

RAMAN SCATTERING DE A_2ZnCl_4 ($A = K, Rb$) PARA PROPAGACION FONONICA A LO LARGO DE LOS EJES ORTORROMBICOS PRINCIPALES

N. E. Massa

Departamento de Física y Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, C. C. 67, 1900 La Plata

En la presente comunicación se hace una breve reseña sobre la actividad Raman de los modos vibracionales internos de K_2SeO_4 y de A_2ZnCl_4 ($A = K, Rb$), medidos en una configuración para propagación fonónica a lo largo de los ejes ortorrómbicos principales, en la cual se destacan el papel jugado por las distintas especies isotópicas y su relación con la dinámica de la red en la transición conmensurada-inconmensurada.

La secuencia de transiciones de fase en compuestos isoestructurales A_2BX_4 , con estructura ortorrómbica, $Pnam$ (D_{2h}^{16}) a temperatura ambiente, con cuatro moléculas por celda unidad, ha atraído considerable interés debido a la presencia de una fase modulada con vector de onda $q_3 = [1 - \delta(T)] a^* / 3$ característica de una modulación unidimensional con δ terminando discontinuamente en cero en una transición ("lock-in") a la fase conmensurada. La zona de Brillouin se plega a lo largo del eje a tres veces y el sistema se torna ferroeléctrico débil. Esta serie de cambios de estructura es compartida por varios compuestos tales como K_2SeO_4 , Rb_2ZnCl_4 , Rb_2ZnBr_4 y K_2ZnCl_4 . En particular, la nota distintiva está dada por K_2SeO_4 , donde la transición conmensurada-inconmensurada (T_{INC}) es caracterizada por el ablandamiento, en la fase paraeléctrica, de la dispersión fonónica Σ_2, Σ_3 que tiende a cero a $q \equiv (1/3, 0, 0)$ (Ref. 1). En contraste, los isomorfos Rb_2ZnCl_4 y K_2ZnCl_4 tienen a T_{INC} comportamiento dinámico diferente. Con medidas de dispersión de neutrones no se ha podido encontrar un modo blando en la fase paraeléctrica de estos compuestos^{2,3}. Además, el diagrama de fases en función de la presión hidrostática⁴ revela que la transición conmensurada-inconmensurada de Rb_2ZnCl_4 , Rb_2ZnBr_4 y K_2ZnCl_4 es del tipo orden-desorden (coeficiente de presión positivo) mientras que la correspondiente a K_2SeO_4 segundo orden (coeficiente de presión negativo)⁵ de acuerdo con el criterio de Samara⁶. Aquí presentamos nuevas medidas Raman de Rb_2ZnCl_4 que tienden a complementar los resultados arriba mencionados. Estas fueron hechas con un espectrofotómetro Spex-Ramalog dotado de contador de fotones convencional y usando 60 mw de la línea 5145 Å del laser de argón. Todas las medidas fueron hechas con las muestras montadas en el dedo frío de un crióstato Displex.

Ya hemos puntualizado^{7,8} que los espectros de K_2SeO_4 para propagación fonónica a lo largo de los ejes ortorrómbicos principales tienen las intensidades de los modos internos vibracionales notablemente cambiadas respecto de las resultantes de las medidas a 90°. Este efecto se detecta con igual intensidad en cualquiera de los tres ejes. La figura 1 resume dichas medidas⁹. Este fenómeno fue considerado como debido a que el subreticulado compuesto por SeO_4^{2-} interactúa con el campo cristalino como una entidad iónica polarizable debido fundamentalmente a la polarizabilidad del oxígeno, justificando así a los modelos basados en el concepto de capa-cúmulo ("shell-cluster"). En el presente estudio, con los compuestos isomórficos Rb_2ZnCl_4 y K_2ZnCl_4 , no se encuentra tal efecto. Como se puntualiza en las figuras 2 y 3, los espectros son más bien parecidos a los que se obtienen con geometría convencional y polarizadores cruzados⁹. En particular, es interesante comparar la figura 1b con las figuras 2a y b, en las cuales se muestra la región de estiramiento de K_2SeO_4 y Rb_2ZnCl_4 , respectivamente. El cambio de intensidad relativa del modo ν_1 del SeO_4^{2-} de simetría A_{1g} que aparece a 840 cm^{-1} , es remarcable. Por otro lado, para Rb_2ZnCl_4 se obtiene la misma banda ancha y débil que se observa en la fase paraeléctrica y que a bajas temperaturas muestra picos de origen fonónico. Nosotros creemos que la mayor razón de la diferencia entre los espectros de las figuras 1 y 2 reside en que en el caso de los compuestos A_2ZnCl_4 ($A = K, Rb$) la composición isotópica natural (³⁵Cl, 75.53%; ³⁷Cl, 24.47%) (Ref. 10) no sólo introduce pseudoanarmonicidades extra, como en el caso del K_2SeO_4 , (⁷⁴Se, 0.37%; ⁷⁶Se, 9.02%; ⁷⁷Se, 7.58%; ⁷⁸Se, 23.52%; ⁸⁰Se, 49.82%; ⁸²Se, 9.19%), sino que también baja la simetría efectiva. Modos prohibidos en el grupo espacial D_{2h}^{16} ($Pnam$) son naturalmente permitidos en ciertos puntos de la red cristalina ideal de la fase paraeléctrica.

trica debido a la composición isotópica que reduce localmente la simetría del subreticulado $ZnCl_2^{2-}$. Esto explica el ancho de banda observado y la similitud con los espectros del vidrio de $ZnCl_2$ para polarizadores en paralelo-paralelo (A_{1g}) y cruzados¹¹. Por otra parte, la reducción de la longitud de coherencia fonónica, implícita en la discusión de arriba, no implica que se pierda el concepto de la zona de Brillouin.

Como puede observarse en el espectro a bajas temperaturas de Rb_2ZnCl_4 en la figura 3, a 125 cm^{-1} los efectos del plegado de la zona, debido al triplicado de la celda unidad, se manifiestan como nuevos modos permitidos que aparecen como bandas laterales y donde también se delinea, cercano a la banda Rayleigh, el modo denominado amplitudón muy amortiguado.

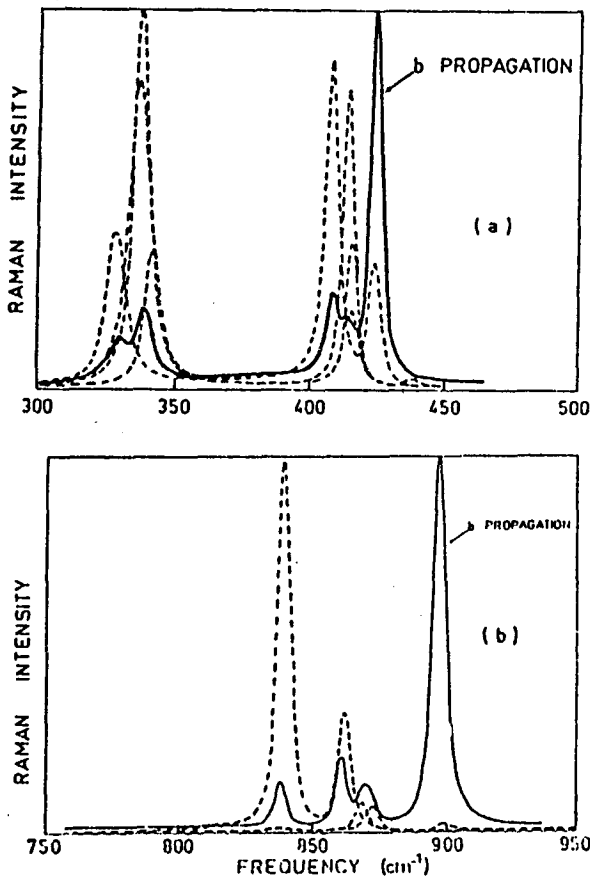


Figura 1: Espectros Raman de los modos vibracionales internos de K_2SeO_4 para propagación fonónica a lo largo del eje ortorrómbico b . (a) región de daformaciones angulares y (b) región de estiramiento. Los espectros tomados con geometría de 90° están delineados con guiones. Después de referencia 8.

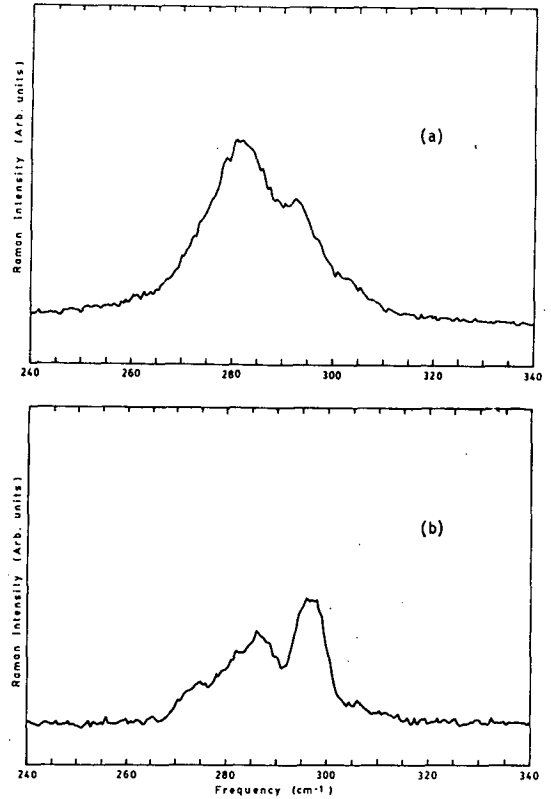


Figura 2: Espectros Raman de Rb_2ZnCl_4 en la región espectral de los modos de estiramiento a lo largo del eje ortorrómbico a . (a) temperatura ambiente y (b) 80 K.

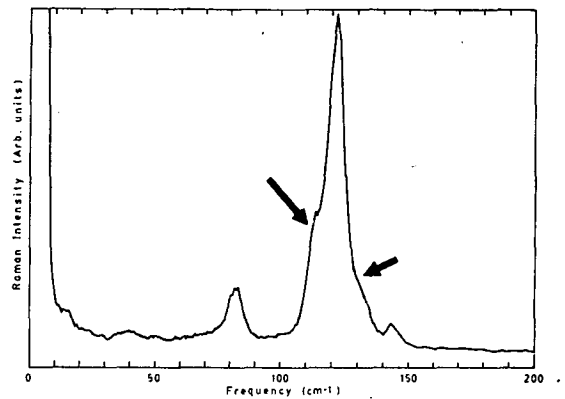


Figura 3: Espectro Raman de Rb_2ZnCl_4 en la región de deformaciones angulares y de red a lo largo del eje a , a 80 K. Las nuevas bandas laterales debido al plegado de la zona de Brillouin están señaladas con flechas.

REFERENCIAS

1. M. Azumi, J. D. Axe, G. Shirane, y K. Simaoka, *Phys. Rev. B* **15**, 4932 (1977).
2. C. F. Majkrzak, J. D. Axe, y H. Grimm (comunicación privada).
3. K. Gesi y M. Lizumi, *J. Phys. Soc. Jpn* **53**, 4271 (1984).
4. K. Gesi, *J. Phys. Soc. Jpn* **53**, 62 (1984).
5. W. Press, C. F. Majkrzak, J. D. Axe, J. R. Hardy, N. E. Massa y F. G. Ullman, *Phys. Rev. B* **22**, 332 (1980).
6. G. A. Samara, Proceedings of the 2nd International Meeting on Ferroelectricity, Kyoto, 1969. (*J. Phys. Soc. Jpn Suppl.* **28**, 339 (1970)).
7. N. E. Massa y R. D. Kirby, en *Raman Spectroscopy-Linear and Nonlinear*, editado por J. Lascombe y P. Huang (Wiley, New York, 1982), p.399.
8. P. Echegut, F. Gervais, y N. E. Massa, *Phys. Rev. B* **34**, 278 (1986).
9. M. Wada, A. Sawada y Y. Ishibashi, *J. Phys. Soc. Jpn*, **47**, 1185 (1979).
10. C. Ledeter, J. M. Hollander, y I. Perlman, *Table of Isotopes*, 6th ed. (Wiley, New York, 1964).
11. F. Aliotta, G. Maisano, P. Migliardo, C. Vasi y Wanderlingh, *J. Chem. Phys.* **75**, 613 (1981). También, S. Biggin y J. E. Enderby, *J. Phys. C* **14**, 3129 (1981).

CEILAP
CITEFA - CONICET
ZUFRIATEGUI Y VARELA
1603 - VILLA MARTELLI
REPUBLICA ARGENTINA