

RAMAN SCATERING DE CS_2SEO_4 A 20 K

Josu M. Igartua

Departamento de Física de la materia condensada, Facultad de Ciencias, Universidad del País Vasco (E.H.U.), Apartado 644, 48080 Bilbao, España.

Laboratoire de Spectroscopie Moléculaire et Cristalline, Université de Bordeaux Y, 33405 Talence CEDEX, Francia.

Néstor E. Massa

Programa QUINOR-Departamento de Química y Departamento de Física, Universidad Nacional de la Plata, C.C. 962, (1900) La Plata, Argentina.

Michel Couzi

Laboratoire de Spectroscopie Moléculaire et Cristalline, Université de Bordeaux Y, 33405 Talence CEDEX, Francia.

Angel López Echarri

Departamento de Física de la materia condensada, Facultad de Ciencias, Universidad del País Vasco (E.H.U.), Apartado 644, 48080 Bilbao, España.

Tomasz Brezowski

Departamento de Física de la materia condensada, Facultad de Ciencias, Universidad del País Vasco (E.H.U.), Apartado 644, 48080 Bilbao, España.

Cs_2SeO_4 es miembro de la familia de compuestos A_2BX_4 que tiene como prototipo a K_2SeO_4 perteneciente al grupo espacial $Pnam$ a temperatura ambiente. En esta comunicación discutimos su espectro Raman polarizado a 20 K. Los fonones de los modos de estiramiento, entre 800 cm^{-1} y 430 cm^{-1} , tienen similares características a las del prototipo a temperatura ambiente. En particular, se pondrá énfasis en las disímiles secciones eficaces de distintos modos que aún no perteneciendo a las especies permitidas aparecen en los espectros con intensidad dominante. La región espectral de los fonones de la red, entre 0 cm^{-1} y 150 cm^{-1} , revela que si bien el número de bandas para las especies A_g , B_{2g} , B_{3g} están de acuerdo con lo estimado por la teoría de grupos para la especie B_{1g} solo hay dos bandas fuertes, y una serie de modos extremadamente débiles y de origen cuestionable, de las siete predichas para el grupo espacial $Pnam$. Nuestros resultados también confirman la ausencia de transiciones de fase en este compuesto hasta 20 K.

Cs_2SeO_4 es otro compuesto de la familia A_2SeO_4 de los cuales la fase para eléctrica ortorrómbica, grupo espacial $Pnam-D_{2h}^{16}$, de K_2SeO_4 a temperatura ambiente es prototípica. Este compuesto tiene una anomalía estructural cuasi-unidimensional que se manifiesta en una transición conmensurada-inconmensurada a 129K a lo largo del eje a que desaparece en una superestructura, triplicándose la celda unidad, a 93K.¹ Es conocido que esta secuencia es acompañada por un modo blanco en la fase paraeléctrica que condensa a aproximadamente a un tercio de la zona de Brillouin, un modo amplitudón Raman activo debajo de nuevos modos duros denotando las consecuencias del doblado de la zona de Brillouin en una estructura de más baja simetría.

Cs_2SeO_4 también cristaliza a temperatura ambiente en el grupo espacial $Pnam-D_{2h}^{16}$ con cuatro fórmulas unidad por celda cristalográfica.² Nuestro propósito es analizar su espectro polarizado Raman

a bajas temperaturas a fin de corroborar medidas preliminares ya publicadas^{2,3} y confirmar el tren señalado por medidas Raman de Rb_2SeO_4 respecto a evidencia espectroscópica y que de acuerdo a cálculos de la dinámica de la red⁵ indica el incremento catiónico como factor inhibitor de la secuencia paraeléctrica-inconmensurada-ferroeléctrica.

Monocristales de Cs_2SeO_4 fueron crecidos isotérmicamente a 305K por el método de crecimiento en soluciones acuosas con las apropiadas sales iniciales. Los monocristales incoloros así obtenidos son transparentes y de buena calidad óptica. Las muestras fueron cortadas y preparadas en la forma de cubos de alrededor de $3 \times 3 \times 3\text{ mm}^3$. Los espectros Raman fueron tomados en espectrofotómetro Dilor Z-24 con triple monocromador equipado para detección con un fotomultiplicador Hamamatsu acoplado a un sistema contador de fotones. La línea 5145 Å de un láser de argón Spectra-Physics mode-

lo 171 ha sido usada como excitación con 100 mW de potencia incidente. La ranura espectral fue usada con un ancho de 1cm^{-1} . Las muestras fueron montadas, en una configuración para scattering de 90 grados, dentro de un portamuestras casero con atmósfera de He. Este a su vez fue montado en un sistema criogénico a He Cryodine modelo 20.

La Fig.1 muestra los espectros Raman de los fonones de la red a 20K.

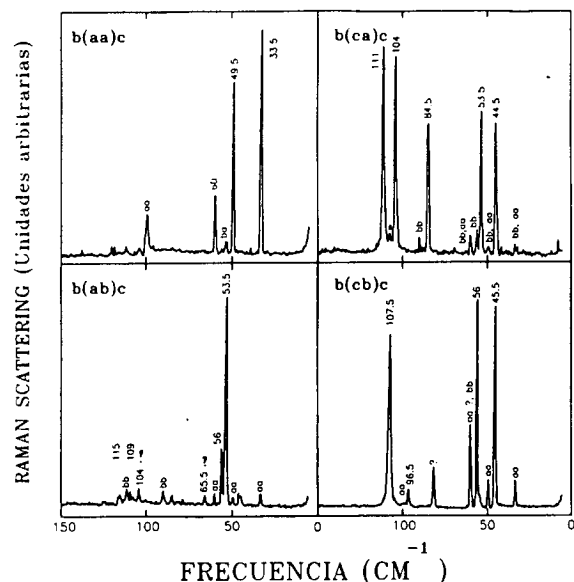


Fig. 1: Espectros Raman de Cs_2SeO_4 de los fonones de la red a 20K. El posible origen de las bandas no predichas por teoría de grupos es señalada por las polarizaciones en las cuales se manifiestan con mayor intensidad.

En general, los modos observados tienen un perfil simétrico excluyendo cualquier anomalía fonónica. Las especies A_g , $b(aa)c$; B_1g , $b(ab)c$; B_2g , $b(ca)c$; B_3g , $b(cb)c$ muestran espectros mejor definidos, con igual número de bandas y con el esperado corrimiento a más bajas frecuencias respecto de Rb_2SeO_4 (Ref.4). La ausencia en la polarización $\dots(aa)\dots$ del modo blando amplitudón, característico de la fase incommensurada es definitiva. Es, además, destacable la intensidad y lo bien definidas que están las dos bandas activas en la configuración $b(ab)c$. En particular, cuando se compara con la del espectro típico de K_2SeO_4 para la misma configuración, donde el ancho de la banda a altura media para ambos picos es de 25cm^{-1} , sugiere que en el compuesto prototípico esta banda es producto no solo de un modo activo del centro de la zona de Brillouin sino que tiene una contribución con vector de onda diferente de cero como resultante de un

defecto, que reduce la longitud de coherencia y así activando parte de la curva de dispersión.

Por otra parte, también es de hacer notar que a estas temperaturas también aparecen muchas otras bandas muy débiles asignadas como originándose en otras polarizaciones en los cuales hay picos a idénticas frecuencias pero de mayor intensidad relativa. En la Fig.1 aparecen explícitamente las polarizaciones probables correspondientes al origen del mayor número de líneas espúreas. Por esto, esta misma configuración confirma las conclusiones ya alcanzadas en los compuestos discutidos^{4,6} respecto a que la ausencia del mayor número de bandas predichas por teoría de grupos para la especie B_1g indica el carácter pseudo-hexagonal, a lo largo del eje ortorrómbico c , de los compuestos $A_2\text{SeO}_4$ ($A=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$).

Las figuras 2 y 3 muestran todos los espectros de los fonones internos de la subred selenato SeO_4 en el grupo espacial D_{2h}^{16} . Estos son similares a los encontrados para los de deformación y estiramiento de las vibraciones internas en Refs. 4,6 y 7.

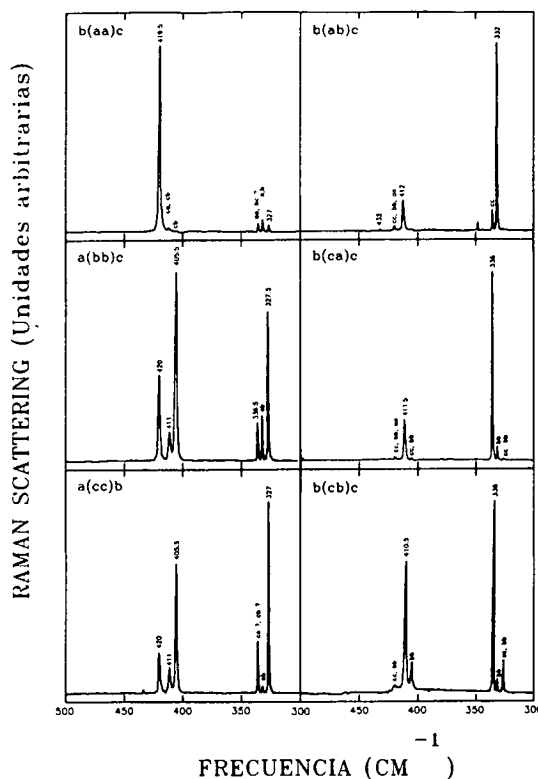


Fig. 2: Espectros Raman de Cs_2SeO_4 en la región espectral de deformación del ion de SeO_4^- a 20K. El posible origen de las bandas no predichas por teoría de grupos es señalada por las polarizaciones en las cuales se manifiestan con mayor intensidad.

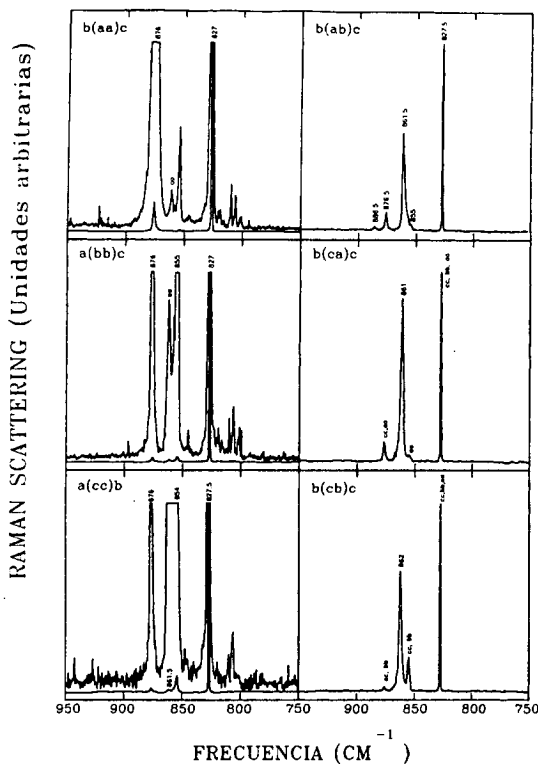


Fig. 3: Espectros Raman de Cs_2SeO_4 en la región espectral de los fonones de estiramiento del ion SeO_4^- a 20K. El origen posible de las bandas no predichas por teoría de grupos es señalado por las polarizaciones en las cuales se manifiestan con mayor intensidad.

Aquí, como en los anteriores el modo interno A_g de estiramiento simétrico a 827.5 cm^{-1} tiene una intensidad dominante en varios ordenes de magnitud relativa al resto de las bandas correspondientes a estas vibraciones. Consecuentemente, como ya lo hemos hecho en las referencias anteriores^{4,6}, las bandas de mayor intensidad que aparecen a 827.5 cm^{-1} en las polarizaciones $b(ca)c$ y $b(cb)c$, prohibidas según el cálculo de teoría de grupos, deben interpretarse como "leakages" de esa banda. Por otra parte, este razonamiento debe hacerse extensivo a muchos modos a lo largo del espectro que pueden llegar a interpretarse degeneraciones accidentales, pero que en realidad, son debidas al mal alineamiento de las direcciones cristalográficas del cristal relativo al haz de luz. Las variaciones entre espectro y espectro, para una misma configuración, pero usando distintos cristales nominalmente similares en calidad óptica, suelen resultar en cambios arbitrarios de la intensidad relativa de las bandas cuestionables que sugiere que la presencia de estas bandas en dichos espectros no es intrínseca de los mismos.

La Fig.4 también muestra modos vibracionales accesorios a la banda principal del fonón de estira-

miento simétrico perfectamente definidas a 20K. Como en el caso de K_2SeO_4 (ref.4) atribuimos la actividad de las mismas a la abundancia natural isotópica en el tetraedro selenato. Sin embargo, también notamos que en el presente caso en este espectro hay por lo menos 6 bandas mientras que en K_2SeO_4 solamente observamos tres. esta diferencia todavía no es entendida y será discutida en detalle en otra parte.

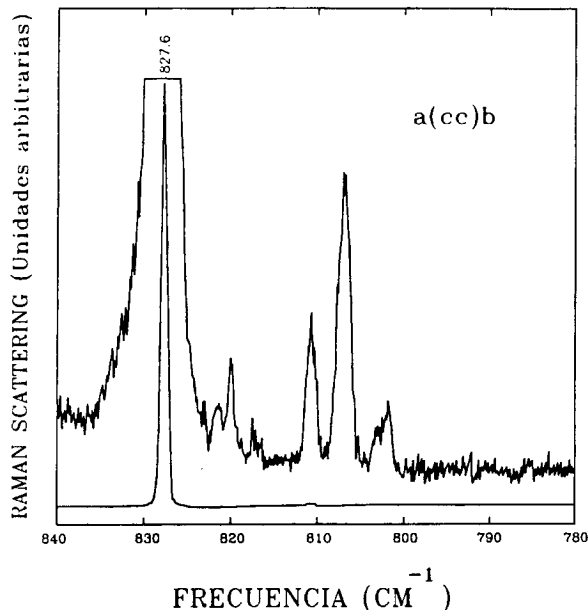


Fig.4. detalle de la contribución isotópica en el espectro $a(cc)b$ a 20K en la región de estiramiento simétrico.

TABLA DE CORRELACIONES

	acust	transl	librac	U_1	U_2	U_3	U_4	
A_g	0	6	1	1 ¹	1 ²	2 ³	2 ⁴	$c(a,a)b$
B_{1g}	0	6	1	1	1	2	2	$c(b,a)b$
B_{2u}	1	5	1	1	1	2	2	$E//b$
B_{3u}	1	5	1	1	1	2	2	$E//a$
A_u	0	3	2	0	1	1	1	
B_{1u}	1	2	2	0	1	1	1	$E//c$
B_{2g}	0	3	2	0	1	1	1	$c(a,c)b$
B_{3g}	0	3	2	1	1	1	0	$c(b,c)b$

externos internos

Concluyendo, en la presente comunicación presentamos los espectros de Cs_2SeO_4 a 20K. Al igual que en el caso de Rb_2SeO_4 estos no muestran bandas débiles que apareciendo al lado de una principal son indicadoras de doblamiento de la zona de Brillouin debido a la aparición de una superestructura a más bajas temperaturas. Esto y la ausencia

del modo amplitudón confirma, a diferencia de K_2SeO_4 la estabilidad de este compuesto hasta 20K.

REFERENCIAS

1. M. Izumi, J. D. Axe, G. Shirane y K. Shimaoka, Phys. Rev. **B 15**, 4395 (1977).
2. S. S. Ti, F. A. Kettle y O. Ra, J. Mol. Spectroscopy **5**, 325 (1976).
3. L. Ethier, N. E. Massa, A. Béliveau y C. Carlona, Can. J. of Phys. **67**, 657 (1989).
4. N. E. Massa, J. M. Igartua, M. Couzi, A. López-Echarri y T. Breczewski. Enviado a publicación. También, Anales AFA **3**, 292 (1991).
5. Y. Etxebarria, J. M. Pérez-Mato y A. Criado, Phys. Rev. **B 42**, 8482 (1990).
6. P. Echegut, F. Gervais y N. E. Massa, Phys. Rev. **B 31**, 581 (1985).
7. N. E. Massa y V. Lemos, Phys. Rev. **B 33**, 3379 (1986).