5)	(-x;y;-z)	(-x;-y;z)	(-x;0;0)	(x;0;0)	(0;y;0)	(0;y;0)	(0;0;-z)	(-x;0;0)
O/F	(0,5; 0; 0,708)	(-x;y;-z)	(-x;-y;z)	(-x;0;0)	(x;0;0)	(0;-y;0)	(0;-y;0)	(0;0;z)	(-x;0;0)
O/F	(0,208; 0,5; 0,5)	(-x;y;z)	(-x;-y;-z)	(x;0;0)	(x;0;0)	(0;y;0)	(0;-y;0)	(0;0;z)	(-x;0;0)
O/F	(0; 0,708; 0,5)	(-x;y;z)	(-x;-y;-z)	(x;0;0)	(x;0;0)	(0;-y;0)	(0;y;0)	(0;0;z)	(x;0;0)
O/F	(0; 0,5; 0,708)	(-x;y;z)	(-x;-y;-z)	(x;0;0)	(x;0;0)	(0;y;0)	(0;-y;0)	(0;0;-z)	(x;0;0)
O/F	(0,792; 0; 0)	(x;-y;z)	(x;y;-z)	(-x;0;0)	(x;0;0)	(0;y;0)	(0;y;0)	(0;0;-z)	(-x;0;0)
O/F	(0; 0,792; 0)	(x;-y;z)	(x;y;-z)	(-x;0;0)	(x;0;0)	(0;-y;0)	(0;y;0)	(0;0;-z)	(x;0;0)
O/F	(0; 0; 0,792)	(x;-y;z)	(x;y;-z)	(-x;0;0)	(x;0;0)	(0;y;0)	(0;y;0)	(0;0;-z)	(x;0;0)
O/F	(0,292; 0,5; 0)	(x;-y;-z)	(x;y;z)	(x;0;0)	(x;0;0)	(0;-y;0)	(0;y;0)	(0;0;z)	(x;0;0)
O/F	(0,5; 0,292; 0)	(x;-y;-z)	(x;y;z)	(x;0;0)	(x;0;0)	(0;y;0)	(0;y;0)	(0;0;z)	(-x;0;0)
O/F	(0,5; 0,5; 0,792)	(x;-y;-z)	(x;y;z)	(x;0;0)	(x;0;0)	(0;-y;0)	(0;y;0)	(0;0;z)	(-x;0;0)
O/F	(0,292; 0; 0,5)	(-x;y;-z)	(-x;-y;z)	(-x;0;0)	(x;0;0)	(0;-y;0)	(0;-y;0)	(0;0;-z)	(x;0;0)
O/F	(0,5; 0,792; 0,5)	(-x;y;-z)	(-x;-y;z)	(-x;0;0)	(x;0;0)	(0;y;0)	(0;-y;0)	(0;0;-z)	(-x;0;0)
O/F	(0,5; 0; 0,292)	(-x;y;-z)	(-x;-y;z)	(-x;0;0)	(x;0;0)	(0;-y;0)	(0;-y;0)	(0;0;-z)	(-x;0;0)
O/F	(0,792; 0,5; 0,5)	(-x;y;z)	(-x;-y;-z)	(x;0;0)	(x;0;0)	(0;y;0)	(0;-y;0)	(0;0;-z)	(-x;0;0)
O/F	(0; 0,292; 0,5)	(-x;y;z)	(-x;-y;-z)	(x;0;0)	(x;0;0)	(0;-y;0)	(0;y;0)	(0;0;z)	(x;0;0)
O/F	(0; 0,5; 0,292)	(-x;y;z)	(-x;-y;-z)	(x;0;0)	(x;0;0)	(0;y;0)	(0;-y;0)	(0;0;z)	(x;0;0)

Ширина линии данного колебания $\approx 6 \text{ см}^{-1}$ при гелиевых температурах. Так как это значение в несколько раз превышает значения ширин линий полностью упорядоченных эльпасолитов, можно предположить, что полного упорядочения анионных октаэдров в исследуемом соединении не происходит даже при гелиевых температурах.

Расчет динамики решетки в рамках обобщенной модели Гордона–Кима. Для расчета динамики решетки эльпасолита $\text{Rb}_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$ был использован обобщенный метод Гордона–Кима [23].

В высокотемпературной кубической фазе атомы F/O разупорядочены по всему кристаллу. Вследствие этого беспорядка, каждый октаэдр может равновероятно находиться в 20 различных состояниях (8 состояний с тригональной симметрией и 12 состояний с орторомбической симметрией C_{2v}).

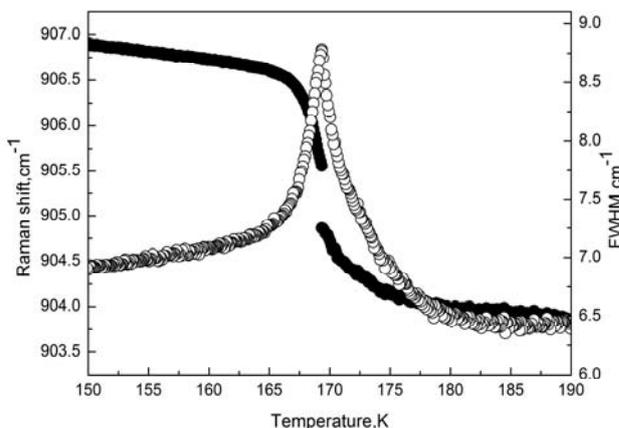


Рис. 5. Температурные зависимости частоты и ширины полностью симметричного колебания Mo–O (белые кружки – ширина; черные кружки – частота)

В работе [13] было показано, что октаэдр $[\text{MoO}_3\text{F}_3]^{3-}$ преимущественно обладает тригональной симметрией (fac-конфигурация), поэтому в дальнейшем мы будем рассматривать только fac-конфигурации октаэдра.

Как уже было сказано, атомы анионов F/O упорядочены по кристаллу в высокотемпературной кубической фазе. Для моделирования аналогичной ситуации 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.

Параметр решетки сохранялся кубическим, и определялся из условия минимума полной энергии ($a_{\text{cub}} = 8,427 \text{ \AA}$). Расчетный спектр «мягких» мод содержит частоты, принадлежащие как центру зоны Бриллюэна, так и ее граничным точкам. Поэтому в исследуемом кристалле возможны фазовые переходы с увеличением объема элементарной ячейки. Смещения атомов, соответствующие собственным векторам «мягких» мод представлены в табл. 1.

Таким образом, в кристалле эльпасолита $\text{Rb}_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$ был обнаружен фазовый переход типа порядок-беспорядок при температуре $T \approx 185 \text{ K}$ в режиме охлаждения образца. Исходя их теоретических и экспериментальных результатов, можно предположить, что данный фазовый переход связан с изменениями в молекулярном октаэдре $[\text{MoO}_3\text{F}_3]^{3-}$ и может сопровождаться увеличением объема элементарной ячейки. В настоящее время вопрос об упорядочении F/O октаэдров и их роли при структурном фазовом переходе остается открытым. Необходимы дальнейшие исследования для определения симметрии низкотемпературной фазы и для понимания природы обнаруженного фазового превращения.

Библиографические ссылки

1. Raman scattering in ferroelectric materials with composition $\text{A}_2\text{BMO}_3\text{F}_3$ (A, B = K, Rb, Cs for $r_{\text{A}^+} \geq r_{\text{B}^+}$ and M = Mo, W) / M. Couzi, V. Rodriguez, J. P. Chaminade et al. // *Ferroelectrics*. 1988. Vol. 80. P. 109–112.
2. Effect of cationic substitution on ferroelectric and ferroelastic phase transitions in oxyfluorides $\text{A}_2\text{A}'\text{WO}_3\text{F}_3$ (A, A': K, NH_4 , Cs) / V. D. Fokina, I. N. Flerov, M. V. Gorev et al. // *Ferroelectrics*. 2007. Vol. 347. P. 60–64.
3. Study of phase transitions in $\text{A}_3\text{MO}_3\text{F}_3$ compounds (A = K, Rb, Cs; M = Mo, W) / G. Péraudeau, J. Ravez, P. Haggenmuller, H. Arend // *Solid State Comm.* 1978. Vol. 27. P. 591–593.

4. A new family of ferroelectric materials with composition $\text{A}_2\text{BMO}_3\text{F}_3$ (A, B = K, Rb, Cs for $r_{\text{A}^+} \geq r_{\text{B}^+}$ and M = Mo, W) / J. Ravez, G. Péraudeau, H. Arend et al. // *Ferroelectrics*. 1980. Vol. 26. P. 767–769.

5. Péraudeau G., Ravez J., Arend H. Etude des transitions de phases des composés $\text{Rb}_2\text{KMO}_3\text{F}_3$, $\text{Cs}_2\text{KMO}_3\text{F}_3$ et $\text{Cs}_2\text{RbMO}_3\text{F}_3$ (M = Mo, W) // *Solid State Comm.* 1978. Vol. 27. P. 515–518.

6. Raman spectroscopic study of the phase transitions in the $\text{Cs}_2\text{NH}_4\text{WO}_3\text{F}_3$ oxyfluoride / A. S. Krylov, A. N. Vtyurin, V. D. Fokina et al. // *Physics of the Solid State*. 2006. Vol. 48. № 6. P. 1064–1066.

7. Raman scattering study of temperature and hydrostatic pressure phase transitions in $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$ crystal / A. S. Krylov, S. V. Goryainov, A. N. Vtyurin et al. // *J. Raman Spectrosc.* 2011. Vol. 43. No. 4. P. 577–582.

8. Exploration on anion ordering, optical properties and electronic structure in $\text{K}_3\text{WO}_3\text{F}_3$ elpasolite / V. V. Atuchin, L. I. Isaenko, V. G. Kesler et al. // *J. of solid state chemistry*. 2012. Vol. 187. P. 159–164.

9. Vibrational spectroscopy studies of temperature phase transitions in $\text{K}_3\text{WO}_3\text{F}_3$ / A. A. Ekimov, A. S. Krylov, A. N. Vtyurin et al. // *Ferroelectrics*. 2010. Vol. 401. P. 168–172.

10. Les transitions de phase de l'oxyfluorure $\text{Rb}_3\text{MoO}_3\text{F}_3$ / G. Péraudeau, J. Ravez, A. Tressaud et al. // *Solid State Comm.* 1977. Vol. 23. P. 543–546.

11. Термодинамические свойства и структура оксифторида $\text{Rb}_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$ и $\text{K}_2\text{NaMoO}_3\text{F}_3$ / Е. И. Погорельцев, Е. В. Богданов, М. С. Молокеев и др. // *Физика твердого тела*. 2011. Т. 53. № 6. С. 1136–1145.

12. Heat capacity and structure of $\text{Rb}_2\text{KMeO}_3\text{F}_3$ (Me: Mo, W) elpasolites / A. V. Kartashev, M. S. Molokееv, L. I. Isaenko et al. // *Solid state science*. 2012. Vol. 14. P. 166–170.

13. Udovenko A. A., Laptash N. M. Orientational disorder in crystals of $(\text{NH}_4)_3\text{MoO}_3\text{F}_3$ and $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$ // *Acta crystallographica*. 2008. B64. P. 305–311.

14. Temperature-dependent Raman scattering study of multiferroic MnWO_4 / L. H. Hoang, N. T. M. Hien, W. S. Choi et al. // *Raman Spectrosc.* 2009. Vol. 41. P. 1005–1010.

15. Малиновский В. К., Пугачев А. М., Суровцев Н. В. Исследование сегнетоэлектрического фазового перехода в кристалле DKDP методом низкочастотного комбинационного рассеяния света // *Физика твердого тела*. 2008. Т. 50. № 6. С. 1090–1095.

16. Исследование динамики решетки оксифторида $\text{Rb}_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$ методом комбинационного рассеяния света / А. С. Крылов, Е. М. Меркушова, А. Н. Втыурин, Л. И. Исаенко // *Физика твердого тела*. 2012. Т. 54. № 6. С. 1191–1196.

17. Ramkumar C., Jain K. P., Abbi S. C. Raman scattering probe of anharmonic effects due to temperature and compositional disorder in III-V binary and ternary alloy semiconductors // *Phys. Rev. B: Condens. Matter*. 1996. Vol. 53. № 20. P. 13672–13681.

18. Petzelt J., Dvořák V. Changes of infrared and Raman spectra induced by structural phase transitions: I. General considerations // *J. Phys. C: Solid State Phys.* 1976. Vol. 9. P. 1571–1586.

19. Isotropic Raman line shapes near gas–liquid critical points: The shift, width, and asymmetry of coupled and uncoupled states of fluid nitrogen / M. Musso, F. Matthai, D. Keutel, K.–L. Oehme // *J. Chem. Phys.* 2002. Vol. 116. № 18. P. 8015–8027.
20. 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.
21. 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.
22. 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.
23. 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.

A. S. Krylov, S. N. Sofronova, E. M. Kolesnikova, L. I. Isaenko

INVESTIGATION OF LATTICE DYNAMICS OF OXYFLUORIDE $Rb_2KMoO_3F_3$

In the work the complete Raman spectra of oxyfluoride $Rb_2KMoO_3F_3$ in the temperature range 7–260 K were obtained. The structural phase transition at $T \approx 185$ K was found. The lattice dynamics of disordered crystal was simulated, the calculated spectra contain the «soft» modes of oscillations.

Keywords: lattice dynamics, oxyfluorides, Raman scattering.

© Крылов А. С., Софронова С. Н., Колесникова Е. М., Исаенко Л. И., 2012

УДК 621.791

Р. А. Мейстер, В. В. Богданов, С. А. Готовко, А. Р. Мейстер

ВЛИЯНИЕ КОНДЕНСАТОРНОГО УМНОЖИТЕЛЯ НАПРЯЖЕНИЯ НА УСТОЙЧИВОСТЬ ГОРЕНИЯ ДУГИ В УГЛЕКИСЛОМ ГАЗЕ

При сварке на прямой и обратной полярности в углекислом газе проволоками диаметром 1,2 мм обеспечивается формирование швов при силе тока 12 А и более. На минимальных напряжениях разбрызгивание не наблюдается. При токах 12–20 А визуально фиксируется перенос металла в дуге без взрывных явлений.

Ключевые слова: минимальный ток, углекислый газ, плавящийся электрод, прямая и обратная полярность, осциллографирование, видеосъемка, перенос металла в дуге.

Получили распространение однофазные выпрямители с конденсаторным множителем напряжения, которые применяются для ручной дуговой сварки и сварки в защитных газах [1]. Данные выпрямители чаще применяются в условиях малых предприятий, при ремонте автомобилей, сантехнических устройств и др. Ограничения, которые накладываются действующими стандартами на величину максимального тока из питающей сети напряжением 220 В в бытовых условиях (15 А) вынуждают уменьшать сварочный ток до 140 А [2]. Данные выпрямители просты по устройству, легко ремонтируются и, в сравнении с инверторными, обеспечивают уменьшение высших гармоник в питающей сети [3]. При сварке проволоками диаметром 0,8 и 1,2 мм в углекислом газе дуга горит устойчиво при силе тока 12–20 А, что позволяет сваривать сталь толщиной 0,5 мм и более [4].

Для однофазных выпрямителей рекомендуются разнообразные схемотехнические решения [2], при этом отмечается положительное влияние конденсаторов на перенос металла в дуге [5]. Но сведений об оптималь-

ных схемотехнических решениях и сварочно-технологических свойствах выпрямителей с конденсаторным множителем напряжения мало [5]. Успешно работающие выпрямители ВС-600 российского и украинского производства являются простейшими по устройству, но эти источники не обеспечивают формирование швов при токе менее 50 А, и зажигание осуществляется с нескольких касаний изделия вылетом.

В данной работе сравнивались сварочные свойства выпрямителя ВС-600 (г. Каховка) и двухфазного выпрямителя. Для умножения напряжения применялись электролитические конденсаторы емкостью 2 000 мкФ. Индуктивность дросселя со ступенчатым регулированием составляла 0,5–1,2 мГн. При питании выпрямителя с конденсаторным множителем напряжением 380 В от двух фаз возможно увеличение сварочного тока до 300–400 А без перегрузки питающей сети, но напряжение холостого хода в сравнении с однофазным питанием увеличивается не в 2,82, а в 2 раза [1].