

六氯铅铵晶体相变的拉曼散射研究

史金荣^a 徐永晨^a 吴翔^{b, a}

(^a, 同济大学波耳固体物理研究所, 上海 200092)
(^b, 中国科学院材料物理中心, 沈阳 110015)

摘 要 在 5 K~300 K 的温度范围内对六氯铅铵晶体进行了拉曼散射测量, 该晶体在 $T_c = 78$ K 发生从立方结构(O_h^h)至三方结构(C_3^h)的二级相变. $PbCl_6^{2-}$ 八面体 A_1 模和 NH_4^+ 四面体 A_1 模的拉曼频移在 T_c 时出现极大值. 八面体 T_2 模、四面体 T_2 模和外振动 T_2 模在 T_c 以下发生连续分裂. 另外在 T_c 以下观测到对应于高温相 $PbCl_6^{2-}$ 八面体 T_1 模的软模.

关键词 拉曼散射, 结构相变, 六氯铅铵.

1 引 言

六卤素金属化合物 A_2MX_6 (A : +1 价金属或铵离子, M : +4 价金属, X : -1 价卤素) 是一种离子化合物, 室温下具有立方反萤石结构, 空间群为 O_h^f . 这类化合物在低温下发生结构相变至低对称相, 故常用它们来研究晶格软模、结构相变和晶格动力学. 六卤金属铵化合物 $(NH_4)_2MX_6$ 被大量用来研究铵离子的运动. 因为铵离子和 MCl_6^{2-} 离子的半径值相当接近, 很长时间来都认为 $(NH_4)_2MCl_6$ 保持面心立方结构直至液氮温度. 可近年来发现 $(NH_4)_2PbCl_6$ 和 $(NH_4)_2TeCl_6$ 晶体在稍高于液氮温度发生结构相变^[1~6].

粉末 $(NH_4)_2PbCl_6$ 样品的核四极共振、核磁共振^[1]和中子衍射^[2]结果表明: $(NH_4)_2PbCl_6$ 在 80 K 发生从立方结构至三方结构 (空间群为 C_3^h) 的结构相变, 相变是由于 $PbCl_6^{2-}$ 八面体绕立方相三度轴的转动而引起. 该材料的晶格振动及其对相变的影响尚不清楚, 为此本工作在 5 K~300 K 范围内对 $(NH_4)_2PbCl_6$ 单晶样品的全部拉曼活性模进行了测量. 在低温相分别观测到 $PbCl_6^{2-}$ 八面体内模、铵离子内模和晶格外模的分裂, 同时观测到一个晶格模的软化. 粉末样品的某些拉曼活性模特征在文献[1]中已有报道.

2 实 验

实验中所用 $(NH_4)_2PbCl_6$ 晶体是用水溶液方法生长, 自然形状呈八面体. 单晶比粉末样品具有低的散射本底和高的信噪比. 拉曼散射实验所用的光源为 Spectra Physics 公司的 Model 165 氩离子激光器. 波长为 514.5 nm. 实验配置为背散射, 照射在样品表面上的激光功率约为 100 mW. 散射光经收集透镜变成平行光后, 再由长焦距会聚透镜会聚在 Spex-14018 双单

色仪的入射窗口。来自双单色仪的光信号由 RCA-C31034 光电倍增管和 SSR1120 光子计数器接收, 然后由微机处理得到散射光谱。谱线波数的绝对误差小于 0.5 cm^{-1} 。样品由氮气流制冷, 可在 $5 \text{ K} \sim 300 \text{ K}$ 范围内任意控制样品的温度, 精度可达 0.2 K 。

3 结果与讨论

在高温立方相, 观测到 PbCl_6^{2-} 八面体的所有拉曼散射特征谱线 A_{1g} 、 E_g 、 T_{2g} 模, 以及 NH_4^+ 四面体的三条特征谱线 A_1 、 E 、 T_2 弯曲振动模, 只有 T_2 伸缩振动模未观测到。另外晶格的外振动 T_{2g} 模也被观测到。

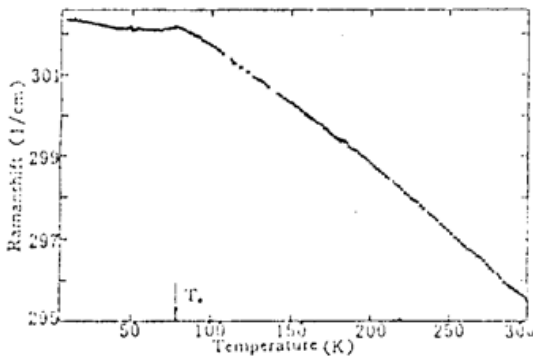


Fig. 1 The temperature dependence of the Raman shift of the A_{1g} mode of the PbCl_6^{2-} octahedron

当温度下降到 78 K 左右时, 拉曼谱线的特征表现出明显的相变行为。 PbCl_6^{2-} 八面体 A_{1g} 模的拉曼频移在此温度(即相变温度 T_c) 出现一个极大值, 如图 1 所示。拉曼频移随着温度从室温降至相变温度, 单调上升至极大值, 随着温度继续下降, 先从极大值减小, 然后继续单调上升。 T_{2g} 模在相变温度 T_c 以下发生连续分裂, 如图 2(a) 所示。在 T_c 以上以及 T_c 以下大约 10 K 的范围内只有一条拉曼谱线。随着温度低于 T_c 值的增大, 逐渐清晰地观测到两条拉曼谱线。分裂谱线的频移差随着温度的下降单调增大。图 2(b) 显示了 $T = 117.8 \text{ K}$, 7.0 K 时的拉曼散射谱。 T_{2g} 模的结果与文献[1]中粉末样品的结果

一致。 E_g 模的频移也在相变温度 T_c 出现一个极大值。

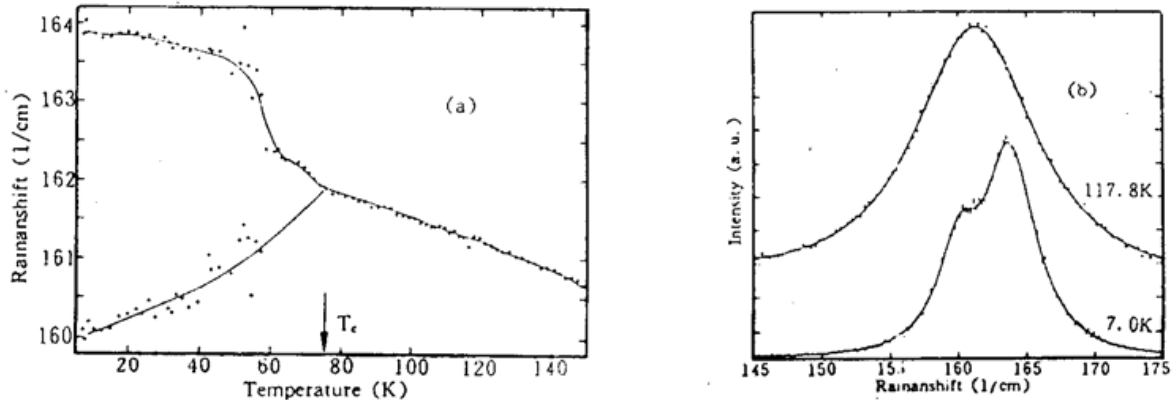


Fig. 2 (a) The temperature dependence of the T_{2g} mode of of the PbCl_6^{2-} octahedron, (b) The Raman scattering spectra at $T = 117.8 \text{ K}$ and 7.0 K

对于 NH_4^+ 四面体, A_1 模的拉曼频移在 78 K 出现一个比 PbCl_6^{2-} 八面体 A_{1g} 模更为明显的极大值, 如图 3 所示。 T_2 弯曲振动模在相变温度 T_c 附近出现一个类似于 PbCl_6^{2-} 的 T_{2g} 模的谱线分裂, 如图 4 所示。图 4 中同时画出了 $T = 101.8 \text{ K}$ 和 30.2 K 时的拉曼散射谱。在相变温度以下, 观测到一条频移单调下降的拉曼谱线(图 5), 其频移对应于 T_2 伸缩振动模, 频移的温度依赖关系非常类似于 T_2 弯曲振动模分裂后的频移低的一支。考虑到拉曼谱线的频移随着温度的下降一般都是上升的, 此谱线的特征暗示着 T_2 伸缩振动模在相变温度的分裂, 只是在高温相该模本身和在低温相该模的频移高的一支未被观测到而已。对 E 模未观测到明显的拉曼频移极值或谱线分裂。

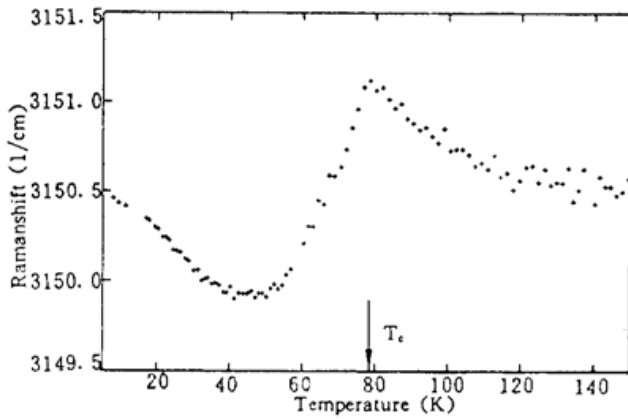


Fig. 3 The temperature dependence of the Raman shift of A_1 mode of the ammonium tetrahedron

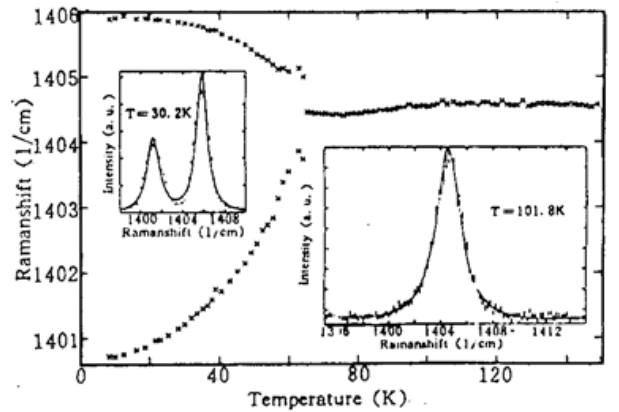


Fig. 4 The temperature dependence of the T_2 bending mode of the ammonium tetrahedron and the Raman scattering spectra at $T = 30.2$ K and 101.8 K

在相变温度 T_c 以下，外振动 T_{2g} 模也发生类似于 $PbCl_6^{2-}$ 八面体 T_{2g} 模和 NH_4^+ 四面体 T_2 模的连续分裂，如图 6 所示。在高温相时，该模位于 $PbCl_6^{2-}$ 八面体 T_{2g} 模的左脚下。随着温度下降，拉曼谱线的半宽下降，该模渐变为清晰的谱线，且在 T_c 温度以下分裂。 $T = 105.0$ K, 9.0 K 时的拉曼谱也同时在图 6 中绘出。文献[1]中因采用粉末样品，只在 $T = 10$ K 时观测到一条对应于外振动 T_{2g} 模的谱线，而在更高的温度未观测到任何对应于外振动 T_{2g} 模的谱线。

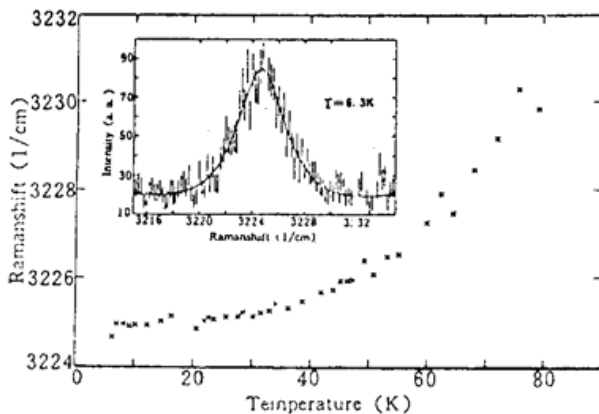


Fig. 5 The temperature dependence of the T_2 breathing mode in the low temperature phase

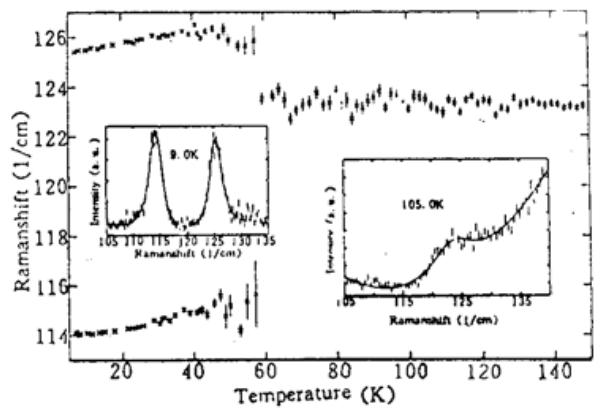


Fig. 6 The temperature dependence of the external vibrational T_{2g} mode and the spectra at $T = 9.0$ K and 105.0 K

以上拉曼频移的极大值和谱线的分裂表明， $(NH_4)_2PbCl_6$ 晶体确实发生了结构相变。由于 $PbCl_6^{2-}$ 八面体 A_{1g} 模和 NH_4^+ 四面体 A_1 模的频移极大值出现在 78 K，由拉曼散射测量确定的相变温度是 78 K，与核四极共振测量^[1]中的 80 K 相一致。低温相只有一条 A_{1g} 模和 A_1 模谱线暗示，在低温相所有的 $PbCl_6^{2-}$ 八面体和所有的 NH_4^+ 四面体分别具有相同的位置对称性和周围环境。 $PbCl_6^{2-}$ 八面体 T_{2g} 模、 NH_4^+ 四面体 T_2 模和外振动 T_{2g} 模的双谱线连续分裂表明， $T = 78$ K 的结构相变是一个二级相变。

除了上述明显表示晶格相变的拉曼活性模的温度特性外，在相变温度 T_c 以下，还观测到一个晶格软模，其拉曼频移平方的温度依赖关系和 $T = 6.4$ K 时的拉曼谱如图 7 所示。图中拉曼频移平方随温度上升单调下降至 63 K。在 63 K $< T < T_c$ 范围内，拉曼散射峰移到瑞利散射峰之内而难以观测。图中虚线暗示了在接近相变温度时拉曼频移变化的趋势，即在趋近 T_c 时，软模频率趋向于零。

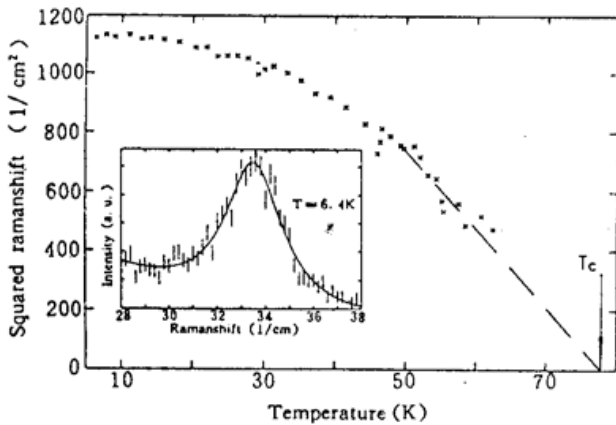


Fig. 7 The temperature dependence of the squared Raman shift of the soft mode the spectrum at $T = 6.4$ K

低温相的软模频移趋向于零的软化也表明在 T_c 的相变是一个二级相变。由中子衍射^[2]结果, 低温相 $(\text{NH}_4)_2\text{PbCl}_6$ 晶体的空间群为 C_{3i}^2 。考虑到 PbCl_6^{2-} 八面体 A_{1g} 、 E_g 模和 NH_4^+ 四面体 A_1 、 E 模在低温相的单模行为, 软模对应于布里渊区中心 Γ 点 PbCl_6^{2-} 八面体刚性转动的旋转对称 T_{1g} 模的软化。

低温下³⁵Cl和³⁷Cl核四极共振的单谱线特征^[1]表明在低温相所有氯原子核处于相同的位置。这种单谱线特征暗示着相变中的位移量不是绕立方相四度轴, 而是绕立方相三度轴的转动, 从而导致低温相的三方对称性。

$(\text{NH}_4)_2\text{PbCl}_6$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{TeCl}_6$ 与其它 $(\text{NH}_4)_2\text{MCl}_6$ 不同, 分别在 $T = 78$ K 和 88 K 发生类似的结构相变至低温相的三方结构^[3~6]。在立方相 $(\text{NH}_4)_2\text{MCl}_6$ 化合物中的铵离子具有正四面体对称性 T_d , 其绕它们三度轴转动的势垒相当低, 只有 300 K~800 K^[7, 8]。在室温下铵离子作快的受阻转动, 当温度下降到 50 K 以下时, 它作量子隧道跃迁运动。而 $(\text{NH}_4)_2\text{PbCl}_6$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{TeCl}_6$ 具有比其它 $(\text{NH}_4)_2\text{MCl}_6$ 化合物都高的绕三度轴转动的势垒^[7, 8], 低温下铵离子的量子隧道跃迁运动变得困难。而铵离子运动与 PbCl_6^{2-} 八面体的运动是相互耦合的, 耦合的最终结果是 PbCl_6^{2-} 八面体自身绕立方体三度轴转动而有利于铵离子的运动, 从而使整个晶格的结合能达到最小。

结 论 $(\text{NH}_4)_2\text{PbCl}_6$ 晶体在 $T_c = 78$ K 发生从立方相 (O_h^3) 至三方相 (C_{3i}^2) 的二级相变。八面体 T_{2g} 模、四面体 T_2 模和外振动 T_{2g} 模在 T_c 以下出现连续的双谱线分裂。八面体 A_{1g} 模和四面体 A_1 模的拉曼频移在 T_c 时达到极大值。低温相 T_c 时频移趋于零的软模对应于布里渊区中心 Γ 点 PbCl_6^{2-} 八面体刚性转动的旋转对称 T_{1g} 模的软化。相变的原因是铵离子高的绕三度轴转动的势垒导致八面体绕立方相三度轴转动。

衷心感谢德国波鸿鲁尔大学实验物理研究所固体光谱组 J. Pelzl 教授在实验方面的支持。感谢日本 Azabu 大学普通教育学院 Y. Kume 副教授提供了晶体样品。

参 考 文 献

- [1] C. Dimitropoulos, J. Pelzl, NQR-NMR and Raman study of a structural phase transition in $(\text{NH}_4)_2\text{PbCl}_6$. *Z. Naturforschung*, 1989, **44a**(5): 109~116
- [2] R. L. Armstrong, B. Lo, B. M. Powell, Neutron diffraction study of the structure of the antifluorite crystal $(\text{NH}_4)_2\text{PbCl}_6$. *Canad. J. Phys.*, 1989, **67**(10): 1040~1043
- [3] U. Kawald, S. Müller, J. Pelzl et al., Phase transitions in natural and deuterated $(\text{NH}_4)_2\text{TeCl}_6$. *Solid State Commun.*, 1988, **67**(3): 239~241
- [4] R. L. Armstrong, P. Dufort, B. M. Powell, Neutron diffraction study of the structure of the antifluorite crystal $(\text{NH}_4)_2\text{TeCl}_6$. *Canad. J. Phys.*, 1991, **69**(2): 137~141
- [5] C. Dimitropoulos, J. Pelzl, F. Borsa, ²D NMR and ³⁵Cl nuclear-quadrupole-resonance study of ammonium-ion motion and phase transitions in natural and deuterated $(\text{NH}_4)_2\text{TeCl}_6$. *Phys. Rev. (B)*, 1990, **41**(7): 3914~3919

- [6] Y. Kume, Y. Mayzaki, T. Matsuo *et al.*, A strong isotope effect in the low-temperature property of ammonium hexachlorotellurate. *Europhysics Letters*, 1991, **16**(3) : 265~270
- [7] J. Pelzl, C. Dimitropoulos, Effect of deuteration on the phase transitions and on the critical dynamics in ammonium hexachlorometallates. *Z. Naturforschung*, 1994, **49a**(2) : 232~246
- [8] M. Prager, A. M. Raaen, I. Svare, Tunnel splitting in ammonium hexachlorides. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 1983, **16**(3) : L181~L186

Raman Scattering Study of Phase Transition in $(\text{NH}_4)_2\text{PbCl}_6$ Crystal

Shi Jinrong^a Xu Yongchen^a Wu Xiang^{b, a}

(^a, Pohl Institute of Solid State Physics, Tongji University, Shanghai 200092

^b, International Center for Materials Physics, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015)

(Received 5 May 1995)

Abstract The Raman scattering measurement of ammonium hexachloroplumbate crystal has been presented. A second order structural phase transition from cubic (O_h^5) to trigonal structure (C_{3i}^2) at $T_c = 78$ K was observed in this crystal. The Raman frequency shifts of the A_{1g} mode of the PbCl_6^{2-} octahedron and A_1 mode of the ammonium tetrahedron have a maximum value at T_c . Line splittings of the T_{2g} mode of the PbCl_6^{2-} octahedron, the T_2 modes of the ammonium tetrahedron and the external vibrational T_{2g} mode have been observed below T_c , along with a soft mode corresponding to the T_{1g} mode of the PbCl_6^{2-} octahedron in the high temperature phase.

Key words Raman scattering, structural phase transition, ammonium hexachloroplumbate.