

ОПТИЧЕСКИЕ КОЛЕБАНИЯ И СИЛОВОЕ ПОЛЕ КРИСТАЛЛОВ КУБИЧЕСКИХ ПЕРОВСКИТОВ

А. А. Карамян

Изучался ИК спектр отражения кристаллов KCoF_3 , KMnF_3 , KCaF_3 и KCaF_3 . Значения частот предельных оптических колебаний, полученные с помощью анализа Крамерса—Кронига, использовались для расчета постоянных валентносилового поля и форм колебаний. Расчет проводился посредством построения GF -матриц в трансляционно-инвариантных колебательных координатах.

После появления работы [1], в которой подробно рассматривался способ вычисления нормальных координат для колебаний кристалла методом GF -матриц, сильно возрос интерес к расчетам колебательных спектров кристаллов. Однако ввиду значительных трудностей, которые возникают при описании внутреннего силового поля, определяющего динамические свойства кристалла, подобные расчеты в настоящее время выполнены для относительно небольшого числа кристаллов. Впервые попытка рассчитать силовое поле валентного типа, частоты и формы предельных оптических колебаний для кристаллов со структурой перовскита была предпринята в [2].

В данной работе исследовались инфракрасные спектры отражения кубических кристаллов двойных фторидов KCoF_3 , KMnF_3 , KCaF_3 и KCaF_3 . По значениям частот предельных оптических колебаний вычислялись силовые постоянные кристаллического поля и смещения атомов в каждом колебании.

Структура перовскита представляет собой трехмерную решетку связанных общими вершинами октаэдров, в полостях которой размещены одновалентные катионы. Для существования соединения ABF_3 со структурой перовскита должны выполняться два геометрических условия, обеспечивающие плотную упаковку атомов и определяющие допустимые размеры катионов А, В и аниона F [3]

$$R_B \geq 0.41 R_F; \quad t_1 < t = \frac{R_A + R_F}{\sqrt{2}(R_B + R_F)} < t_2.$$

R_A, R_B, R_F — радиусы соответствующих ионов; t — геометрический фактор допуска — так называемый толеранц-фактор. Величина t может меняться в пределах от $t_1=0.72$ до $t_2=1.06$. Было показано, что идеальная кубическая решетка образуется при $t=0.9-1$. При других значениях t решетка перовскита будет иметь более низкую симметрию.

Кубическая ячейка перовскита принадлежит к пространственной группе симметрии O_h^1 и содержит одну формальную единицу. Согласно правилам отбора [4], колебательный спектр такого кристалла состоит из трех трижды вырожденных колебаний типа F_{1u} , активных в ИК спектре, и одного оптически неактивного колебания симметрии F_{2u} . Одно колебание симметрии F_{1u} дает акустическую ветвь. Каждому колебанию соответствует координата

симметрии, которую, пользуясь теорией групп, можно выразить через смещения атомов в декартовых координатах. Так, для четырех колебаний типа F_{1u} координаты симметрии будут

$$S_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta Z_B - \Delta Z_{F_1}), \quad (1)$$

$$S_2 = \frac{1}{\sqrt{30}} (2\Delta Z_B + 2\Delta Z_{F_1} - 3\Delta Z_{F_2} - 3\Delta Z_{F_3} + 2\Delta Z_A), \quad (2)$$

$$S_3 = \frac{1}{\sqrt{6}} (\Delta Z_B + \Delta Z_{F_1} - 2\Delta Z_A), \quad (3)$$

$$S_4 = \frac{1}{\sqrt{5}} (\Delta Z_B + \Delta Z_{F_1} + \Delta Z_{F_2} + \Delta Z_{F_3} + \Delta Z_A) \quad (4)$$

(трансляция кристалла как целого, т. е. акустическая ветвь).

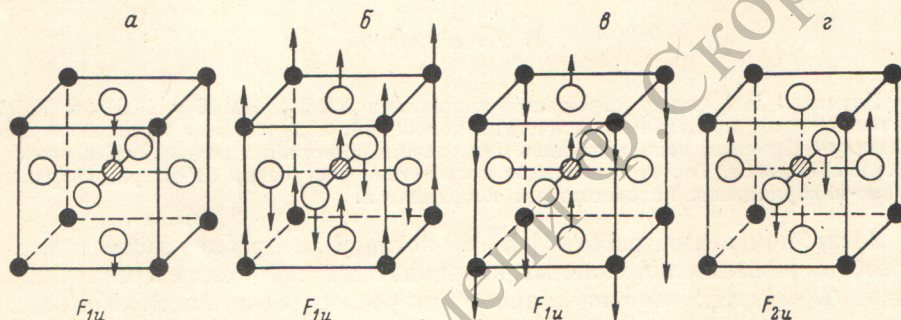


Рис. 1. Формы предельных оптических колебаний кубической решетки перовскита.

Неактивному колебанию F_{2u} соответствует координата

$$S_5 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta Z_{F_2} - \Delta Z_{F_3}). \quad (5)$$

Графически оптические колебания кубической решетки перовскита показаны на рис. 1, стрелочки обозначают смещения атомов в каждом колебании.

Спектры отражения, полученные для всех исследованных кристаллов, приводятся на рис. 2. Как видно из рис. 2, структура кристалла в значительной мере определяет его колебательный спектр. Согласно рентгеновским данным [5], кристаллы $KCoF_3$ и $KMnF_3$ имеют идеальную кубическую структуру, а кристаллы $KCdF_3$ и $KCaF_3$ [6] — слегка искаженную. В соответствии с правилами отбора ИК спектр отражения кристаллов $KCoF_3$ и $KMnF_3$ состоит из трех полос. Самую высокочастотную из наблюдаемых в спектре полос естественно отнести к валентному колебанию (рис. 1, а), а самую низкочастотную — к решеточному колебанию (рис. 1, в). Тогда средняя полоса в спектре связана с деформационным колебанием (рис. 1, б). Деформационное колебание типа F_{2u} не приводит к изменению дипольного момента и поэтому в ИК спектре не проявляется. В спектрах отражения кристаллов $KCdF_3$ и $KCaF_3$, которые не являются идеально кубическими, что следует из структурных данных и подтверждается величиной толеранц-фактора t , наблюдаются четыре и пять полос соответственно.

Для более полного представления о динамике кристаллической решетки кубического перовскита можно установить соответствие между частотами максимумов полос, наблюдаемых в ИК спектре, и частотами нормальных колебаний некоторой системы материальных точек, расположенных в пространстве определенным образом и связанных квазиупругими силами. Эффективным методом расчета частот предельных оптических колебаний

такой системы оказалось построение GF -матриц Вильсона в трансляционно-инвариантных колебательных координатах. Если задан набор силовых постоянных, характеризующих динамические свойства системы, то с помощью этого метода можно найти частоты и формы нормальных колебаний. Обратная спектроскопическая задача, которая решалась в данной работе, состоит в нахождении силового поля по колебательным частотам кристалла. Недостаточная определенность обратной задачи заставляет использовать ограниченный набор силовых постоянных.

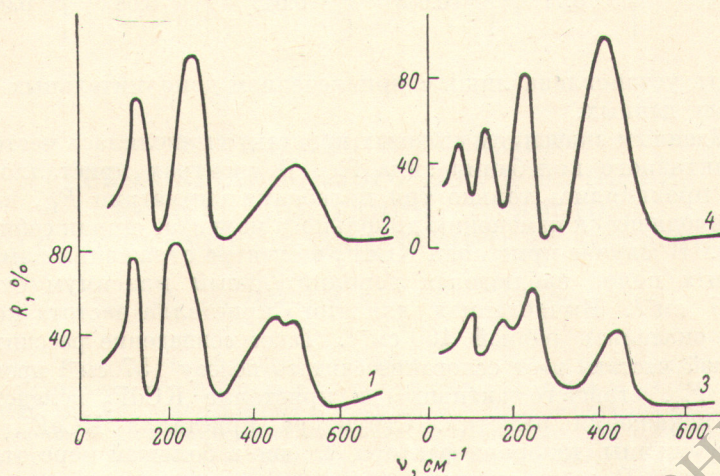


Рис. 2. ИК спектр отражения кристаллов KMnF_3 (1), KCoF_3 (2), KCaF_3 (3), KCaF_3 (4).

Частоты предельных оптических колебаний, полученные из спектров отражения с помощью анализа Крамерса—Кронига [7, 8], приводятся в табл. 1, здесь же указана величина структурного фактора t для каждого кристалла. Исходя из значений частот, мы нашли константы силового поля, формы колебаний и частоту оптически неактивного колебания типа F_{2u} . Расчет нормальных координат был проведен с использованием валентно-силового поля, описываемого пятью коэффициентами взаимодействия: K — валентной постоянной связи $B-F$; F — постоянной связи $F-F$; f_1 — постоянной связи $A-F$; f_2 — постоянной связи $A-B$; H — деформационной постоянной связи $F-B-F$. Набор численных значений силовых постоянных, обеспечивающих удовлетворительное совпадение вычисленных частот колебаний с наблюдаемыми для всех исследованных кристаллов, приводится в табл. 2. Возможно, что этот набор коэффициентов взаимодействия между атомами в решетке кубических перовскитов не является окончательным. Хорошее согласие между наблюдаемыми и вычисленными частотами может быть получено с другими наборами, отличающимися слегка от данного набора, например, в относительных величинах H и F и в абсолютной величине f_2 . Правильность выбора того или иного набора

Таблица 1
Структурный фактор t и частоты поперечных оптических колебаний ω_{TO} в см^{-1} , полученные из анализа Крамерса—Кронига

Кристалл	t	ω_1	ω_2	ω_3
KCoF_3	0.92	450	228	142
KMnF_3	0.88	412	195	117
KCdF_3	0.82	392	190	108
KCaF_3	0.81	403	211	114

Силловые постоянные решетки кубических перовскитов в мдн/Å

Кристалл	K	H	F	f_1	f_2
KCoF ₃	0.80	0.035	0.035	0.12	0.010
KMnF ₃	0.67	0.030	0.030	0.08	0.005
KCdF ₃	0.70	0.040	0.040	0.07	0.008
KCaF ₃	0.71	0.043	0.043	0.08	0.007

может быть установлена лишь с привлечением дополнительных экспериментальных данных.

По найденным значениям силовых констант вычислялась частота оптически неактивного колебания типа F_{2u} . В спектрах кристаллов KCoF₃ и KMnF₃ проявлялись только три колебания симметрии F_{1u} , колебание F_{2u} , не приводящее к изменению дипольного момента, никак себя не обнаруживало. В случае кристалла KCdF₃ в спектре отражения помимо трех интенсивных полос наблюдался дополнительный максимум отражения около 157 см⁻¹. Вычисленная для этого кристалла частота колебания типа F_{2u} оказалась равной 160 см⁻¹. Такое совпадение рассчитанной и наблюдаемой частоты дает основание считать полосу 157 см⁻¹ проявлением колебания F_{2u} , ставшего активным в кристалле KCdF₃ вследствие некоторого искажения решетки. Структура кристалла KCaF₃, как следует из величины толеранц-фактора t , еще в большей мере отличается от кубической. В соответствии с этими изменениями структуры спектр отражения KCaF₃ усложняется. Как видно из рис. 2, искажения кубической решетки не влияют на высокочастотное валентное колебание, но сказываются на деформационном и решеточном колебаниях, приводя к расщеплению соответствующих полос на две. В силу неоднозначности рентгеноструктурных данных можно принять в первом приближении решетку кристалла KCaF₃ кубической и провести расчет силового поля, взяв за исходные величины частоты ω_{T_0} трех наиболее интенсивных в спектре полос.

Литература

- [1] T. Shimanouchi, M. Tsuboi, T. Miyazawa. J. Chem. Phys., 35, 1597, 1961.
- [2] I. Nakagawa. Spectrochim. Acta, 29, 1451, 1973.
- [3] Г. А. Смоленский, А. И. Аграновская. ФТТ, 1, 1562, 1959.
- [4] А. И. Стеханов, А. А. Карамян, Н. И. Астафьев. ФТТ, 7, 157, 1965.
- [5] W. Rüdorff. Z. Anorg. Allgem. Chem., 320, 150, 1963.
- [6] S. Ogasawa. J. Phys. Soc. Japan, 15, 1475, 1960.
- [7] А. А. Карамян. Опт. и спектр., 33, 177, 1972.
- [8] N. S. Altshuler, D. A. Basoon, A. A. Karamyann. Phys. Stat. Sol., 70b, K127, 1975.

Поступило в Редакцию 1 декабря 1978 г.