

ESPECTROS RAMAN DE Rb_2SeO_4

N.E.Massa

*Departamento de Química (QUINOR) y Departamento de Física,
Universidad Nacional de La Plata, cc 962, 1900 La Plata.*

J.M.Igartúa Aldamiz

*Departamento de Física de la Materia Condensada,
Universidad del País Vasco, Apartado 644, Bilbao 48080, España.*

M.Couzi

*Laboratoire de Spectroscopie Moléculaire et Cristalline,
Université de Bordeaux 1, 351 Cours de la Libération, 33405 Talence Cedex, Francia.*

A.L.Echarri, T.Breczewski

*Departamento de Física de la Materia Condensada,
Universidad del País Vasco, Apartado 644, Bilbao 48080, España*

En esta comunicación presentamos resultados preliminares del espectro Raman de Rb_2SeO_4 . Este compuesto, que pertenece al grupo espacial P_{nam} , es isomorfo a temperatura ambiente con K_2SeO_4 . Este último es prototipo de la conocida familia de compuestos que tiene por característica las transiciones de fase en secuencia paraeléctrica - incommensurada - ferroeléctrica.

El espectro Raman de los modos internos de Rb_2SeO_4 tiene, como era de esperar, características similares a las de K_2SeO_4 , observándose un corrimiento hacia frecuencias más bajas del orden de 5 cm^{-1} . Los modos de la red muestran que este compuesto también puede considerarse pseudo-hexagonal ya que la cantidad de modos B_{ig} es menor que la calculada por análisis de grupo factor. Más importante, en estas medidas que ahora están siendo llevadas a cabo, no se observa hasta 98 K ningún modo blando que pueda ser reminiscente al comportamiento del modo amplitud característico de la fase incommensurada en el compuesto prototípico.

Nuestros resultados son coincidentes con cálculos teóricos recientes que identifican el incremento del radio catiónico (de K a Rb) como un factor inhibidor de la secuencia de transiciones de fase arriba mencionada.

K_2SeO_4 es prototípico de la familia de compuestos A_2SO_4 (K,Rb,Cs) con estructura ortorrómbica P_{nam} a temperatura ambiente. Es conocido que el primero de estos tiene una transformación a una fase incommensurada a 129 K a la largo de eje a y "locks-in" a 93 K¹. El origen del ablandamiento rama fonónica en la fase paraeléctrica con condensación a aproximadamente un tercio de la zona de Brillouin, y la consecuente aparición de un modo amplitudón, no amortiguado, en la polarización ... (a,a) ... de los espectros Raman a mas bajas temperaturas, ha dado lugar a numerosas predicciones sobre el origen del cambio de estructura. Es por ello de interés estudiar compuestos isomorfos. El caso de Rb_2SeO_4 es particularmente adecuado para investigar ya que, siendo isoelectrónico, se puede estudiar el efecto del cambio de masa catiónica en un mecanismo hipotético que explique el inicio de la inestabilidad paraeléctrica y de aquí la secuencia de transiciones de fase. Por esta razón aquí comunicamos los resultados preliminares de medidas Raman a temperatura ambiente y a 98 K. Espectros de Rb_2SeO_4 a tempera-

tura ambiente también han sido publicados por Ti et al.

Nuestras medidas han sido llevadas a cabo usando monocristales de Rb_2SeO_4 con un espectrofotómetro Dilor Z 24 tomando espectros a incrementos de 0.5 cm^{-1} en una configuración convencional de *scattering* a 90 grados. Las muestras fueron montadas en el dedo frío de un sistema criogénico a flujo de nitrógeno. De esta manera se evita una posible contaminación con vapor de agua atmosférico en las medidas a temperatura ambiente y se obtiene un adecuado enfriamiento para las bajas temperaturas. El haz excitante fue la línea 5145 Å de un laser de argón con 100 mW de potencia.

La figura 1 muestra los espectros Raman de los fonones de la red. Estos tienen un comportamiento general similar al que se observa en K_2SeO_4 . La polarización diagonal c(aa)b, especies A_g , tiene las bandas mejor definidas, de mayor intensidad y en igual número que en el caso de K_2SeO_4 .³ Cabe sin embargo mencionar que el esperado corrimiento en frecuencia debido al cambio de masa es en

promedio un 50% menor. La excepción es el espectro para la polarización $c(ba)b$, con frecuencia pico distintiva a 66cm^{-1} , cuya posición está en acuerdo con lo esperado por el cambio de masa en la aproximación armónica. Esta banda ancha es acompañada por una muy débil, del lado de frecuencias más altas que también aparece en K_2SeO_4 y son las únicas dos de las siete esperadas del análisis por teoría de grupos y contabilizadas en tabla de correlaciones. Este modo, a 66cm^{-1} , se ve distorsionado por un pico muy fuerte en la misma región espectral (60.5cm^{-1}) que es el más intenso en la configuración $\dots(aa)\dots$. Por esto, y sin descartar totalmente la posibilidad de un degeneramiento accidental, lo asignamos a un "leakage", debido a la especie A_g y así extrínseco de los modos B_{ig} . Los espectros de las polarizaciones $c(bc)b$, $c(ac)b$ de la figura 1 revelan fonones de la red en un mismo número que en el caso de K_2SeO_4 aunque con cambio en las intensidades, relativas. Así, de la misma manera que explicamos en el caso del compuesto prototípico³, esta falta de detección de modos Raman predichos por teoría de grupos y, en particular, la no detección de los restantes en la configuración B_{ig} sugiere que Rb_2SeO_4 es un sistema dinámicamente uniaxial con correlaciones más fuertes a lo largo del eje ortorrómbico c dándole un carácter pseudohexagonal a 300 K.

Como se puede verificar en las figuras 2 y 3, el resto de los espectros corresponden a los modos internos de SeO_4 que son similares a los fonones de deformación y de estiramiento de las vibraciones internas en K_2SeO_4 con el correspondiente desdoblamiento del grupo espacial $D_{2h}^{1\sigma}$. Al igual que en los espectros de este último, ilustrados en las referencias 3 y 4, el modo de estiramiento simétrico, aquí a 835cm^{-1} , tiene una intensidad dominante en varios ordenes de magnitud respecto del resto de las bandas correspondientes a las vibraciones internas. Consecuentemente, bandas débiles en las polarizaciones $c(bc)b$ y $c(ac)b$ a la misma frecuencia deben interpretarse como "leakages" de esa banda.

El inserto de la Figura 1, $c(aa)b$ muestra otro resultado de interés de nuestros espectros Raman. Aquí vemos que, a diferencia de K_2SeO_4 , el espectro $\dots(aa)\dots$ a 98 K no revela la aparición de un modo blando atribuible al amplitudón. Este espectro de Rb_2SeO_4 es característico de un sistema a bajas temperaturas con reducción del medio ancho a medio máximo de las bandas acompañado con

un corrimiento a frecuencias más altas. Este resultado corrobora medidas por difracción de rayos X⁵ que indican a estas temperaturas el grupo espacial $D_{2h}^{1\sigma}$ para Rb_2SeO_4 . Es también dable destacar que el comportamiento anómalo del modo $\dots(a,a)\dots$ a 74cm^{-1} en K_2SeO_4 (figura 5 en ref.6) está ausente del correspondiente a 60cm^{-1} en Rb_2SeO_4 a pesar de que ambos comparten un mismo nivel de intensidad relativa entre los fonones de la red. Además, algunos fonones identificados en K_2SeO_4 con medidas del umbral de absorción⁷ no tienen la misma intensidad ni muestran, en el compuesto aquí estudiado, el mismo perfil de banda. Los espectros de Rb_2SeO_4 a bajas temperaturas en las diferentes polarizaciones guardan una correlación directa con los a temperatura ambiente.

En resumen, hemos discutido los espectros Raman de Rb_2SeO_4 a temperatura ambiente y a 98 K, concluyendo que este compuesto, hasta estas temperaturas, no presenta la inestabilidad estructural que es remarcable en K_2SeO_4 . Este comportamiento corrobora el rol que el tamaño efectivo catiónico, en la posición $K(\alpha)$ de la celda unidad, juega en la estabilización de la estructura P_{nam} . Etxebarria et al⁸ encontró que la sustitución del ión potasio por cesio estabiliza la rama Σ_2 amortiguando las rotaciones del tetraedro selenato.

Es por ello deseable conocer espectros Raman de Rb_2SeO_4 a 20K, ahora siendo medidos. Estos serán comunicados próximamente.

RECONOCIMIENTOS

Uno de nosotros (N.E.M.) desea expresamente agradecer la amistad manifestada por sus colegas del Departamento de Física de la Materia condensada de la Universidad del País Vasco, Bilbao, durante su estadía en Lejona hecha posible por una subvención de la dirección General de Investigación Científica y Técnica, España. En este Departamento se realizaron las mediciones correspondientes al presente trabajo.

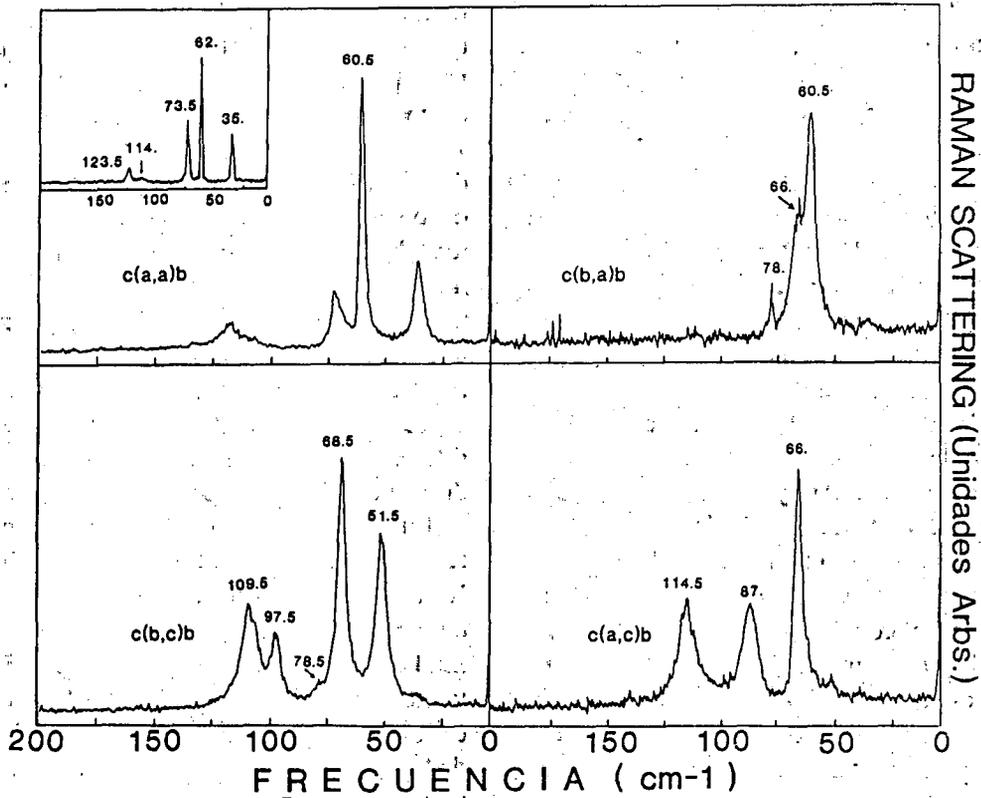


Figura 1: Espectros Raman de Rb_2SeO_4 de los fonones de la red a temperatura ambiente. El espectro para la polarización $c(b,a)b$ (expandido $\times 4$) tiene como banda dominante, a $60,5 \text{ cm}^{-1}$, la activa en la configuración diagonal. La figura insertada muestra el espectro $c(a,a)b$ a 98 K .

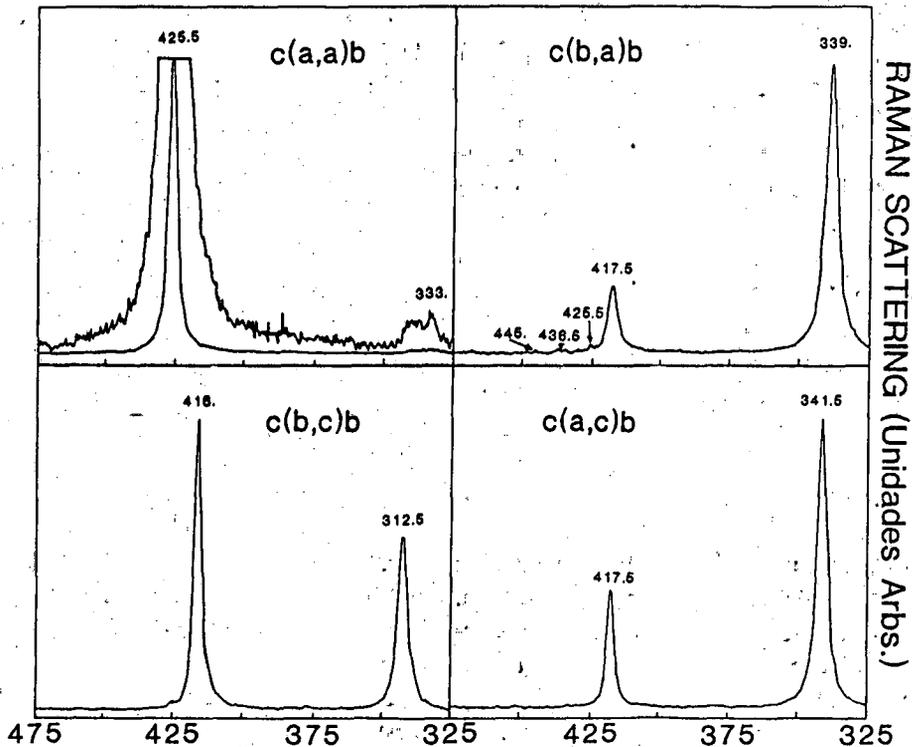


Figura 2: Espectros Raman de Rb_2SeO_4 en la zona de los fonones de deformación del ion SeO_4 a temperatura ambiente.

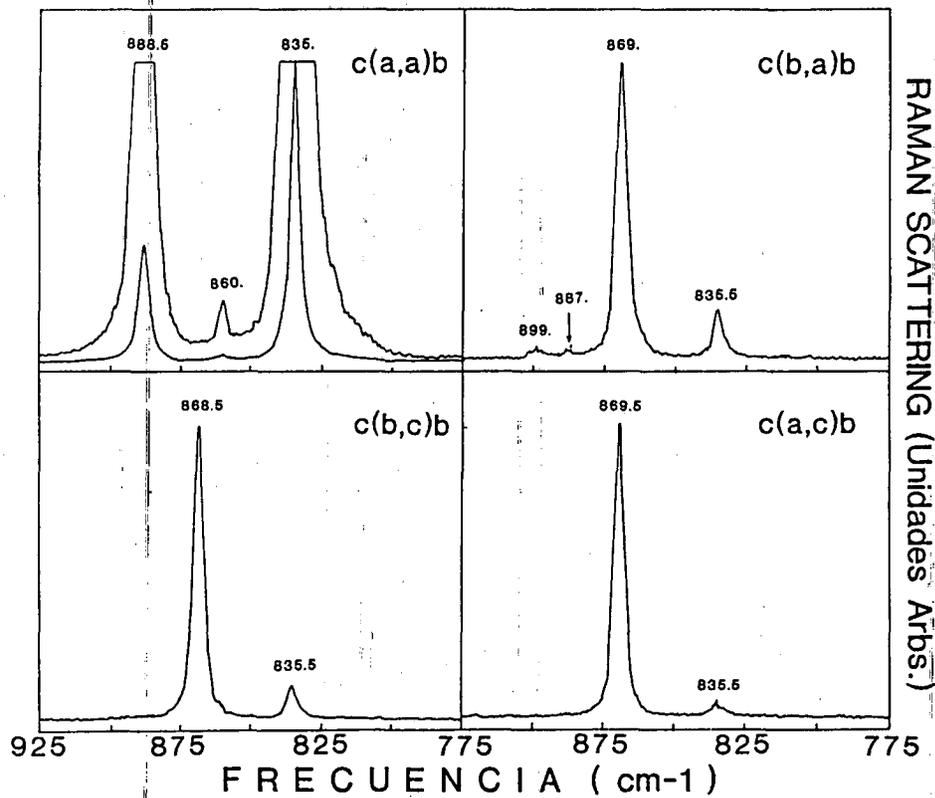


Figura 3: Espectros Raman de Rb_2SeO_4 en la zona de los fonones de estiramiento del ion SeO_4 a temperatura ambiente.

Tabla de Correlaciones

acust	TABLA DE CORRELACIONES						
	transl	librac	U^1	U^2	U^3	U^4	
A_g	0	6	1	1	1	1	$c(a,a)b$
B_{1g}	0	6	1	1	2	2	$c(b,a)b$
B_{2u}	1	5	1	1	2	2	$E//b$
B_{3u}	1	5	1	1	2	2	$E//a$
A_u	0	3	2	0	1	1	
B_{1u}	1	2	2	0	1	1	$E//c$
B_{2g}	0	3	2	0	1	1	$c(a,c)b$
B_{3g}	0	3	2	1	1	0	$c(b,c)b$

externos internos

REFERENCIAS

1. M.Iizumi, J.D.Axe, G.Shirane y K.Shimaoka, Phys. Rev. B 15, 4395 (1977).
2. S.S.Ti, F.A.Kettle and O.Ra, J.Mol. Spectroscopy 5, 325 (1976).
3. P.Echegut, f.Gervais y N.E.Massa, Phys. Rev. B 31, 581, (1885).
4. N.E.Massa y V.Lemos, Phys. Rev. B 33, 3379 (1986).
5. F.J.Zuñiga y T.Breczewski. Comunicación privada.
6. P.Echegut, F.Gervais y N.E.Massa, Phys.Rev. B.34, 278 (1986).
7. S.Pacesova, B.Brezina, L.Jastratik, Phys. Stat. Sol. (b) 116, 645 (1983).
8. I.Etxebarria, J.M.Perez-Mato, A.Criado, Phys. Rev.B 42, 8482 (1990).