

## ДИНАМИКА РЕШЕТКИ ДВОЙНЫХ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ПЕРОВСКИТОВ

А.С. Анохин, А.В. Павленко

**Аннотация.** Динамика решетки двойного перовскита ферровольфрамата стронция была изучена методом спектроскопии комбинационного рассеяния света в диапазоне температур 300–700 К. Подтверждена тетрагональная симметрия сегнетоэлектрической фазы при комнатной температуре. Определена температурная область размытого фазового перехода из тетрагональной в кубическую фазу и особенности изменения фононного спектра ферровольфрамата стронция в ней.

**Ключевые слова:** ферровольфрамат, мультиферроик, сегнетоэлектрик-релаксор, спектроскопия КРС.

### Введение

Мультиферроидные материалы, обладающие одновременно магнитным и электрическим упорядочением в широком диапазоне температур, вызывают большой интерес в связи с их потенциальным применением в современных устройствах микроэлектроники и спинтроники [Kimura et al., 2003; Пятаков, Звездин, 2012].

Двойные железосодержащие перовскиты с общей формулой  $A_2B'VO_6$  относятся к классу мультиферроиков и привлекают внимание исследователей из-за их относительно высоких температур сегнетоэлектрического и магнитного фазовых переходов и связанных с этим практических применений. Динамика решетки двойных перовскитов изучалась в ряде работ [Fujioka et al., 2006; Ayala et al., 2007; Silva et al., 2010; Manoun et al., 2013]. Исследование спектров комбинационного рассеяния света (КРС) двойных перовскитов  $Sr_2CoWO_6$  с тетрагональной  $I4/m$  симметрией и  $Ca_2CoWO_6$ ,  $Sr_2CoTeO_6$ ,  $Ca_2CoTeO_6$  с моноклинной  $P21/n$  симметрией показало изменение частот колебаний фононных мод в соединениях  $A_2CoVO_6$  при изменении либо А, либо В элементов [Ayala et al., 2007]. В работе [Silva et al., 2010] проведен анализ колебаний в КРС- и ИК-спектрах двойных перовскитов  $Sr_3Fe_2TeO_9$  (SFTO),  $Sr_3Fe_2WO_9$  (SFWO) и  $Ca_3Fe_2WO_9$  (CFWO) при 300 К, показано, что некоторые из полос в спектрах SFTO расщепляются на две узкие компоненты, однако такое расщепление не наблюдалось для SFWO. В случае нанокристаллических образцов  $Ba_3Fe_2WO_9$  и  $Sr_3Fe_2WO_9$  рентгеновские и спектральные

данные, полученные при комнатной температуре, указывают на неупорядоченную структуру В-катионов в таких соединениях [Bijelić et al., 2019].

Двойные оксиды со структурой перовскита при изменении температуры испытывают фазовые переходы различной природы (сегнетоэлектрические, магнитные, структурные), сопровождающиеся изменением их кристаллической симметрии и физических свойств. Важной задачей является исследование динамики кристаллической решетки соединений  $A_2B'B''O_6$  и определение микроскопических механизмов фазовых переходов в нем.

Одним из активно изучаемых в последнее время материалов типа двойных железосодержащих перовскитов является ферровольфрамат стронция  $SrFe_{2/3}W_{1/3}O_3$  (SFWO). При комнатной температуре SFWO обладает сегнетоэлектрическими и ферромагнитными свойствами [Ivanov et al., 2001], а недавно методом рентгеновской дифракции было показано [Павленко и др., 2018], что кристаллическая решетка SFWO в интервале температур  $293 \leq T < 423$  К имеет тетрагональную симметрию, при  $T > 498$  К – кубическую, а в области температур  $423 < T \leq 498$  К эти фазы сосуществуют. Также исследование диэлектрических характеристик этого материала показало, что его можно отнести к сегнетоэлектрикам-релаксорам, в котором при  $T = 423\text{--}493$  К наблюдается размытый фазовый переход из сегнетоэлектрического в параэлектрическое состояние. Нейтронографические исследования показали, что ферровольфрамат стронция при температуре 300 К обладает тетрагональной структурой и принадлежит к пространственной группе  $I4/m$  [Ivanov et al., 2001]. При этом экспериментальные исследования динамики решетки и микроскопических механизмов фазовых переходов в SFWO к настоящему моменту довольно ограничены.

Целью данной работы является исследование динамики решетки SFWO при фазовых переходах методом спектроскопии КРС в широком диапазоне температур.

### **Объекты. Методы получения и исследования**

Керамические образцы ферровольфрамата стронция  $SrFe_{2/3}W_{1/3}O_3$  были получены методом твердофазных реакций из отдельных оксидов в НИИ физики Южного федерального университета (ЮФУ) по технологии, описанной в работе [Павленко и др., 2018]. Аттестация образцов проводилась методом рентгеновской дифракции и показала, что керамика SFWO является однофазной и обладает тетрагональной симметрией при комнатной температуре [Павленко и др., 2018].

Динамика решетки пленок изучалась методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) из-за его высокой чувствительно-

сти к локальной микроструктуре и симметрии, а также к их изменениям в процессе фазовых переходов [Анохин и др., 2017; Бабарикин и др., 2019]. Для получения спектров КРС в диапазоне  $50\text{--}1000\text{ см}^{-1}$  использовалось поляризованное излучение аргонового лазера ( $\lambda = 514,5\text{ нм}$ ) и микро-КРС спектрометр Renishaw inVia Reflex. Спектр КРС регистрировался по схеме обратного рассеяния с помощью оптического микроскопа Leica ( $\times 50$  объектив), диаметр лазерного пучка на образце составлял порядка  $2\text{ }\mu\text{м}$ . Для температурных измерений использовалась печь Linkam THMS-600. Измерения проводились на кафедре нанотехнологии ЮФУ (базовой кафедре ЮНЦ РАН). Полученные спектры КРС были скорректированы на температурный фактор Бозе – Эйнштейна. Для определения параметров отдельных фононов проводилась аппроксимация экспериментального спектра набором гармонических осцилляторов.

### Экспериментальные результаты и обсуждение

Согласно данным рентгеноструктурного анализа, керамика SFWO при комнатной температуре характеризуется тетрагональной фазой с пространственной группой  $I4/m$  [Павленко и др., 2018; Pavlenko et al., 2018]. Такую структуру можно получить из идеальной кубической  $Fm\bar{3}m$  структуры путем антифазного вращения  $\text{FeO}_6$  и  $\text{WO}_6$  октаэдров вдоль направления (001) кубической ячейки. Ферровольфрамат стронция SFWO имеет частично упорядоченную структуру перовскита, в которой катионы Fe и W регулярно распределяются в В-узлах в решетке перовскита  $\text{ABO}_3$  [Ivanov et al., 2001]. В соответствии с фактор-групповым анализом в тетрагональной  $I4/m$  фазе должны наблюдаться 9 КРС-активных мод,  $3A_g + 3B_g + 3E_g$ , в то время как для кубической  $Fm\bar{3}m$  структуры должны наблюдаться только 4 КРС-активные моды,  $A_{1g} + E_g + 2F_{2g}$ .

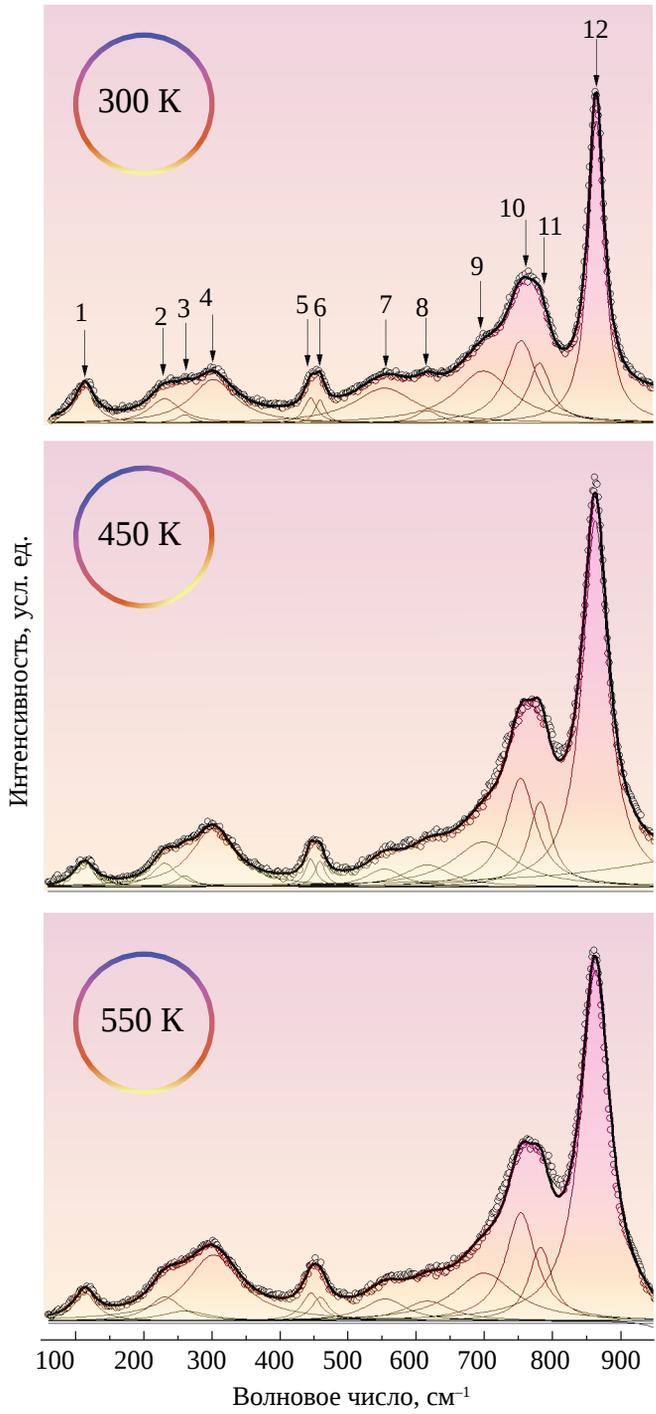
Для исследования динамики решетки и фазовых переходов ферровольфрамата стронция спектры КРС были записаны в диапазоне частот от 50 до  $1000\text{ см}^{-1}$  при температурах от 300 до 700 К с шагом в 10 градусов. На рисунке 1 приведены спектры при температурах 300, 450 и 500 К. Спектры КРС были нормированы на температурный фактор Бозе – Эйнштейна, был вычтен константный фон и произведена аппроксимация каждого спектра набором гармонических осцилляторов. Сигнатура спектра исследуемых образцов совпадает с представленными в литературе спектрами тетрагональной керамики SFWO [Silva et al., 2010; Bijelić et al., 2019]. В спектре SFWO можно выделить шесть основных полос, однако некоторые из них имеют сложную структуру, для описания которой потребовалось использовать несколько осцилляторов. Как показано на рисунке 1, в спектре можно выделить 12 линий с частотами 112,7; 230;

259; 301,4; 444; 458; 552; 615; 698; 753; 780 и  $863 \text{ см}^{-1}$ . Данные линии можно классифицировать относительно колебаний различных молекулярных групп в структуре SFWO. Фононная мода с наибольшей частотой в спектре ( $862 \text{ см}^{-1}$ ),  $\nu_1$ -мода, является валентным растягивающим колебанием октаэдра  $\text{WO}_6$ . В диапазоне  $640\text{--}816 \text{ см}^{-1}$  наблюдаются  $\nu_2$ -моды, которые представляют собой колебания, связанные с антисимметричным растяжением октаэдра  $\text{WO}_6$ . Пик в районе  $400\text{--}480 \text{ см}^{-1}$  идентифицируется как  $\nu_5$ -мода и является деформационным колебанием октаэдра  $\text{WO}_6$ . Низкочастотные фононы в диапазонах  $170\text{--}380 \text{ см}^{-1}$  и  $60\text{--}160 \text{ см}^{-1}$  соответственно относятся к T- и L-модам. Кроме того, интенсивная полоса с центром около  $761 \text{ см}^{-1}$ , по-видимому, связана с  $\nu_1$ -колебаниями  $\text{FeO}_6$ -октаэдра, что отражает появление двухфононного поведения, обусловленного наличием беспорядка в октаэдрических позициях 2a и 2b [Bijelić et al., 2019]. В ферровольфрамите стронция существуют два вида B-позиций 2a и 2b, заполнение которых происходит катионами  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{W}^{6+}$  в случайном порядке, что приводит к появлению двух фононов одинаковой симметрии от  $\text{WO}_6$  и  $\text{FeO}_6$ -октаэдров (двухфононное поведение), которое наблюдалось для  $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9$  керамики [Silva et al., 2010] и наноструктурированного SWFO [Bijelić et al., 2019].

Рассмотрим температурную зависимость спектров КРС ферровольфрамата стронция, при повышении температуры интенсивность спектра уменьшается, а полуширины всех линий растут. Частоты большинства фононных мод уменьшаются при увеличении температуры вследствие расширения элементарной ячейки. Двухфононный пик не обнаруживает никакой температурной зависимости. В низкочастотной области спектра не удалось обнаружить мягкую моду, что является характерным свойством сегнетоэлектриков-релаксоров [Гвасалия и др., 2004].

Наиболее чувствительной к изменению температуры является  $\nu_1$ -мода, которая соответствует валентному колебанию октаэдра  $\text{WO}_6$ . Мода  $\nu_1$  является симметричным растягивающим колебанием  $\text{WO}_6$ -октаэдра, изменение температурной зависимости ее частоты может указывать на деформацию  $\text{WO}_6$ -октаэдра вследствие структурного фазового перехода.

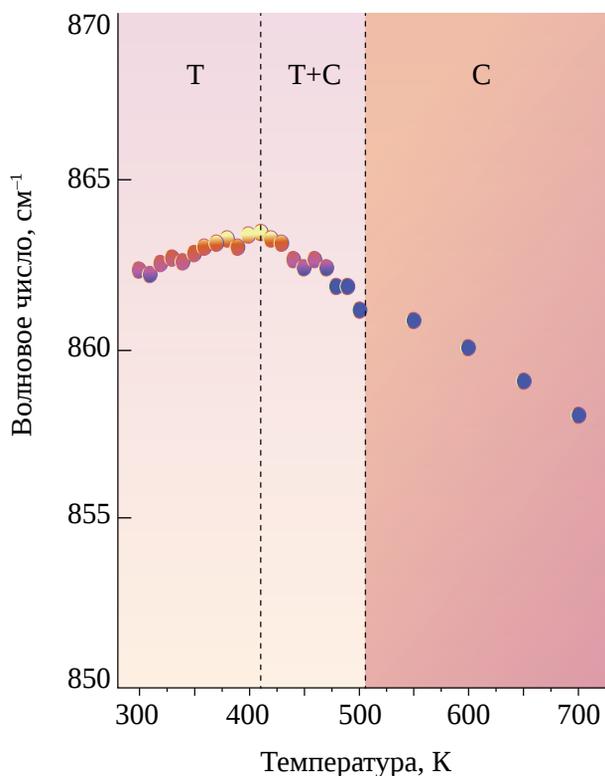
Как показано на рисунке 2, в температурной зависимости частоты моды  $\nu_1$  наблюдается три области, в первой области при повышении температуры от комнатной до  $\sim 410 \text{ K}$  частота колебаний монотонно увеличивается, при этих же температурах по данным рентгеновской дифракции SFWO сохраняет тетрагональную симметрию. Затем происходит перегиб графика частотной зависимости и при



**Рис. 1.** Спектр КРС-керамики  $\text{SrW}_{1/3}\text{Fe}_{2/3}\text{O}_3$  и его аппроксимация при различных температурах

дальнейшем увеличении температуры происходит уменьшение частоты колебаний (вторая область), что совпадает со скачком объема элементарной ячейки [Павленко и др., 2018]. При  $\sim 500$  K происходит изменение наклона графика зависимости, и частота колебаний продолжает линейно уменьшаться в третьей области. Вторая область (410–500 K) совпадает с интервалом температур, в котором наблюдалось постоянство параметра и объема ячейки (инвариантный эффект), что может свидетельствовать о размытом фазовом переходе и области сосуществования тетрагональной и кубической фазы. А в третьей области при температуре больше 500 K наблюдается чистая кубическая фаза.

Как показано на рисунке 1, спектры КРС-керамики SFWO можно аппроксимировать одним и тем же числом фононных мод при различных температурах, снятие вырождения фононов при фазовом переходе в низкосимметричную фазу возможно, но, по-видимому, величина такого расщепления достаточно мала, что свидетельствует об относительно небольшой деформации элементарной ячейки при фазовом переходе.



## Выводы

Исследование динамики решетки двойного железосодержащего перовскита ферровольфрамата стронция показало, что керамика SFWO обладает тетрагональной симметрией с пространственной группой  $I4/m$  при 300 K, а при нагревании испытывает ряд фазовых переходов, сопровождающихся изменением кристаллической симметрии образца. При температуре  $\sim 410$  K происходит частичный пере-

**Рис. 2.** Температурная зависимость частоты  $\nu_1$  фононной моды

ход в высокотемпературную кубическую фазу (по данным рентгеновской дифракции, возможно сосуществование кубической и тетрагональной фазы), а при температуре выше 500 К наблюдается чистая кубическая фаза и линейная температурная зависимость частоты  $\nu_1$ -моды, соответствующей симметричным растягивающим колебаниям  $\text{WO}_6$ -октаэдра.

*Работа выполнена в рамках реализации государственного задания ЮНЦ РАН (проект № 01201354247).*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Анохин А.С., Лянгузов Н.В., Павленко А.В. Динамика решетки в пленках ниобата бария-стронция при  $T = 300\text{--}700$  К // Наука Юга России. 2017. Т. 13. № 2. С. 21–28.

Бабарикин Д.С., Разумная А.Г., Стрюков Д.В., Анохин А.С., Михайкин А.С., Павленко А.В., Широков В.Б., Зинченко С.П., Мухортов В.М. Температурная зависимость фононных и магнитных мод в гетероструктурах мультиферроик – сегнетоэлектрик // Наука Юга России. 2019. Т. 15. № 1. С. 21–30.

Гвасалия С.Н., Лушников С.Г., Россли Б. К вопросу о существовании релаксационной моды в релаксорных сегнетоэлектриках // Кристаллография. 2004. Т. 49. С. 115.

Павленко А.В., Турик А.В., Шилкина Л.А., Кубрин С.П., Русалев Ю.В., Резниченко Л.А., Андрюшина И.Н. Получение, структура, диэлектрические и магнитные свойства керамики  $\text{SrFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$  // Физика твердого тела. 2018. Т. 60. № 3. С. 510–514.

Пятаков А.П., Звездин А.К. Магнитоэлектрические материалы и мультиферроики // УФН. 2012. Т. 182. С. 593.

Ayala A.P., Guedes I., Silva E.N., Augsburg M.S., Del M., Pedregosa J.C. Raman investigation of  $\text{A}_2\text{CoBO}_6$  (A = Sr and Ca, B = Te and W) double perovskites // J. Appl. Phys. 2007. Vol. 101. P. 123511.

Bijelić J., Stanković A., Matasović B., Marković B., Bijelić M., Skoko Ž., Popović J., Štefanić G., Jagličić Z., Zellmer S., Preller T., Garnweitner G., Đorđević T., Smarsly B., Djerdj I. Structural characterization and magnetic property determination of nanocrystalline  $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9$  and  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9$  perovskites prepared by a modified aqueous sol-gel route // CrystEngComm. 2019. Vol. 21. P. 218–227.

Fujioka Y., Frantti J., Kakihana M. Raman Scattering Studies of the  $\text{Ba}_2\text{MnWO}_6$  and  $\text{Sr}_2\text{MnWO}_6$  Double Perovskites // J. Phys. Chem. B. 2006. Vol. 110. P. 777.

Ivanov S.A., Eriksson S.-G., Tellgren R., Rundlof H. Evolution of the atomic and magnetic structure of  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9$ : A temperature dependent neutron powder diffraction study // Mater. Res. Bull. 2001. Vol. 36. P. 2586–2596.

Kimura T., Goto T., Shintani H., Ishizaka K., Arima T., Tokura Y. Magnetic control of ferroelectric polarization // Nature. 2003. Vol. 426. P. 55.

Manoun B., Tamraoui Y., Lazor P., Yang W. Phase transitions in heated  $\text{Sr}_2\text{MgTeO}_6$  double perovskite oxide probed by X-ray diffraction and Raman spectroscopy // Appl. Phys. Lett. 2013. Vol. 103. P. 2.

*Pavlenko A.V., Kubrin S.P., Kozakov A.T., Shilkina L.A., Reznichenko L.A., Nikolskii A.V., Stashenko V.V., Rusalev Y.V., Petrosyan K.S.* Phase transitions, dielectric, magnetic properties and valence of ions in  $A\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_{3\pm}$  (A = Ba, Sr) multiferroic ceramics // *Journal of Alloys and Compounds*. 2018. Vol. 740. P. 1037–1045.

*Silva E.N., Guedes I., Ayala A.P., López C.A., Augsburg M.S., Viola M. del C., Pedregosa J.C.* Optical-active phonons in  $A_3\text{Fe}_2\text{B}''\text{O}_9$  (A = Ca, Sr; B'' = Te, W) double perovskites // *J. Appl. Phys.* 2010. Vol. 107. P. 2–7.

### **СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ**

**Анохин Андрей Сергеевич** – к.ф.-м.н., с.н.с. лаб. физики тонких сегнетоэлектрических пленок ЮНЦ РАН; [anokhin.andrey@gmail.com](mailto:anokhin.andrey@gmail.com)

**Павленко Анатолий Владимирович** – д.ф.-м.н., в.н.с., зав. лаб. наноразмерных активных сред и материалов ЮНЦ РАН; [tolik\\_260686@mail.ru](mailto:tolik_260686@mail.ru)