

На правах рукописи

КРЫЛОВА Светлана Николаевна

**КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА  
И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ  
КРИСТАЛЛАХ  $\text{Rb}_2\text{KScF}_6$  И  $\text{RbMnCl}_3$**

01.04.05 – оптика

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Красноярск – 2005

Работа выполнена в Институте физики им. Л.В. Киренского СО РАН

**Научный руководитель:** доктор физико-математических наук,  
старший научный сотрудник **Втюрин А. Н.**

**Официальные оппоненты:** доктор физико-математических наук,  
профессор **Гайслер В. А.**  
кандидат физико-математических наук  
доцент **Сорокин А. В.**

**Ведущая организация:** Институт минералогии и петрографии  
СО РАН  
(г. Новосибирск)

Защита состоится “ \_\_\_\_ ” \_\_\_\_\_ 2005 г. в \_\_\_\_ часов на  
заседании специализированного диссертационного совета Д 003.055.01  
в Институте Физики им Л.В. Киренского СО РАН по адресу: 660036,  
г. Красноярск, Академгородок.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института Физики  
им Л. В. Киренского СО РАН.

Автореферат разослан “ \_\_\_\_ ” \_\_\_\_\_ 2005 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
доктор физико-математических наук

Втюрин А. Н.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Метод комбинационного рассеяния (КР) давно и успешно используется для изучения влияния внешних воздействий на структуру кристаллов и их динамику решетки. Процесс КР несет в себе ценную информацию о структуре кристалла, его фононном спектре, механизмах электрон-фононного и фонон-фононного взаимодействия. Получение этих данных относится к числу важнейших задач спектроскопии твердого тела. В последние годы развиты мощные феноменологические подходы к описанию колебательного спектра и процесса комбинационного рассеяния на колебаниях решетки, которые, в сочетании с современными вычислительными методами, существенно увеличили информативность спектроскопии КР, позволив установить связи между спектральными параметрами и характеристиками кристаллической структуры. Появились методы расчета колебательного спектра из первых принципов для кристаллов с достаточно сложной структурой. Развитые теоретико-групповые методы анализа фундаментальных колебаний кристаллов позволяют однозначно определить тип симметрии и число колебаний при ограниченных структурных данных, проанализировать их активность и указать условия их наблюдения в том или ином физическом процессе; их использование весьма эффективно как для анализа модельных колебательных спектров, так и для интерпретации экспериментальных результатов. Таким образом, в результате развития как экспериментальных, так и теоретических подходов спектроскопия КР стала одним из мощных количественных методов исследования новых кристаллических сред сложной структуры, и актуальность проведения таких исследований новых материалов не вызывает сомнений.

В последние десятилетия были синтезированы многочисленные кристаллы сложной структуры, которые стали новыми объектами

фундаментальной физики твердого тела, включая физику фазовых переходов, а также привлекли к себе внимание в качестве перспективных сред для многочисленных практических приложений. Сюда относится большое число новых кристаллов обширного семейства перовскитоподобных соединений, включая собственно перовскиты, слоистые перовскиты и их политипы, эльпасолиты и другие кристаллы с октаэдрическими молекулярными ионами. Наиболее широко в настоящее время исследованы окислы со структурой перовскита. Галоген-содержащие перовскиты изучены в целом гораздо слабее, работы же по их колебательной спектроскопии единичны и посвящены, в основном, поиску мягких фононных мод, определяющих возникновение неустойчивости кристаллической решетки при фазовых переходах типа смещения. Более низкие частоты колебательного спектра галогенидов зачастую сильно затрудняют проведение таких исследований, а большое разнообразие процессов, происходящих в этих кристаллах при внешних воздействиях, зачастую требует более полного их изучения, включая исследование полного колебательного спектра. Использование современных методик спектроскопии комбинационного рассеяния в сочетании с современными методами интерпретации результатов представляется здесь весьма актуальным.

В связи с этим целью диссертационной работы являлись количественные исследования полных спектров комбинационного рассеяния света перовскитоподобных галоген-содержащих кристаллов, в частности: получение полных спектров комбинационного рассеяния кристаллов  $\text{Rb}_2\text{KScF}_6$  и  $\text{RbMnCl}_3$  в широком интервале температур и давлений, включающих точки известных и предполагаемых фазовых переходов; анализ аномалий спектральных параметров, связанных с процессами перестройки кристаллической структуры под влиянием внешних воздействий, и интерпретация происходящих изменений с использованием спектральных данных; соотнесение результатов

численного моделирования колебательных спектров на основе беспараметрических расчетов с экспериментально полученными спектрами комбинационного рассеяния света в рамках классического симметричного анализа динамики кристаллических решеток, используя теоретико-групповые методы.

Основные экспериментальные результаты, изложенные в диссертационной работе, сформулированные в защищаемых положениях и выводах, получены впервые, что и определяет **научную новизну** исследований.

К семейству перовскитоподобных кристаллов относится большинство современных неорганических материалов нелинейной оптики и квантовой электроники, на их основе созданы сегнето- и пьезоэлектрические керамические материалы. **Практическая значимость** диссертационной работы заключается в том, что для исследованных кристаллов этого семейства обнаружены новые точки фазовых переходов, уточнены фазовые диаграммы, впервые получены спектры новых фаз. Самостоятельное значение имеет разработанная методика теоретико-группового анализа модельных колебательных спектров перовскитоподобных соединений, которая может применяться для других кристаллов сложной структуры.

#### **Основные положения и результаты, выносимые на защиту**

Обнаружение и интерпретация аномалий в спектрах кристалла  $\text{Rb}_2\text{KScF}_6$ , связанных с фазовыми переходами при понижении температуры, как в области решеточных мод, так и в области внутренних колебаний групп  $\text{ScF}_6$  в том числе – восстановление мягких фононных мод, связанных с разворотами этих групп, ниже точек фазовых переходов. Анализ собственных векторов низкочастотных колебаний решетки ниже точки перехода и их трансформации в результате взаимодействия колебаний при восстановлении мягких мод.

Поляризованные спектры комбинационного рассеяния кристалла  $\text{RbMnCl}_3$  при нормальных условиях и их сравнительный анализ с результатами первопринципных расчетов; определение собственных векторов колебаний, наблюдаемых в экспериментальном спектре КР.

Исчезновение спектра КР при комнатной температуре и повышении гидростатического давления (вблизи 0.7 ГПа) в кристалле  $\text{RbMnCl}_3$ , соответствующее предсказанному теоретически переходу в кубическую фазу. Обнаружение новых переходов в низкосимметричные искаженные фазы (при 1.1 ГПа и 5 ГПа).

**Апробация работы.** Основные результаты работы представлялись на

- 4th International Seminar on Ferroelastics Physics, Voronezh, Russia, 2003.
- XIVth International Symposium on High Resolution Molecular Spectroscopy HighRuS-2003 Krasnoyarsk – Yeniseisk – Krasnoyarsk, 2003.
- Актуальные проблемы физики твердого тела. Международная научная конференция, Минск, 2003г.
- Second Conference of the Asian Consortium for Computational Materials Science (ACCMS-2), Novosibirsk, Russia, 2004
- IX Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых, Екатеринбург–Красноярск, 2003.
- X Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых, Екатеринбург–Москва, 2004.
- Physics of Phonons. International Science Conference, St. Petersburg, Russia, 2004).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 14 работ, список которых приведен в конце автореферата.

**Личный вклад автора в получение научных результатов.** Все основные результаты диссертации получены автором самостоятельно. Научный руководитель А. Н. Втюрин принимал участие в постановке задачи исследований, обсуждении экспериментальных результатов и их

интерпретации.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, списка литературы, приложений. Работа изложена на 145 страницах, включает 34 рисунка, 7 таблиц, список литературы из 74 наименований.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обоснована актуальность темы, сформулирована цель исследования, показана научная новизна и практическая значимость результатов, перечислены основные положения выносимые на защиту, приведены сведения об апробации материалов диссертации. Описана структура диссертации и представлен список опубликованных работ.

**Первая глава** является обзорной, составляющей основу для дальнейшего рассмотрения. Глава посвящена вопросам теоретического описания процесса комбинационного рассеяния (КР) в кристаллах. В ней обосновано применение феноменологического подхода для количественного описания КР в кристаллах сложной структуры, получено выражение, связывающее интенсивность линий спектра КР с основными микроскопическими характеристиками кристалла. Выполнен обзор как эмпирических, так и первопринципных современных методов численного моделирования колебательных спектров кристаллов. Рассмотрено влияние температуры и анизотропных искажений кристаллической решетки (как возникающих спонтанно, при фазовом переходе, так и в результате приложения внешних полей) на основные измеряемые параметры линий спектра КР: частоту, интенсивность, полуширину.

Во **второй главе** представлены результаты исследований фторида скандия с перовскитоподобной структурой.

В широком (50–500 К) интервале температур, включающем точки двух фазовых переходов (из  $Fm\bar{3}m$ ,  $Z = 4$  в  $I4/m$ ,  $Z = 2$  при  $T_1 = 252$  К и

затем в  $P12_1/n1$ ,  $Z = 2$  при  $T_2 = 223$  К) исследованы спектры комбинационного рассеяния эльпасолита  $Rb_2KScF_6$ .

Проведившийся ранее первопринципный расчет устойчивости и динамики решетки этого кристалла показал, что причиной наблюдаемых фазовых переходов может быть фононная нестабильность, однако экспериментально никаких переходных аномалий фононного спектра не наблюдалось. В результате проведенных исследований обнаружено, что ниже точек перехода возникает расщепление спектральных линий, соответствующих как решеточным модам, так и внутренним колебаниям иона  $ScF^{6+}$ ; число новых линий хорошо согласуется с ожидаемым на основании теоретико-группового анализа. Впервые в этом кристалле (как и в целом во фтористых эльпасолитах) наблюдалось восстановление мягких фононных мод (рис. 1), температурная зависимость частот которых согласуется с результатами феноменологического анализа, а значения частот – с данными первопринципного расчета (эксперимент:  $23\text{--}27\text{ см}^{-1}$ , расчет:  $21\text{ см}^{-1}$ ,  $26.6\text{ см}^{-1}$ ).

Выполнен также количественный анализ температурных зависимостей высокочастотных линий спектра, соответствующих внутренним колебаниям иона  $\text{ScF}^{6+}$ . Установлено, что их смещение с температурой в кубической фазе описывается зависимостью:  $\Omega(T) \approx \Omega(0)\exp(-3\gamma_\alpha aT)$ , учитывающей влияние теплового расширения кристалла на колебательный спектр ( $\gamma_\alpha$  – параметр Грюнайзена,  $a$  – коэффициент линейного теплового расширения), а ниже перехода – модифицируется за счет взаимодействия этих мод с параметром порядка новой фазы. Изменения относительной интенсивности линий, появляющихся ниже перехода, также согласуются с результатами феноменологического описания. Наблюдалась широкая (порядка 50 К) область предпереходных эффектов в кубической фазе кристалла. Изменения параметров затухания линий внутренних мод с температурой близки к линейным, что соответствует их уширению за счет ангармонических распадов фононов. Последнее свидетельствует

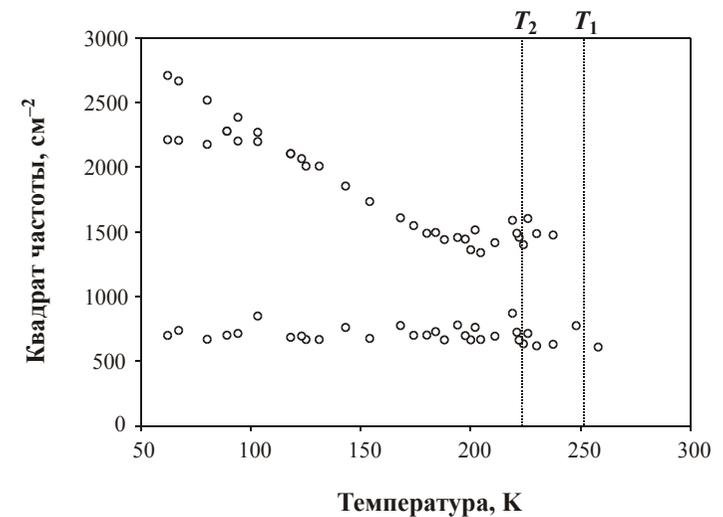


Рис. 1. Температурные зависимости квадратов частот решеточных колебаний  $\text{Rb}_2\text{KScF}_6$ . Наблюдается восстановление мягкой моды.

об отсутствии структурной неупорядоченности в высокосимметричной фазе кристалла, за исключением, возможно, предпереходной области. Определены частоты фононов, участвующих в этих распадах. Реализована методика разложения собственных векторов динамической матрицы по базисным функциям неприводимых представлений группы симметрии кристалла. Показано, что использование сравнительного симметричного анализа расчетного и экспериментального колебательного спектров позволяет выявить механизмы возникновения фазовых переходов. На основе разработанного алгоритма решена задача построения дисперсионных кривых.

**Третья глава** посвящена исследованию фазовых переходов в кристалле  $\text{RbMnCl}_3$  методом комбинационного рассеяния.

Выполнены исследования спектров комбинационного рассеяния кристалла  $\text{RbMnCl}_3$  при комнатной температуре и в условиях высокого гидростатического давления.

Недавние теоретические исследования этой группы кристаллов, выполненные в рамках первопринципного подхода, показали, что гексагональная структура  $\text{RbMnCl}_3$  должна терять устойчивость при повышении гидростатического давления; при этом энергетически более предпочтительной становится кубическая модификация кристалла (рассчитанное давление потери устойчивости гексагональной решетки – около 1 GPa). Причиной возникновения неустойчивости гексагональной решетки, согласно этим расчетам, является высокая поляризуемость иона галогена и нарушение тонкого баланса мультипольных вкладов в энергию гексагональной структуры.

С учетом того, что разница расчетных значений энергий кубической и гексагональной решеток  $\text{RbMnCl}_3$  весьма незначительна и зависит от давления достаточно слабо, очевидно, что необходима экспериментальная проверка применимости этого подхода в данном случае и, в частности, сделанного вывода о переходе структуры в кубическую фазу под давлением.

С этой целью было проведено сравнительное исследование экспериментальных поляризованных спектров КР гексагональной фазы  $\text{RbMnCl}_3$  и рассчитанного спектра колебаний, а также изучено влияние гидростатического давления на спектр КР этого кристалла. При комнатной температуре структура кристалла описывается пространственной группой  $P6_3/mmc$ ,  $Z = 6$ . При нормальных условиях были получены спектры в четырех геометриях рассеяния. Определены тип и симметрия наблюдаемых колебаний. Результаты были интерпретированы с использованием первопринципного расчета динамики решетки. Полученные экспериментальные данные хорошо совпадают с результатами расчета в области низких частот, и несколько хуже – в области высокочастотных колебаний. Некоторые отличия экспериментальных и расчетных частот в высокочастотной части спектра предположительно связаны с ковалентностью связей  $\text{Mn-Cl}$ .

С ростом давления под микроскопом наблюдается возникновение оптически изотропных областей, а интенсивность линий спектра падает (рис. 2). При давлениях выше 0.75 GPa спектр КР полностью отсутствует, а кристалл становится полностью оптически изотропным (за исключением небольших областей на поверхности, что может быть связано с поверхностными дефектами либо взаимодействием кристалла с передающей давление смесью). При дальнейшем повышении давления выше  $\sim 1.1$  GPa спектр КР появляется вновь, но теперь он носит несколько иной характер: отсутствует линия  $218 \text{ см}^{-1}$  и появляется дублет в области  $200 \text{ см}^{-1}$ .

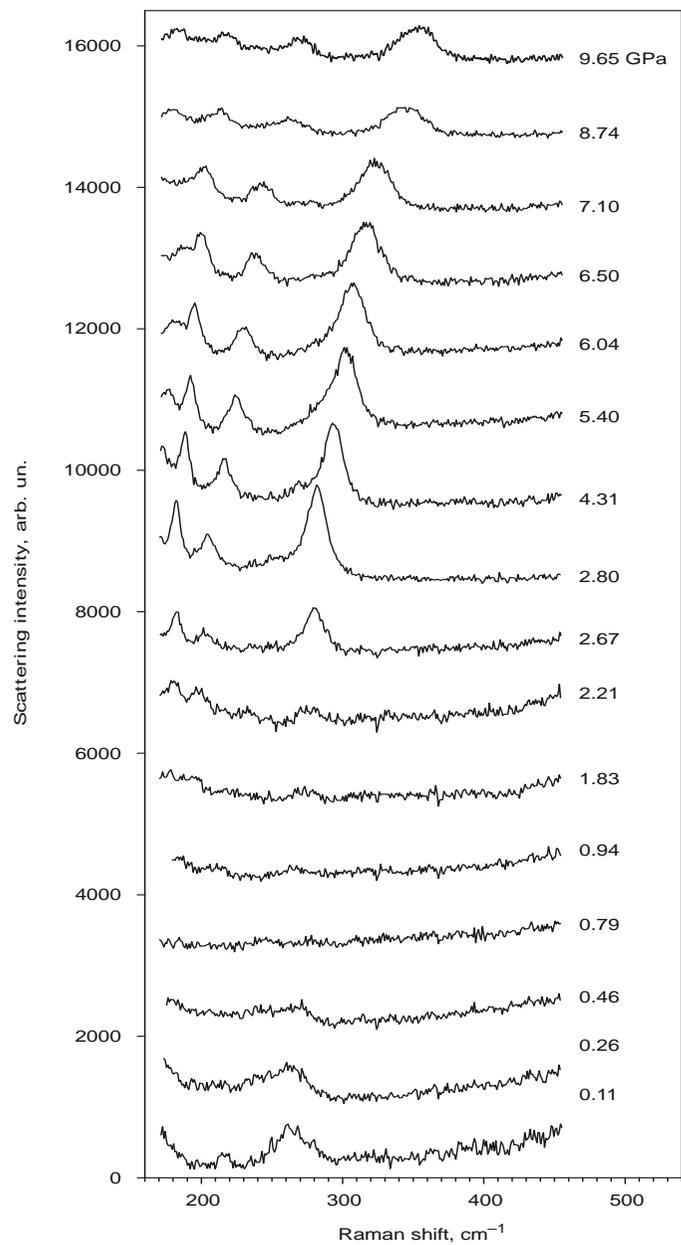


Рис. 2. Трансформация высокочастотной части спектра КР при повышении давления.

В целом характер спектра (в этой высокочастотной части, соответствующей преимущественно валентным колебаниям связей, формирующих октаэдрические группы) очень напоминает спектры «кубических» перовскитов после перехода в ромбоэдрически искаженную фазу. С ростом давления интенсивность линий КР возрастает, растут так же и их частоты. При давлении около 5 GPa скорость роста частоты несколько возрастает, а интенсивности линий начинают заметно падать, что может свидетельствовать об еще одном фазовом переходе. В дальнейшем при повышении давления (вплоть до 9.65 GPa) каких-либо существенных переходных явлений в спектрах не наблюдается. При понижении давления кристалл возвращается в исходное состояние, проходя через ту же последовательность изменений. Многократные проходы через первую обнаруженную точку перехода из гексагональной в оптически изотропную фазу не вызывают ее смещения; не наблюдается и каких-либо гистерезисных явлений (в пределах точности измерений).

В заключение приведены **основные результаты и выводы** работы.

#### **Основные результаты и выводы**

1. Получены спектры комбинационного рассеяния монокристалла  $\text{Rb}_2\text{KScF}_6$  в широком (50–500 К) температурном интервале, включающем два структурных фазовых перехода. Выполнено отнесение всех обнаруженных линий спектра по типам симметрии, используя разработанную теоретико-групповую методику и результаты беспараметрического численного моделирования динамики решетки, определены собственные векторы колебаний, соответствующих обнаруженным спектральным линиям.
2. Впервые наблюдались аномалии параметров линий спектра КР  $\text{Rb}_2\text{KScF}_6$  вблизи структурных фазовых переходов. На основании анализа температурных зависимостей этих параметров

установлено, что исследованные переходы не связаны с процессами структурного упорядочения, и определяются поворотами жестких групп  $\text{ScF}_6$ . На основании анализа собственных векторов колебаний решетки установлено, что сложная трансформация спектра низких частот в моноклинной фазе связана с резонансным взаимодействием восстанавливающихся мягких ориентационных мод с «жестким» низкочастотным колебанием подрешетки ионов рубидия.

3. Выполнены исследования поляризованных спектров КР кристалла  $\text{RbMnCl}_3$  при комнатной температуре (в гексагональной фазе). С использованием той же теоретико-групповой методики выполнено сравнение частот обнаруженных спектральных линий с результатами беспараметрического численного моделирования динамики решетки. Установлено, что для корректного расчета частот фононов в этом кристалле необходим учет взаимодействия мультипольных (дипольных и квадрупольных) моментов структурных единиц решетки. Определены собственные векторы колебаний, соответствующих обнаруженным спектральным линиям.
4. Выполнены исследования спектров КР кристалла  $\text{RbMnCl}_3$  в условиях высокого гидростатического давления. При комнатной температуре впервые наблюдался переход из гексагональной фазы в фазу со структурой кубического перовскита при 0.7 ГПа, обнаружены новые переходы в более низкосимметричные искаженные фазы при 1.1 ГПа и 5 ГПа.
5. Показано, что разработанная теоретико-групповая методика упрощает численный расчет дисперсионных кривых фононов. С использованием результатов беспараметрической модели динамики решетки рассчитаны дисперсионные кривые фононов в кубических фазах  $\text{Rb}_2\text{KScF}_6$  и  $\text{RbMnCl}_3$ .

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ:

1. Крылова С. Н., Втюрин А. Н., Белю А., Крылов А. С., Замкова Н. Г. Динамика решетки и спектр рамановского рассеяния в эльпасолите  $\text{Rb}_2\text{KScF}_6$  – сравнительный анализ. // Физика твердого тела.–2004. – Т. 46, № 7. – С. 1271–1279.
2. Втюрин А. Н., Горяйнов С. В., Замкова Н. Г., Зиненко В. И., Крылов А. С., Крылова С. Н., Шефер А. Д. Индуцированные гидростатическим давлением фазовые переходы в кристалле  $\text{RbMnCl}_3$ : спектры рамановского рассеяния и динамика решетки // Физика твердого тела.–2004. – Т. 46, № 7. – С. 1261–1268.
3. Krylov A., Krylova S., Sheffer A., Vtyurin A., Zamkova N., Zinenko V., Goryanov S. Pressure-Induced Phase Transitions in  $\text{RbMnCl}_3$  Crystal – Raman Spectra and Lattice Dynamics // *Ferroelectrics*. – 2004. – V. 307. – P. 103–118.
4. Vtyurin A. N., Goryainov S. V., Krylov A. S., Krylova S. N., Sheffer A. D., Zamkova N. G., Zinenko V. I. Raman spectra and pressure-induced lattice instabilities in  $\text{RbMnCl}_3$  crystal // *Physica status solidi (c)*. – 2004. – V. 1, № 11. – P. 3097–3100.
5. Крылова С. Н., Втюрин А. Н., Белю А., Крылов А. С., Замкова Н. Г. Динамика решетки и спектр комбинационного рассеяния в эльпасолите  $\text{Rb}_2\text{KScF}_6$  – сравнительный анализ. // Препринт ИФ СО РАН: Препринт 821Ф, – Красноярск, – 2003. – 36 с.
6. Vtyurin A. N., Goryanov S. A., Zamkova N. G., Zinenko V. I., Krylov A. S., Krylova S. N. Pressure-induced phase transition in  $\text{RbMnCl}_3$  crystal: Raman spectra and lattice dynamics. 4th International Seminar on Ferroelastics Physics. // *Abstracts, Voronezh, Russia*, – 2003. – P. 12.
7. Krylov A. S., Bulou A., Krylova S. N., Voronov V. N., Vtyurin A. N., Zamkova N. G. Symmetry analysis of calculated and experimentally obtained vibrational spectra of  $\text{Rb}_2\text{KScF}_6$  crystal. 4th International Seminar on Ferroelastics Physics. // *Abstracts, Voronezh, Russia*, – 2003. – P. 53.
8. Vtyurin A. N., Krylov A. S., Bulou A., Krylova S. N., Voronov V. N., Zamkova N. G. Precise Raman spectroscopy and hard modes analysis of pretransitional behavior in  $\text{Rb}_2\text{KScF}_6$  elpasolite crystal. XIVth International Symposium on High Resolution Molecular Spectroscopy HighRus – 2003. // *Abstracts, Krasnoyarsk – Yeniseisk – Krasnoyarsk*, – 2003. – P. 45.

9. Vtyurin A. N., Goryanov S. V., Krylov A. S., Krylova S. N., Shefer A. D., Zamkova N. G., Zinenko V. I. Raman spectra and pressure-induced phase transition in  $\text{RbMnCl}_3$  crystal // Тезисы докладов Международной научной конференции, Актуальные проблемы физики твердого тела, Минск, Беларусь. – 2003. – С. 276.
10. Крылова С. Н., Втюрин А. Н. Симметричный анализ экспериментального и расчетного колебательного спектра кристалла  $\text{Rb}_2\text{KScF}_6$ . // Сборник тезисов Девятой Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых, Екатеринбург–Красноярск, – 2003. – С. 537–539.
11. Крылова С. Н., Втюрин А. Н., Горяинов С. В., Замкова Н. Г., Зиненко В. И., Крылов А. С., Шефер А. Д. Фазовые переходы, индуцированные гидростатическим давлением в кристалле  $\text{RbMnCl}_3$  – спектроскопия КР и расчет колебательного спектра. // Сборник тезисов Десятой Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых, Москва, – 2004. – С. 586–587.
12. Krylov A. S., Bulou A., Krylova S. N., Voronov V. N., Vtyurin A. N., Zamkova N. G. Symmetry Analysis of Calculated Vibrational Spectra of  $\text{Rb}_2\text{KScF}_6$  Crystal. Second Conference of the Asian Consortium for Computational Materials Science, // Abstracts, Novosibirsk, Russia, – 2004. – P. 120.
13. Vtyurin A. N., Goryainov S. A., Zamkova N. G., Zinenko V. I., Krylov A. S., Krylova S. N. Structural properties and lattice dynamics of  $\text{RbMnCl}_3$  crystal. Second Conference of the Asian Consortium for Computational Materials Science, // Abstracts, Novosibirsk, Russia, – 2004. – P. 64.
14. Vtyurin A. N., Goryainov S. V., Krylov A. S., Krylova S. N., Shefer A. D., Zamkova N. G., Zinenko V. I. Raman Spectra and Pressure-Induced Lattice Instabilities in  $\text{RbMnCl}_3$  Crystal. 11-th International Conference Phonon Scattering in Condensed Matter., // Abstracts, St. Petersburg, Russia, – 2004. – P. 53.

Подписано в печать

Формат 60×84/16. Усл. печ. л. 2. Тираж 100 экз. Заказ №  
Отпечатано в типографии института физики СО РАН  
660036, Красноярск, Академгородок, ИФ СО РАН