

На правах рукописи

Орешонков Александр Сергеевич

СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ,  
ДИНАМИКА РЕШЕТКИ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ  
В КРИСТАЛЛАХ ФТОРИДОВ  
( $\text{ScF}_3$ ,  $\text{Rb}_2\text{KInF}_6$ ,  $\text{Rb}_2\text{KScF}_6$ )

01.04.05 – оптика

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Красноярск  
2011

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук  
Институте физики им. Л. В. Киренского Сибирского отделения РАН.

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

**Официальные оппоненты:** доктор физико-математических наук,  
Смирнов М. Б.

кандидат физико-математических наук,  
Сорокин А. В.

**Ведущая организация:** Институт геологии и минералогии  
СО РАН, г. Новосибирск

Защита состоится «\_\_»\_\_\_\_\_ 2011 г. в \_\_ часов на заседании специализированного диссертационного совета Д 003.055.01 в Учреждении Российской академии наук Институте физики им. Л. В. Киренского Сибирского отделения РАН по адресу: 660036, г. Красноярск, Академгородок.

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

Автореферат разослан «\_\_»\_\_\_\_\_ 2011 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
доктор физико-математических наук

Втюрин А. Н.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы

Спектроскопия комбинационного рассеяния света – эффективная методика исследования структуры и динамики решетки кристаллов. Комбинационное рассеяние света позволяет получить ценную информацию о структуре кристалла, фононном спектре, механизмах электрон-фононного и фонон-фононного взаимодействия. Развитие экспериментальной техники существенно расширило возможности спектроскопии КР кристаллов и позволило осуществлять более качественные измерения колебательные спектров. К настоящему времени разработаны как феноменологические методы расчета колебательных спектров кристаллов, так и методы из «первых принципов». Среди кристаллов, исследуемых в последние годы, немало сегнетоэлектриков и сегнетоэластиков. К данным соединениям, например, относится семейство перовскитоподобных структур, включая перовскиты, эльпасолиты и ряд других кристаллов с октаэдрическими молекулярными ионами. Кристаллы данного семейства являются модельными объектами для исследования физических свойств и фазовых переходов в твердых телах. Наиболее широко в настоящее время исследованы окислы со структурой перовскита. Галогенсодержащие перовскиты изучены в целом слабо, работы по их колебательной спектроскопии единичны. Внешние воздействия на соединения фторидов могут вызвать в них достаточно сложные процессы, включая фазовые переходы различной физической природы. Для понимания механизмов их формирования и динамики необходимы как информативные экспериментальные исследования, так и разработка новых подходов к описанию их свойств.

## **Цель исследований**

Количественные исследования полных спектров комбинационного рассеяния света перовскитоподобных фторидных кристаллов  $\text{ScF}_3$ ,  $\text{Rb}_2\text{KInF}_6$ ,  $\text{Rb}_2\text{KScF}_6$ , в частности получение полных спектров комбинационного рассеяния света в широкой области температур и давлений, включающих точки предполагаемых фазовых переходов; установлении связей спектральных характеристик с особенностями структуры; интерпретация экспериментально полученными спектров комбинационного рассеяния света на основе феноменологических модельных расчетов фононных спектров исследованных кристаллов.

## **Научная новизна работы**

Основные экспериментальные результаты, изложенные в диссертационной работе, сформулированные в защищаемых положениях и выводах, получены впервые.

## **Практическая значимость**

Результаты, полученные в диссертационной работе, являются новыми и вносят существенный вклад в колебательную спектроскопию кристаллов фторидов. Работа содержит оригинальную информацию о колебательных спектрах исследованных кристаллов и дает численное описание колебательных спектров, динамики решетки и структурных фазовых переходов в данных соединениях.

## **Научные положения, выносимые на защиту диссертации**

- Получение и исследование полных спектров комбинационного рассеяния света кристаллов перовскитоподобных фторидов  $\text{ScF}_3$ ,  $\text{Rb}_2\text{KInF}_6$ ,  $\text{Rb}_2\text{KScF}_6$  в широком интервале температур и давлений, включающем точки известных и предполагаемых фазовых переходов.
- Подтверждение существования фазового перехода при  $P_c = 0.7$  ГПа для кристалла  $\text{ScF}_3$ , установление природы этого фазового перехода. Расчет динамики решетки кристалла  $\text{ScF}_3$  в рамках эмпирической модели, уточнение структуры фазы высокого давления для этого соединения.
- Установление природы фазовых переходов для кристалла  $\text{Rb}_2\text{KInF}_6$  при температуре  $T_c = 283$  К и гидростатическом давлении  $P_c = 0.9$  ГПа. Установление природы фазового перехода для кристалла  $\text{Rb}_2\text{KScF}_6$  под действием гидростатического давления ( $P_c = 1.0$  ГПа). Нахождение наиболее вероятной пространственной группы фазы высокого давления для этих кристаллов.

## **Апробация работы**

Результаты работы были представлены и обсуждались на следующих конференциях:

- XI всероссийская молодёжная школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-11), Екатеринбург, 2010;
- The 10th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity, Yokohama, 2010;
- Вторая Уральская школа молодых ученых «Современные Нанотехнологии. Сканирующая зондовая микроскопия», Екатеринбург, 2011;
- Двенадцатая международная конференция «Физика диэлектриков» (Диэлектрики – 2011), Санкт-Петербург, 2011;

– XIX Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков, Москва, 2011;

– European Meeting on Ferroelectricity EMF 12<sup>th</sup>, Bordeaux, France, 2011.

### **Публикации**

По теме диссертации опубликовано 3 работы в зарубежных реферируемых изданиях и журналах списка ВАК РФ; список публикаций 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. Работа изложена на 100 страницах, включает 20 рисунков и 8 таблиц.

## 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.

**Первая глава** является обзорной, составляющей основу для дальнейшего рассмотрения. Глава посвящена теоретическому описанию процесса комбинационного рассеяния (КР) света в кристаллах, а также классификации фазовых переходов. Описаны как феноменологические модельные методы расчета динамики решетки кристалла, так и методика расчета из «первых принципов».

**Вторая глава** посвящена исследованию кристалла  $\text{ScF}_3$  под действием гидростатического давления методом комбинационного рассеяния. Среди других соединений с химической формулой  $\text{MeF}_3$  фторид скандия является, видимо, наименее изученным. Сведения об этом кристалле и происходящих в нем фазовых переходах, противоречивы. Данные выполненного ранее структурного анализа показывают, что вероятной фазой высокого давления является ромбоэдрическая с возможной пространственной группой  $R\bar{3}c$  или  $R\bar{3}c$ . В связи с этим была поставлена задача исследования структуры фазы высокого давления  $\text{ScF}_3$  и ее динамики решетки методом комбинационного рассеяния света.

Исследованы спектры комбинационного рассеяния (рис. 1) перовскита  $\text{ScF}_3$  в области в широкой (0–3.0 ГПа) области гидростатических давлений. При давлении 0.7 ГПа в спектре возникают две слабые спектральные линии ( $263 \text{ см}^{-1}$  и  $473 \text{ см}^{-1}$ ). При дальнейшем повышении давления интенсивность этих линий монотонно возрастает, растет также частота линии  $263 \text{ см}^{-1}$ , достигая  $303 \text{ см}^{-1}$  при 3.0 ГПа. В области низких частот появляются еще две линии:  $144 \text{ см}^{-1}$  при 1.1 ГПа, которая монотонно смещается до  $243 \text{ см}^{-1}$  при 3.0 ГПа, и  $144 \text{ см}^{-1}$  при 1.6 ГПа. Произведен расчет динамики решетки в рамках эмпирической модели ионного кри-

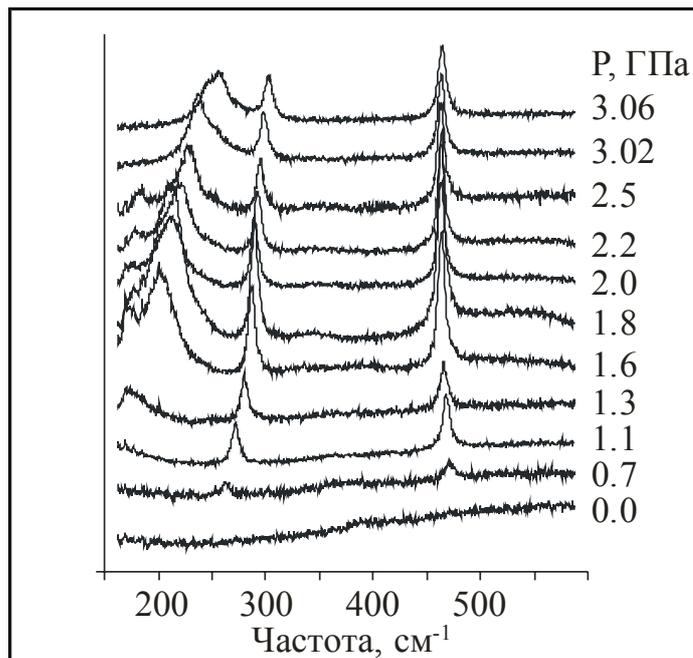


Рис. 1. Трансформация спектра комбинационного рассеяния кристалла  $\text{ScF}_3$  при повышении давления.

сталла, полученные результаты хорошо согласуются с данными экспериментов. Вычисленный спектр колебаний решетки  $\text{ScF}_3$  в кубической фазе при нормальном давлении не содержит мнимых частот, что объясняет стабильность структуры при нормальных условиях, однако в нем имеется слабо дисперсионная низколежащая ветвь (между точками R и M зоны Бриллюэна) с низким значением частоты. Собственный вектор данной моды соответствует повороту октаэдров  $\text{ScF}_6$  вокруг оси третьего порядка (пространственной диагонали куба) кубической фазы. Повышение давления приводит к понижению частоты этой моды и, в дальнейшем, к возникновению неустойчивости решетки относительно этих поворотов (рис. 2).

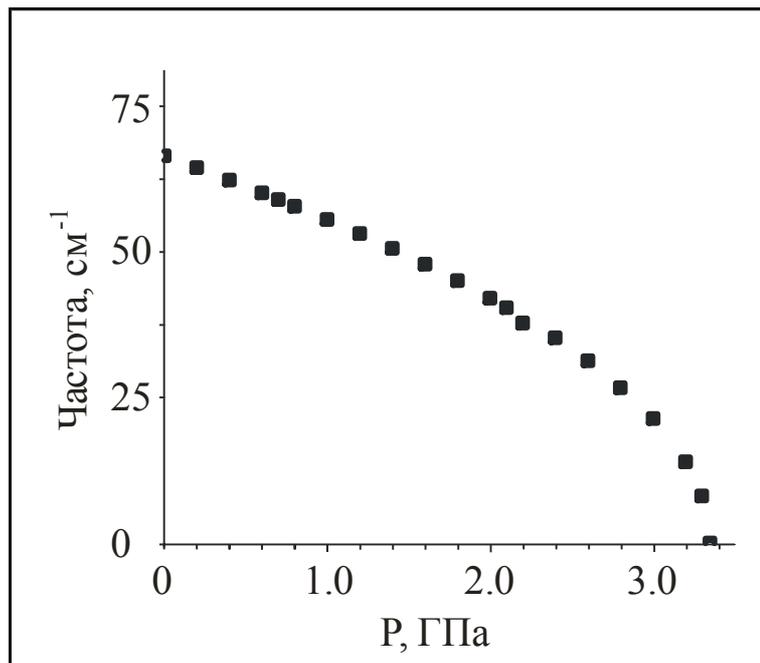


Рис. 2. Расчет трансформации моды колебаний R5- при повышении давления.

Для сравнения были произведены расчеты спектров комбинационного рассеяния для фазы высокого давления. На рис. 3 приведено сравнение экспериментального спектра с расчетными для фаз  $R3c$  и  $R\bar{3}c$ .

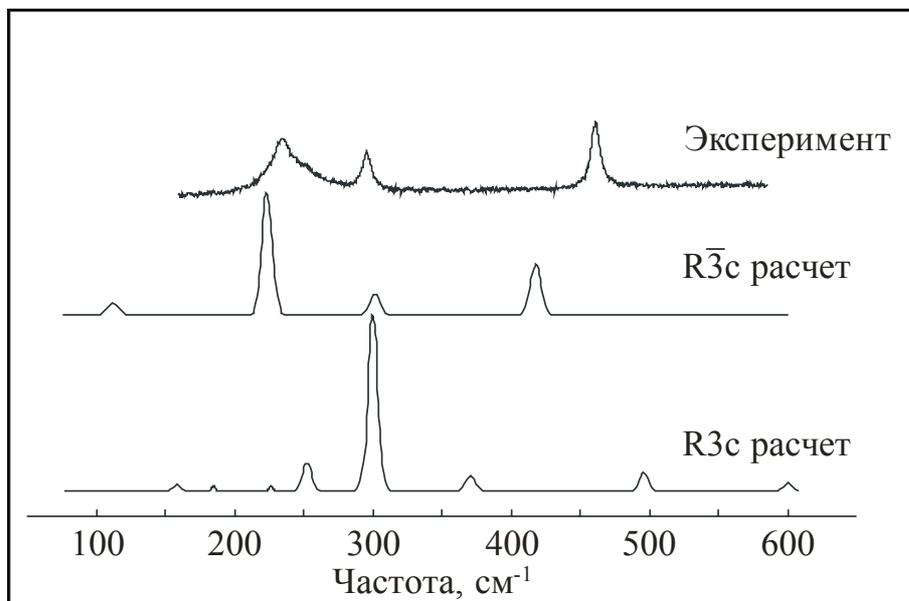


Рис. 3. Сравнение расчетных спектров комбинационного рассеяния для фаз  $R3c$  и  $R\bar{3}c$  с экспериментальным спектром.

Как видно из рис. 3, число и положение спектральных линий в последнем случае даже качественно не согласуется с экспериментом.

Выполнен расчет основных физических параметров кристалла  $\text{ScF}_3$ . Полученные значения параметра решетки, упругих постоянных и модуля всестороннего сжатия хорошо согласуются с результатами экспериментов.

Была исследована зависимость энтальпии кубической и ромбоэдрической фаз от давления (рис. 4). Полученные результаты свидетельствуют о том, что для данного соединения ромбоэдрическая фаза симметрии  $R\bar{3}c$  становится энергетически более выгодной уже выше 0.7 ГПа, то есть значительно раньше, чем наступает полная конденсация мягкой фононной моды, и, следовательно, данный фазовый переход является переходом первого рода.

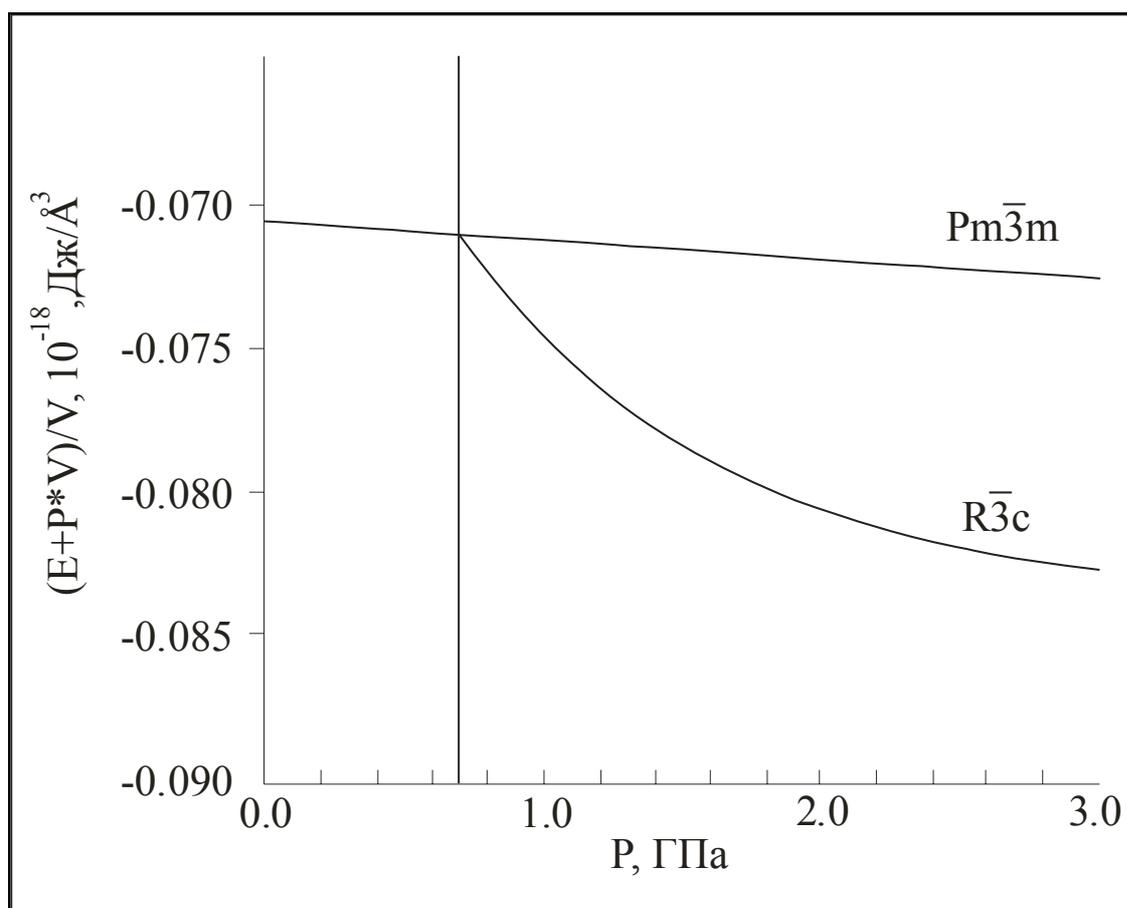


Рис. 4. Зависимость энтальпии кубической и ромбоэдрической решеток  $\text{ScF}_3$  от давления.

Таблица 1.

Частоты колебаний, активных в спектре комбинационного рассеяния ромбоэдрической фазы  $\text{ScF}_3$  ( $\text{см}^{-1}$ )

Давление $P$ , ГПа	Симметрия колебаний			
	$A_{1g}$	$E_g$	$E_g$	$E_g$
1.38	182.9 (170)	124.9	301.3 (289)	410.0 (460)
2.1	185.0 (230)	124.0 (100)	303.1 (290)	418.6 (456)
2.62	225.2 (240)	145.1	306.9 (300)	411.3 (455)
3.25	237.9 (260)	149.4	309.5 (305)	414.4 (450)

Примечание: Указаны расчетные и экспериментальные (в скобках) значения.

Частоты колебаний, активных в спектре комбинационного рассеяния ромбоэдрической фазы  $\text{ScF}_3$  показаны в табл. 1.

Таким образом, расчет в рамках эмпирической модели показал, что обнаруженная критическая точка при  $P_c = 0.7$  ГПа соответствует фазовому переходу первого рода. Получено хорошее согласие результатов расчетов с экспериментальными значениями частот.

**Третья глава** посвящена исследованию фазовых переходов в кристаллах  $\text{Rb}_2\text{KInF}_6$  и  $\text{Rb}_2\text{KScF}_6$  методом комбинационного рассеяния.

При понижении температуры кристалл  $\text{Rb}_2\text{KInF}_6$  испытывает последовательно два структурных фазовых перехода: при  $T_1 = 283$  К из кубической в тетрагональную фазу (пространственная группа  $I14/m$ ,  $Z = 2$ ) и при  $T_2 = 264$  К – в моноклинную (пространственная группа  $P12_1/n1$ ,  $Z = 2$ ). Аналогичным образом при понижении температуры ведет себя кристалл  $\text{Rb}_2\text{KScF}_6$ ; он испытывает последовательно два структурных фазовых перехода: при  $T_1 = 252$  К из кубической в тетрагональную фазу (пространственная группа  $I14/m$ ,  $Z = 2$ ) и при  $T_2 = 223$  К – в моноклинную (пространствен-

ная группа  $P12_1/n1$ ,  $Z = 2$ ). Исследования при высоких давлениях для кристаллов  $Rb_2KInF_6$  и  $Rb_2KScF_6$  ранее не проводились.

Исследованы спектры комбинационного рассеяния эльпасолита  $Rb_2KInF_6$  в широком интервале температур и давлений, включающем точки известных и предполагаемых фазовых переходов, выполнено соотнесение линий спектров комбинационного рассеяния света по типам колебаний в кристалле. Спектр КР кристалла  $Rb_2KInF_6$  при н. у. показан на рис. 5.

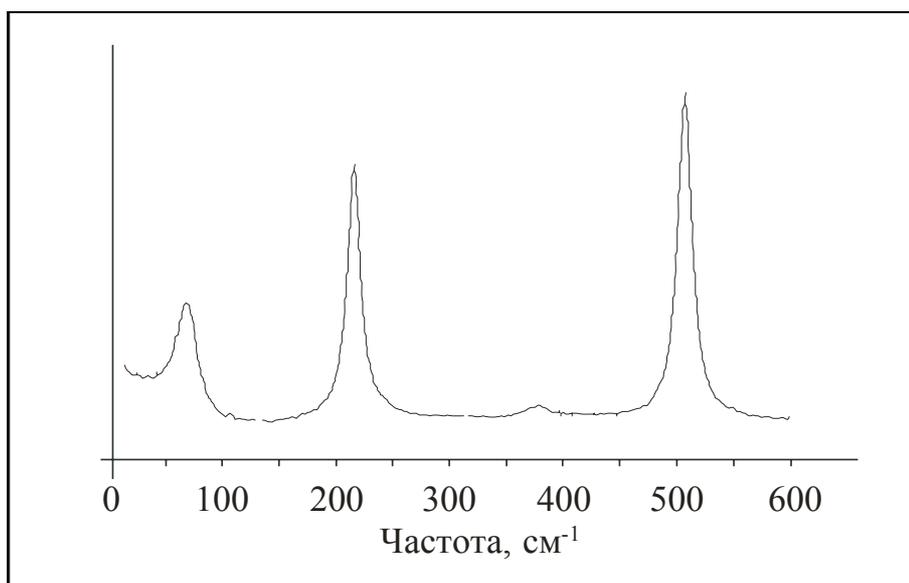


Рис. 5. Спектр комбинационного рассеяния кубической фазы кристалла  $Rb_2KInF_6$  при н. у.

Частоты колебаний  $507$ ,  $379$  и  $218$   $см^{-1}$  ( $Rb_2KInF_6$ ) соответствуют внутренним колебаниям октаэдров  $InF_6$ . Частота единственной активной в КР решеточной моды  $69$   $см^{-1}$ . На рис. 6 представлена трансформация области решеточных колебаний с понижением температуры. Наблюдается заметное изменение характера температурной зависимости частоты в различных фазах. Общее количество обнаруженных в этом диапазоне линий соответствует правилам отбора. В области самого высокочастотного колебания группы  $InF_6$  ниже перехода в моноклинную фазу можно ожидать появления дополнительной линии, приходящей с границы зоны Бриллюэна. Трансформация спектров КР в области данного колебания представлена на рис. 7.

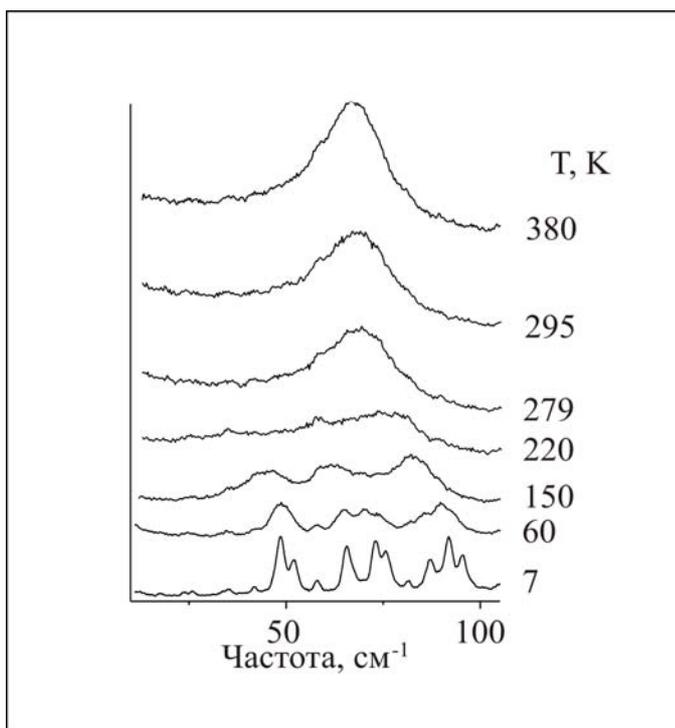


Рис. 6. Изменение спектра КР кристалла  $\text{Rb}_2\text{KInF}_6$  в области решеточной моды при понижении температуры.

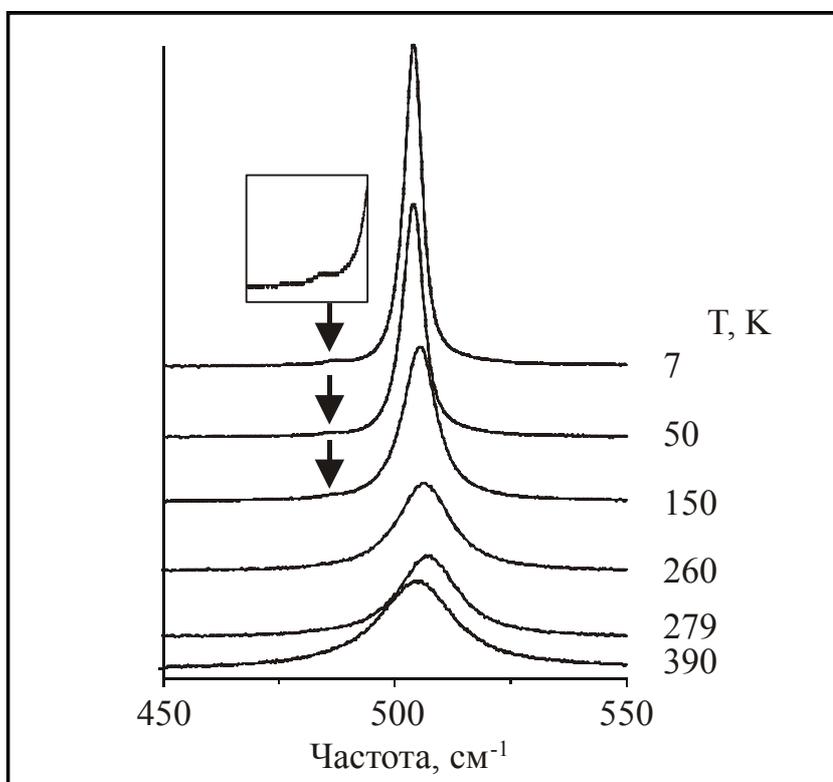


Рис. 7. Изменение спектра КР кристалла  $\text{Rb}_2\text{KInF}_6$  в области высокочастотного колебания группы  $\text{InF}_6$ .

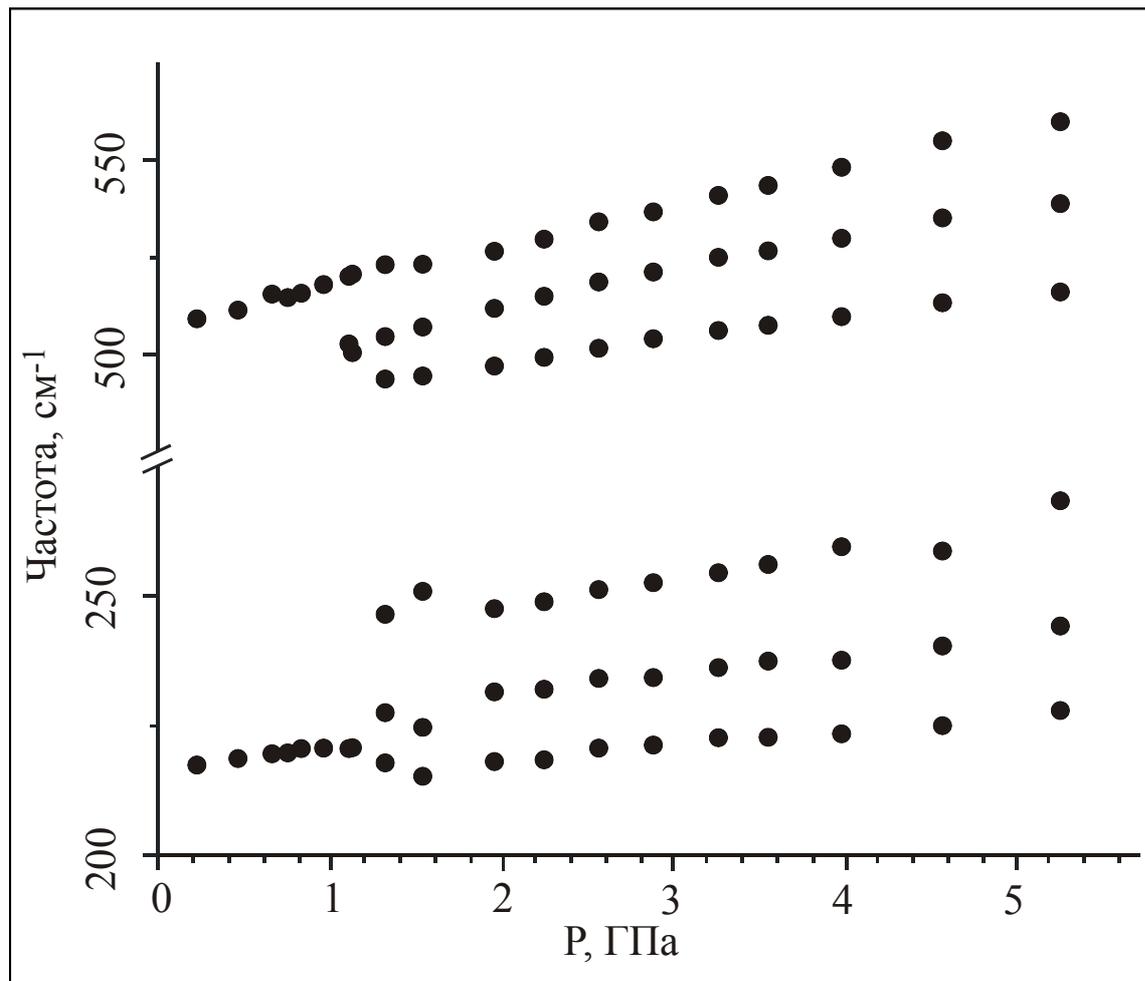


Рис. 8. Изменение спектра КР кристалла  $\text{Rb}_2\text{KInF}_6$  при повышении давления.

На рис. 8 представлена зависимость частот внутренних колебаний кристалла  $\text{Rb}_2\text{KInF}_6$  при повышении давления. При давлении выше 0.9 ГПа в спектрах появляются дополнительные линии. Аналогичная картина наблюдается для кристалла  $\text{Rb}_2\text{KScF}_6$ , при этом критическая точка находится при  $P_c = 1.0$  ГПа.

На рис. 9 показано изменение спектров КР кристаллов  $\text{Rb}_2\text{KScF}_6$  и  $\text{Rb}_2\text{KInF}_6$  в области полностью симметричного высокочастотного колебания октаэдрических групп  $\text{MeF}_6$  при повышении давления. Возникновение дополнительных линий в этой области может быть обусловлено увеличением ячейки исходной кубической фазы.

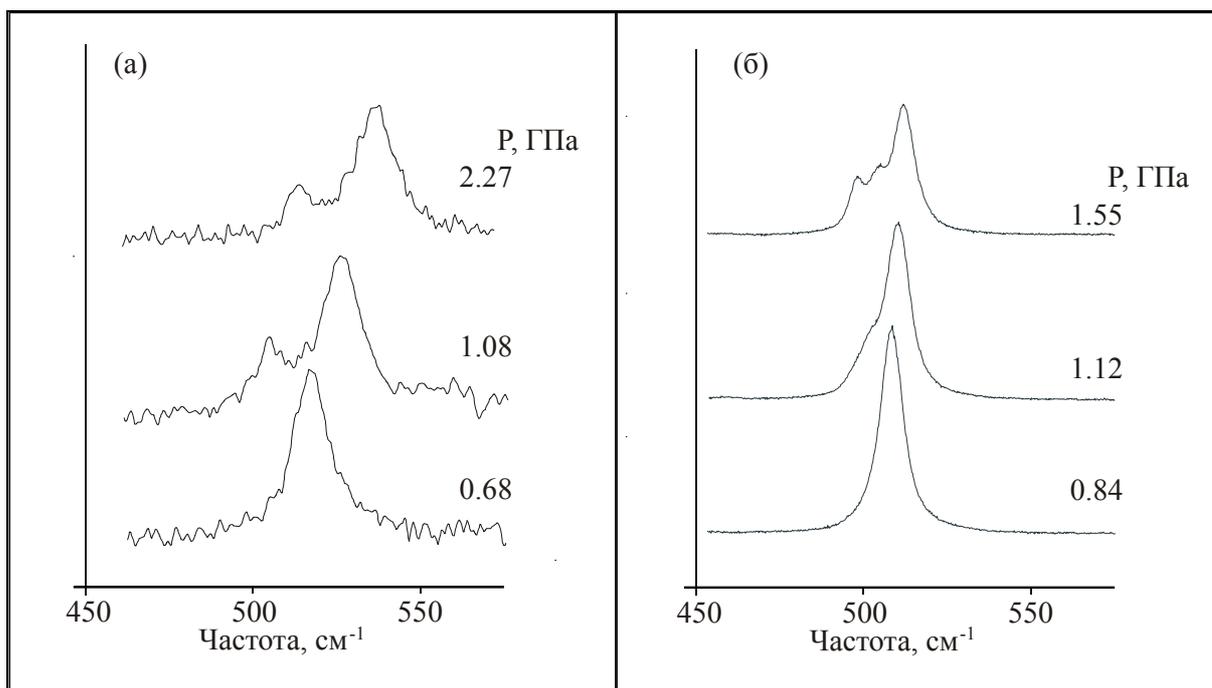


Рис. 9. Трансформация спектров КР кристаллов  $\text{Rb}_2\text{KScF}_6$  (а) и  $\text{Rb}_2\text{KInF}_6$  (б) в области высокочастотного колебания октаэдрических групп  $\text{MeF}_6$  при повышении давления.

Произведен расчет динамики решетки в рамках модели эмпирической модели ионного кристалла, полученные результаты хорошо согласуются с данными экспериментов. Вычисленный спектр колебаний решетки кристаллов  $\text{Rb}_2\text{KInF}_6$  и  $\text{Rb}_2\text{KScF}_6$  в кубической фазе при нормальном давлении не содержит мнимых частот, что объясняет стабильность структур. При исследовании зоны Бриллюэна в центре зоны было обнаружено слабо устойчивое низкочастотное колебание: трехкратно вырожденная мода  $F_{1g}$ , (неактивная в спектрах КР), в которой из положения равновесия смещаются только четыре атома фтора; что приводит к повороту октаэдра как целого. Ниже перехода в тетрагональную фазу она расщепляется на моду  $A_g$  и дважды вырожденную моду  $E_g$ , активные в спектре КР.

Был также произведен численный расчет устойчивости решетки и трансформации колебательного спектра кристаллов  $\text{Rb}_2\text{KInF}_6$  и  $\text{Rb}_2\text{KScF}_6$  при повышении гидростатического давления. Расчет

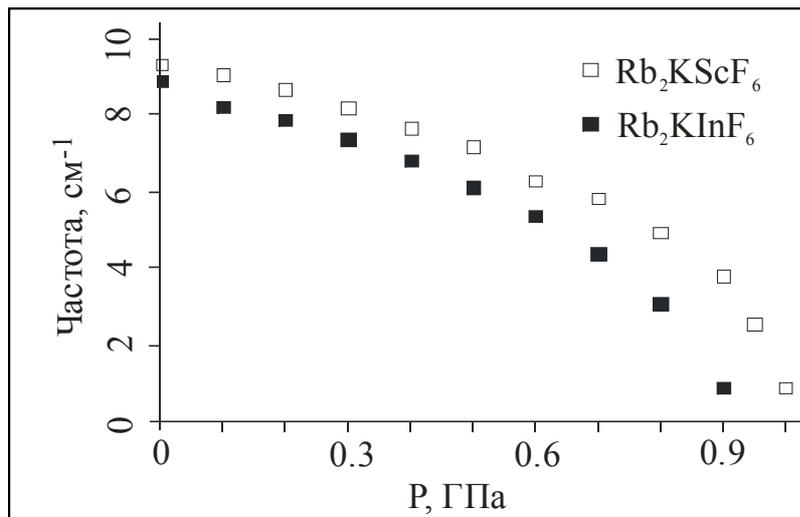


Рис. 10. Расчет трансформация моды колебаний  $F_{1g}$  при повышении давления.

(рис. 10) показал, что фазовый переход при давлении  $P_c = 0.9$  ГПа для кристалла  $Rb_2KInF_6$  и  $P_c = 1.0$  ГПа для кристалла  $Rb_2KScF_6$  также связаны с конденсацией моды  $F_{1g}$ . Полученные точки возникновения неустойчивости решетки хорошо согласуются с результатами экспериментов.

При этом возможными фазами высокого давления являются фазы:  $I4/m$ ,  $R\bar{3}$ ,  $C2/m$  и  $P\bar{1}$ . Сравнение расчетных и экспериментальных спектров фазы высокого давления показывает, что наиболее вероятной является фаза с пространственной группой  $C2/m$ .

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

### Основные результаты и выводы

- Получены и исследованы полные спектры КР кристаллов перовскитоподобных фторидов в широком интервале температур и давлений, включающем точки известных и предполагаемых фазовых переходов, выполнено соотнесение линий спектров КР по типам колебаний в кристаллах.
- Подтверждено существование фазового перехода при  $P_c = 0.7$  ГПа для кристалла  $ScF_3$ . Фазовый переход в кристал-

ле при  $P_c = 0.7$  ГПа связан с поворотом октаэдров  $\text{ScF}_6$ . Расчет в рамках эмпирической модели показал, что обнаруженная точка при  $P_c = 0.77$  ГПа соответствует фазовому переходу первого рода. Фаза высокого давления является ромбоэдрической фазой с пространственной группой  $R\bar{3}c$ .

- Установлено, что для кристалла  $\text{Rb}_2\text{KInF}_6$  фазовые переходы по температуре ( $T_c = 283$  К) и давлению ( $P_c = 0.9$  ГПа), а также фазовый переход под действием гидростатического давления ( $P_c = 1.0$  ГПа) для кристалла  $\text{Rb}_2\text{KScF}_6$  связаны с поворотом октаэдрических групп  $\text{MeF}_6$ . Наиболее вероятной фазой высокого давления для этих кристаллов является фаза с пространственной группой  $C2/m$ .

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ:

1. Александров К. С., Воронов В. Н., Втюрин А. Н., Крылов А. С., Молокеев М. С., Орешонков А. С., Горяйнов С. В., Лихачева А. Ю., Анчаров А. И. Структура и динамика решетки фазы высокого давления в кристалле  $\text{ScF}_3$ . // ФТТ. – 2011. – Т. 53, вып. 3. – С. 527–531.
2. Крылов А.С., Крылова С. Н., Втюрин А.Н., Суровцев Н.В., Адищев С.В., Воронов В.Н., Орешонков А.С.. Спектр комбинационного рассеяния и фазовые переходы в эльпасолите  $\text{Rb}_2\text{KInF}_6$ . // Кристаллография. – 2011. – Т. 56, вып. 1. – С. 22–27.
3. Krylov A. S., Krylova S. N., Vtyurin A. N., Voronov V. N., Oreshonkov A. S.. Raman Scattering Study Temperature Phase Transitions of  $\text{Rb}_2\text{KInF}_6$  Crystal. // Ferroelectrics. – 2011. – Vol. 416, Is. 1. – P. 95–100.
4. Орешонков А. С., Втюрин А. Н., Крылов А. С., Крылова С. Н., Воронов В. Н.. Спектры комбинационного рассеяния, динамика решетки и фазовые переходы в эльпасолите  $\text{Rb}_2\text{KInF}_6$ . // Тезисы докладов XI Всероссийской молодёжной школы-семинара по проблемам физики конденсированного состояния вещества. – Екатеринбург. – 2010. – С. 76.
5. Aleksandrov K. S., Misul S. V., Molokeev M. S., Krylov A. S., Krylova S. N., Voronov V. N., Vtyurin A. N., Oreshonkov A. S.. Temperature Phase Transitions of  $\text{Rb}_2\text{KInF}_6$  Crystal: Structural and Raman Scattering Study. The 10<sup>th</sup> Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity // Abstracts. – Yokohama: Japan. – 2010. – P. 55.

6. Vtyurin A. N., Krylov A. S., Krylova S. N., Oreshonkov A. S., Goryainov S. V., Voronov V. N.. Raman scattering study temperature and high pressure phase transitions of  $\text{Rb}_2\text{KInF}_6$  crystal. // Материалы XII Международной конференции «Физика диэлектриков». – Санкт-Петербург. – 2011. – С. 178–179.
7. Втюрин А. Н., Крылов А. С., Крылова С. Н., Орешонков А. С., Воронов В. Н., Горяйнов С. В.. Изучение фазовых переходов в эльпасолитах  $\text{Rb}_2\text{KInF}_6$  и  $\text{Rb}_2\text{KScF}_6$  методом комбинационного рассеяния света. // XIX Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков 20–23 июня 2011 г. – Москва. – Тезисы докладов. – С. 56
8. Vtyurin A. N., Krylov A. S., Krylova S. N., Oreshonkov A. S., Goryainov S. V., Voronov V. N.. Phase transitions of  $\text{Rb}_2\text{KInF}_6$  crystal. // 12th European Meeting on Ferroelectricity, June 26 – July 1. – 2011. Bordeaux, France. – 9A-30.

Автореферат диссертации  
на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук  
по специальности 01.04.05 – оптика

---

Подписано в печать 21.10.11

Формат 60×85/16. Гарнитура Таймс.

Усл. печ. л. 1. Тираж. 70. Заказ № 57.

---

Отпечатано в типографии Института физики СО РАН  
660036, Красноярск, Академгородок, ИФ СО РАН

---