

К. ХАЛЛЕР, Любовь РЕБАНЕ

УДК 535.372+535.375

ЗАВИСЯЩИЕ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В КРИСТАЛЛЕ ИОДАТА КАЛИЯ

K. HALLER, LJUBOV REBANE. KIO₃ KRISTALLI FAASIÜLEMINEKUD JA KOMBINATSIOONHAJUMISE SPEKTRITE SÕLTUVUS TEMPERATUURIST

K. HALLER, LYUBOV REBANE. TEMPERATURE DEPENDENT RAMAN SPECTRA AND PHASE TRANSITIONS OF KIO₃ CRYSTAL

У иодата калия, в основном по данным о диэлектрической проницаемости [1, 2], известно существование пяти кристаллических модификаций: одной высокотемпературной ($T_c = 485$ К) параэлектрической ромбоэдрической α -фазы с двумя структурными единицами в элементарной ячейке и четырех сегнетоэлектрических β -, γ -, δ - и ϵ -фаз. Однако данные о структурах кристаллических решеток и даже температурах ϵ — δ , δ — γ фазовых переходов весьма противоречивы [1–6].

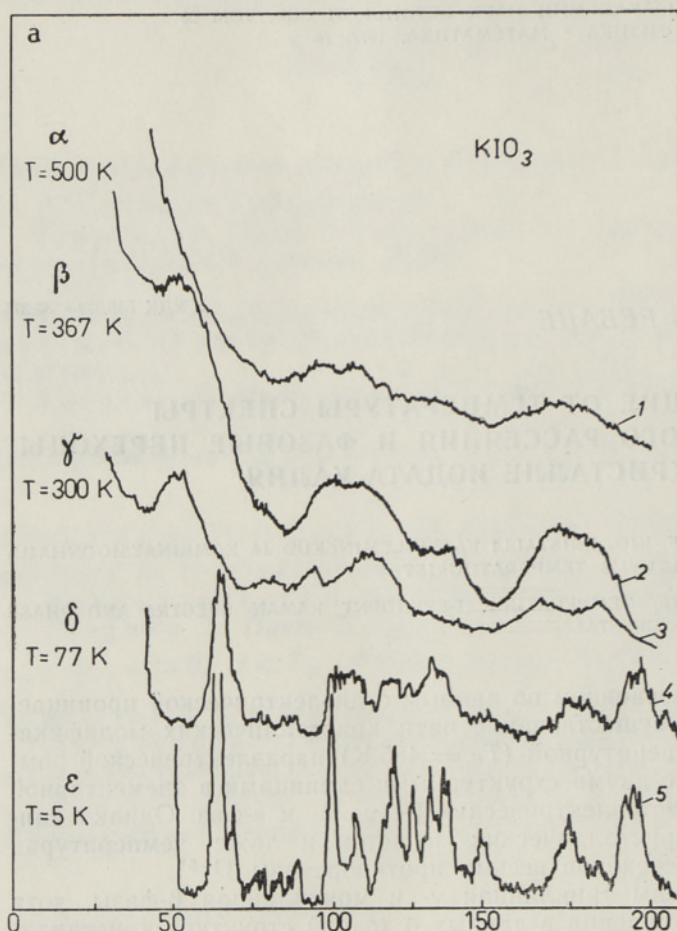
Более полно изучены триклинная γ - и моноклинная β -фазы, хотя и здесь имеются расхождения в данных о точной структуре кристаллической решетки, которая согласно [3] имеет структуру Cm с $Z = 8$, а согласно [4] — структуру Pm с $Z = 4$. Кроме того, в KIO₃ наблюдали при фазовых переходах гистерезисные явления, которые зависят от условий выращивания кристаллов [2].

Сложностью объекта, по-видимому, объясняется малое число работ, где KIO₃ исследуется с помощью спектроскопических методов [7–9]. Данные, полученные методом комбинационного рассеяния (КР), приведены лишь в ϵ -фазе при $T = 2,7$ К [9].

В настоящей работе излагаются результаты измерения спектров КР KIO₃ в области температур 5–550 К. Главным образом рассматриваются изменения спектра в области внутримолекулярных колебаний при фазовых переходах.

Спектры КР регистрировались на двойном спектрометре Spex 1402 при возбуждении линией 4880 Å аргонового лазера (0,5 Вт). Система регистрации [10] включала охлаждаемый ФЭУ и автоматизированный комплекс, управляющий сканированием монохроматора, накоплением сигнала, обработкой и выдачей информации. Температура кристалла поддерживалась с точностью до 0,1° в области 5–300 К в криостате с системой УТРЕКС, а в области 300–600 К — в специальной печи.

Спектры КР были зарегистрированы во всех пяти фазах. Поляризационные характеристики не изучались ввиду немонаблочной структуры кристалла. Как видно из рисунка, общий характер спектров КР не претерпевает существенных изменений при фазовых переходах. Во

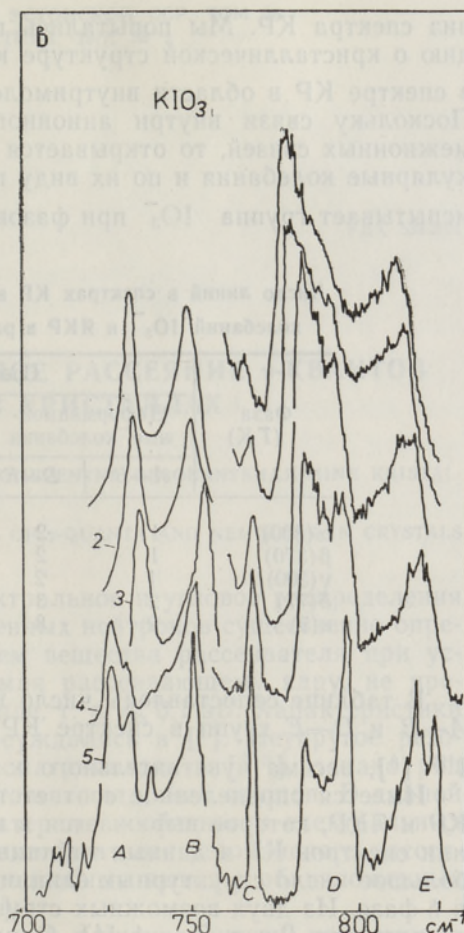
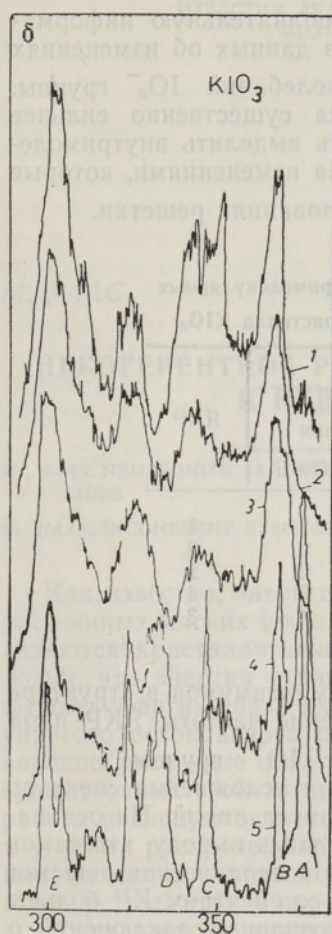


Спектры КР кристалла KIO_3 в области кристаллических (а), внутримолекулярных деформационных (б) и внутримолекулярных валентных (в) колебаний в α -, β -, γ -, δ - и ϵ -фазах.

всех фазах спектр содержит хорошо разделенные три области: область валентных колебаний IO_3^- $700 - 820 \text{ см}^{-1}$, область деформационных колебаний IO_3^- $300 - 380 \text{ см}^{-1}$ и область внешних решеточных колебаний до 200 см^{-1} .

Обращает на себя внимание сходство спектров в области валентных и деформационных колебаний. Здесь наблюдается по пяти групп линий (обозначены на рисунке буквами А, В, С, D и Е), которые происходят из двух валентных ν_1 (А), ν_3 (Е) и двух деформационных ν_2 (А), ν_4 (Е) колебаний IO_3^- .

Рассмотрим поведение этих групп линий при фазовых переходах. Наиболее интенсивной является группа А—В линий в валентной области. В δ -фазе она имеет наиболее сложную структуру — выделяются пять максимумов при $727, 733, 739, 744$ и 751 см^{-1} . В ϵ -фазе структура несколько упрощается — исчезает пик при 744 см^{-1} , сужаются линии 728 и 752 см^{-1} . При δ — γ фазовом переходе А—В линии сдвигаются на $8 - 10 \text{ см}^{-1}$ в высокочастотную сторону и в высокотемпературных фазах не обнаруживают видимой структуры. В деформационной области А и В линии в ϵ - и δ -фазах узкие и, по-видимому, элементарные. В остальных трех фазах А линия отсутствует, а В линия уширяется и имеет неразрешенную структуру.



Группа $D-E$ линий обладает наиболее сложной структурой также в δ -фазе — видны по крайней мере пять максимумов при 784, 787, 796 и 813, 816 см^{-1} . В ϵ -фазе выделяются четыре линии 789, 796 и 816, 823 см^{-1} , а остальные значительно ослабляются. В α -, β - и γ -фазах наблюдаются два широких максимума без заметных изменений. Аналогичные два широких $D-E$ максимума имеются в высокотемпературных фазах и в деформационной области. В δ -фазе просматриваются два широких 302 и 335 см^{-1} и один узкий 326 см^{-1} максимумы, а в ϵ -фазе их число равно восьми.

Наиболее резкие изменения при фазовых переходах испытывает C полоса. В ϵ -фазе это узкая элементарная линия. В валентной области интенсивность C линии с ростом температуры постепенно падает и в α -фазе виден только ее след. В деформационной области эта линия исчезает уже в δ -фазе и на ее месте появляется широкая маломеняющаяся полоса.

Картина изменения спектров КР при фазовых переходах усложняется еще и тем, что температурное равновесие в KIO_3 достигается за большие промежутки времени, что приводит к явлениям типа гистерезисных.

Недостаточность сведений о симметрии кристаллической решетки KIO_3 в низкотемпературных фазах затрудняет последовательный ана-

лиз спектра КР. Мы попытались получить дополнительную информацию о кристаллической структуре кристалла из данных об изменениях в спектре КР в области внутримолекулярных колебаний IO_3^- группы. Поскольку связи внутри анионного комплекса существенно сильнее межионных связей, то открывается возможность выделить внутримолекулярные колебания и по их виду проследить за изменениями, которые испытывает группа IO_3^- при фазовых преобразованиях решетки.

Число линий в спектрах КР в области внутримолекулярных колебаний IO_3^- и ЯКР в разных фазах кристалла KIO_3

Фаза (Т К)	Спектр КР				ЯКР
	Деформационные колебания		Валентные колебания		
	A—B	D—E	A—B	D—E	
α (500)	1	2	2	2	1
β (370)	1	2	2	2	2
γ (300)	1	2	2	2	2
δ (77)	2	3	5	5	4
ϵ (5)	2	8	4	4	3

В таблице сопоставлены число выделенных максимумов в структуре A—B и D—E групп в спектре КР и расщепление частоты ЯКР ядра I^{127} [8], весьма чувствительного к искажениям IO_3^- группы.

Имеется определенное соответствие в степени усложнения спектров КР и ЯКР, которое выражается в корреляции числа линий. На основании спектров КР и данных таблицы можно прийти к выводу, что самое большое число структурных единиц содержит кристаллическая решетка в δ -фазе. Из двух возможных структур β -фазы со спектром КР больше согласуется Pm с $Z = 4$ [4]. Однако для однозначных заключений о числе неэквивалентных групп в элементарной ячейке необходимы дополнительные исследования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Herlach, F., *Helv. Phys. Acta*, **34**, 305 (1961).
2. Salje, E., *Z. Kristallogr.*, **134**, 107 (1971).
3. Hamid, S. A., *Z. Kristallogr.*, **137**, 412 (1973).
4. Salje, E., *Z. Kristallogr.*, **137**, 1 (1973).
5. Шувалов Л. А., Иванов Н. Р., Чихладзе О. А., Израиленко А. Н., *Кристаллография*, **18**, 1207 (1973).
6. Helg, U., *Z. Kristallogr.*, **131**, 241 (1970).
7. Байса Д. Ф. и др., *УФЖ*, **17**, № 8, 1346 (1972).
8. Байса Д. Ф. и др., *Изв. АН СССР. Сер. физ.*, **39**, № 4, 702 (1975).
9. Salje, E., *Z. Kristallogr.*, **139**, 317 (1974).
10. Ребане Л. А., Хальдре Т. Ю., Новик А. Е., Гороховский А. А., *ФТТ*, **15**, 3188 (1973).

Институт физики
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
2/VIII 1976