

На правах рукописи

Колесникова Евгения Михайловна

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ РЕШЕТКИ
ОКСИФТОРИДОВ

01.04.05 – оптика

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Красноярск
2013

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте физики им. Л. В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук.

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук,
доцент
Крылов Александр Сергеевич

Официальные оппоненты: **Смирнов Михаил Борисович**, доктор физико-математических наук (ФГБОУ ВПО «Санкт–Петербургский государственный университет», кафедра Физики твердого тела Физического факультета, профессор).

Сорокин Анатолий Васильевич, кандидат физико-математических наук, доцент (ФГБОУ ВПО «Сибирский государственный аэрокосмический университет имени академика М.Ф. Решетнева», кафедра Космических материалов и технологий, профессор).

Ведущая организация: ФГБУН Институт автоматизации и электротехники Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск

Защита состоится «__» ____ 2013 г. в ____ часов на заседании диссертационного совета Д 003.055.01 в ФГБУН Институте физики им. Л. В. Киренского Сибирского отделения РАН по адресу: 660036, г. Красноярск, Академгородок 50/38.

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

Автореферат разослан «__» _____ 2013 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор физико-математических наук

Втюрин А. Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Упорядоченная трехмерная периодическая структура – основная особенность кристаллов, отличающая их от жидкостей и аморфных твердых тел. Её изучение позволяет исследовать многие свойства и характеристики кристаллов, например, динамику решетки – важный процесс, происходящий в твердом теле. В настоящее время существует немало как экспериментальных, так и теоретических подходов и методов для исследования динамики кристаллической решетки. Одним из наиболее эффективных, информативных и распространенных экспериментальных методов является спектроскопия комбинационного рассеяния света (КР). Этот метод позволяет получить ценную информацию о структуре кристалла, фононном спектре, механизмах электрон-фононного и фонон-фононного взаимодействия. С помощью спектроскопии КР на протяжении многих десятилетий исследуются структурные фазовые переходы, возникающие в кристалле вследствие изменения внешних параметров, таких, как температура или давление (гидростатическое или одноосное), электрическое и магнитное поля. Современное оборудование позволяет проводить КР эксперименты в широких диапазонах температур (3-2500 К) и давлений (до 150 GPa), получать спектры высокого разрешения, благодаря которым возможно обнаружить и идентифицировать мельчайшие особенности колебаний атомов кристаллической структуры.

Наряду с мощными экспериментальными техниками, интенсивно развиваются и методы интерпретации экспериментальных данных, основанные на первопринципных и эмпирических методах расчета динамики решетки кристаллов. Благодаря мощной современной вычислительной технике появилась возможность рассчитывать сложные многоатомные структуры, оперировать со сложными выражениями для потенциалов, использовать наиболее точные приближения, при сравнительно небольших временных затратах.

В настоящее время широко ведётся интенсивный поиск и исследование соединений, содержащих в своей структуре полярные молекулы. Интерес к подобным соединениям возник вследствие поиска материалов, обладающих макроскопическим дипольным моментом. К соединениям, обладающим подобными свойствами, относятся представители семейства ок-

сифторидов с общей формулой $A_2BMO_xF_{6-x}$ ($A, B = Cs, Rb, K, Na$; $M = Ti, Mo, W$; $x = 1, 2, 3$). Во многих подобных соединениях, вследствие разупорядочения атомов по кристаллу, нет суммарного дипольного момента, а, следовательно, нет и сегнетоэлектричества. Поэтому исследование данных соединений на предмет упорядочения атомов анионов при фазовых переходах, в результате чего возможно появление поляризации, является актуальным. Теоретическое и экспериментальное исследование спектральных и структурных свойств оксифторидов позволит получить новую информацию о роли структурных единиц в формировании колебательного спектра, механизмах фазовых переходов в этом малоизученном семействе кристаллов, которые имеют большие перспективы применения, как сегнетоэлектрические материалы, в современной электронике и электротехнике.

Цель диссертационных исследований:

Исследование динамики решетки оксифторидов $K_3WO_3F_3$ и $Rb_2KMoO_3F_3$ для определения механизмов структурных фазовых переходов методом спектроскопии комбинационного рассеяния света и обобщенным методом Гордона–Кима.

В связи с поставленной целью решались следующие задачи:

- Исследование структурных фазовых переходов в широком интервале температур и давлений в оксифторидах $K_3WO_3F_3$ и $Rb_2KMoO_3F_3$ методом комбинационного рассеяния света.
- Подробное исследование структурных особенностей низкотемпературной фазы и аномалии поведения ширин полностью симметричных колебаний, имеющих место в спектрах КР оксифторида $Rb_2KMoO_3F_3$ с высоким спектральным разрешением, и с малым шагом по температуре.
- Исследование структурных фазовых переходов в оксифториде $K_3WO_3F_3$ и эльпасолите $Rb_2KMoO_3F_3$ в рамках обобщенного метода Гордона–Кима для расчета динамики решетки.
- Определение роли различных структурных элементов оксифторидов $K_3WO_3F_3$ и $Rb_2KMoO_3F_3$ в реализации фазовых переходов.

Научная новизна работы

Детально изучены особенности спектров комбинационного рассеяния света оксифторидов $Rb_2KMoO_3F_3$ и $K_3WO_3F_3$ в широком температурном диапазоне, включающем фазовые переходы. Впервые были проведены

эксперименты в условиях высокого гидростатического давления до 8.5 GPa (при $T = 296$ K). Обнаружены структурные фазовые переходы в кристаллах $\text{Rb}_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$ и $\text{K}_3\text{WO}_3\text{F}_3$.

В спектрах комбинационного рассеяния света оксифторида $\text{Rb}_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$ обнаружено аномальное уширение линии полносимметричного колебаний связи Mo–O и Mo–F при структурном фазовом переходе. Детально изучено поведение колебания связи Mo–O. Впервые для оксифторидов показано существование зоны метастабильных состояний с различной степенью упорядочения групп MoO_3F_3 в низкотемпературной фазе.

Впервые проведен неэмпирический расчет динамики решетки неупорядоченных кристаллов $\text{Rb}_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$ и $\text{K}_3\text{WO}_3\text{F}_3$ в рамках обобщенного метода Гордона–Кима. Показано, что полного упорядочения анионных октаэдров при фазовых переходах в данных соединениях не происходит, что согласуется с экспериментальными данными. Установлено, что сегнетоэлектрическая фаза в оксифториде $\text{K}_3\text{WO}_3\text{F}_3$ реализуется за счет смещения ионов калия из положения равновесия.

Практическая значимость

Результаты, полученные в диссертационной работе, являются новыми и вносят существенный вклад в колебательную спектроскопию неупорядоченных кристаллов. Работа содержит оригинальную информацию о структуре колебательного спектра исследованных соединений и связи параметров колебательного спектра с процессами упорядочения молекулярных ионов и структурными фазовыми переходами в малоизученном семействе оксифторидов.

Основные положения, выносимые на защиту диссертации

- Анализ спектров кристаллов оксифторидов $\text{Rb}_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$ и $\text{K}_3\text{WO}_3\text{F}_3$ методом КР в широком интервале температур и давлений, который подтвердил существующие фазовые переходы при изменении температуры. Впервые обнаружены фазовые переходы при комнатной температуре и давлении $P = 3.2$ GPa в $\text{K}_3\text{WO}_3\text{F}_3$ и при давлении $P = 0.95$ GPa в $\text{Rb}_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$.
- В результате неэмпирического расчета динамики решетки оксифторида $\text{K}_3\text{WO}_3\text{F}_3$ в рамках обобщенной модели Гордона–Кима установлено,

что сегнетоэлектрическая фаза в $K_3WO_3F_3$ реализуется вследствие смещений ионов калия из положения равновесия в результате фазового перехода при $T = 452$ К.

- Аномальное уширение линии полносимметричного колебания связи Мо–О при структурном фазовом переходе появляется вследствие существования метастабильной области с различной степенью разупорядочения октаэдров $MoO_3F_3^{3-}$ в оксифториде $Rb_2KMoO_3F_3$ в низкотемпературной фазе. Степень разупорядочения структуры в этой области зависит от скорости охлаждения при прохождении точки фазового перехода.

Апробация работы

Результаты работы были представлены и обсуждались на следующих семинарах и конференциях:

- Юбилейная X Всероссийская молодёжная школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-10), г. Екатеринбург, 9–15 ноября 2009 г.

- «The 10th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity», г. Йокогама (Япония), 20–24 июня 2010 г.

- 13^{ый} Международный, междисциплинарный симпозиум «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» ОДРО-13, г. Ростов-на-Дону, 16–21 сентября 2010 г.

- Двенадцатая международная конференция «Физика диэлектриков» (Диэлектрики - 2011), г. Санкт-Петербург, 23–26 мая 2011 г.

- XIX Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков (ВКС – XIX), г. Москва, 20–23 июня 2011 г.

- «EMF 2011 (European Meeting on Ferroelectricity)», Bordeaux, France, June 26–July 2, 2011.

- Конференция молодых ученых Красноярского научного центра СО РАН, г. Красноярск, апрель 2012 г.

- «The 23th International Conference on Raman Spectroscopy», Bangalore, India, August 12–17, 2012.

- «The 11th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity», Ekaterinburg, Russia, August 20–24, 2012.

- Третий Сибирский семинар по спектроскопии комбинационного рассеяния света СибРаман–2012, г. Новосибирск, 20–21 сентября 2012 г.

– «The 8th Asian Meeting on Ferroelectrics (AMF-8)», Pattaya, Thailand, December 9–14, 2012.

Публикации

По теме диссертации опубликовано 14 работ, в том числе 5 статей в рецензируемых журналах из списка ВАК [1-5], 2 – в трудах и материалах конференций [6-7], 7 тезисов докладов на всероссийских и международных конференциях [8-14]. Список публикаций приведен в конце автореферата.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов Президента РФ для поддержки ведущих научных школ НШ-1011.2008.2, НШ-4645.2010.2; Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 годы», государственный контракт № П62 (НК-468П/28); Российского фонда фундаментальных исследований (11-02-98002-р_сибирь, 12-02-31205-мол_а)

Личный вклад автора в получение научных результатов

Выбор направления исследований, формулировка задач, обсуждение экспериментальных результатов и их интерпретация проводились совместно с научным руководителем к.ф.-м.н. А.С. Крыловым. Основные результаты диссертации получены автором самостоятельно. Температурный эксперимент в кристалле $\text{Rb}_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$ выполнен совместно с научным руководителем. Расчеты динамики решетки были выполнены автором самостоятельно. Их обсуждение проводилось совместно с к.ф.-м.н. С.Н. Софроновой.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из Введения, четырех глав, Заключения и списка литературы. Работа изложена на 101 странице, включает 37 рисунков, 11 таблиц, список литературы из 99 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.

Первая глава является обзорной, составляющей основу для дальнейшего рассмотрения. В данной главе освещаются различные результаты исследований семейства кристаллов оксифторидов $A_2BMO_3F_3$ ($A, B = Cs, Rb, K, Na; M = W, Mo$), и в частности эльпасолита (при $A \neq B$) $Rb_2KMoO_3F_3$ и криолита (при $A = B$) $K_3WO_3F_3$ – объектов исследования настоящей диссертационной работы. Определяются основные спорные вопросы, касающиеся свойств и поведения этих соединений и возникшие у разных исследовательских коллективов на различных этапах исследования.

Вторая глава является методической и посвящена описанию методов и методик исследования, используемых в диссертационной работе, описанию процесса обработки данных и извлечения количественной информации из экспериментальных спектров комбинационного рассеяния света.

Для решения обратной спектроскопической задачи представлены рекомендации по выбору спектрального контура, варианты теоретических аппроксимаций ширин и положения центров линий при температурных экспериментах, а также описаны некоторые особенности, наблюдающиеся в спектрах КР, при структурных фазовых переходах.

Представлена методика проведения КР эксперимента при изменении температуры и в условиях высокого гидростатического давления.

Приведено описание обобщенного метода Гордона–Кима, используемого в диссертационной работе для расчета динамики кристаллической решетки. В рамках данного метода приводятся выражения электронной плотности и поляризуемости ионов, энергии кристалла, выражение для динамической матрицы.

Третья глава посвящена исследованию кристаллов эльпасолита $Rb_2KMoO_3F_3$ и криолита $K_3WO_3F_3$ методом комбинационного рассеяния света.

Информация о фазовых переходах, а также о структуре и свойствах низкотемпературных фаз эльпасолита $Rb_2KMoO_3F_3$ достаточно противоречива. По некоторым данным, это соединение в низкотемпературной фазе является сегнетоэлектриком, вследствие упорядочения атомов F/O в анионном октаэдре при фазовом переходе. В связи с этим, была поставлена задача определить роль молекулярных групп $[MO_3F_3]^{3-}$ в процессах упорядочения при фазовом переходе и подробно исследовать низкотемпературную фазу в эльпасолите $Rb_2KMoO_3F_3$ исходя из анализа температурной эволюции спектров КР.

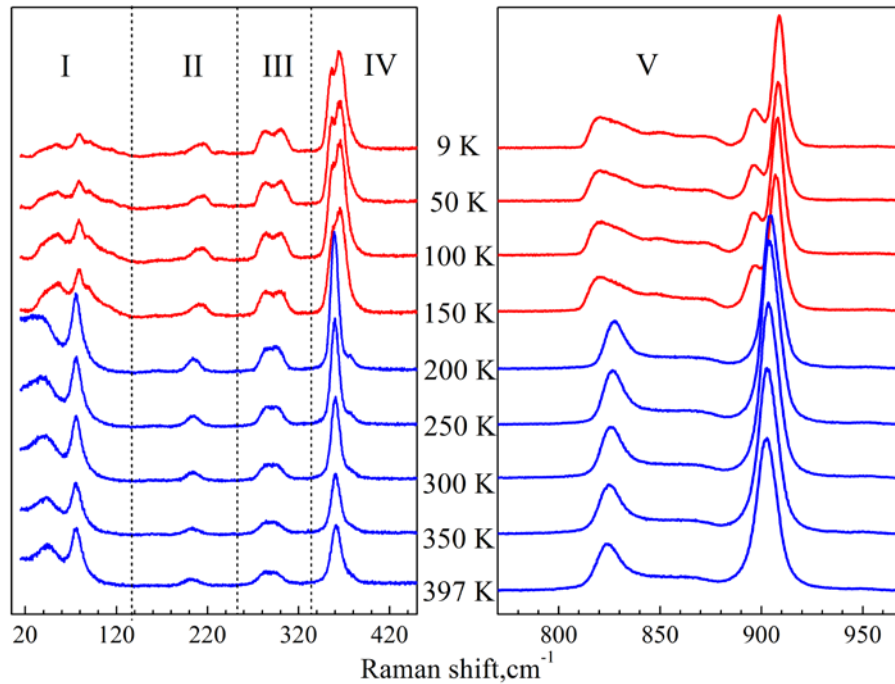


Рис. 1. Температурная трансформация спектра КР эльпасолита $\text{Rb}_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$

Полные спектры комбинационного рассеяния света неориентированного монокристалла $\text{Rb}_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$ были получены при изменении температуры (6–400 К) и при изменении давления (до 2.5 GPa).

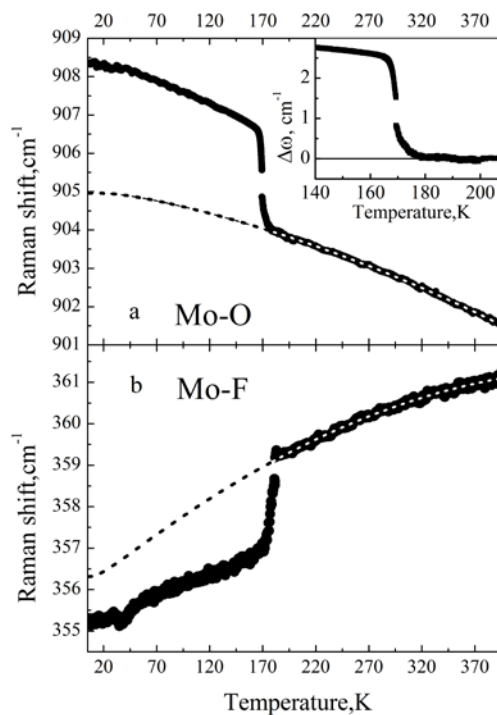
В результате структурного фазового перехода при $T \approx 185$ К (при охлаждении) спектр комбинационного рассеяния света оксифторида $\text{Rb}_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$ существенно изменяется (рис. 1): из-за понижения симметрии появляются новые спектральные линии, наблюдаются значительные смещения положений линий.

Наибольшие изменения в результате фазового перехода происходят в области частот, соответствующих валентным колебаниям связей Mo–O, Mo–F, а также в области решеточных колебаний (рис. 1). Расщепление линии 904 cm^{-1} (при $T = 300$ К) полносимметричного колебания Mo–O, которое в кубической фазе невырождено, указывает на увеличение объема элементарной ячейки, как минимум, в два раза.

Наряду с изменением спектрального состава, в точке фазового перехода линии 904 cm^{-1} и 361 cm^{-1} , соответствующие полносимметричным колебаниям Mo–O и Mo–F, смещаются на 2.5 cm^{-1} и 2.1 cm^{-1} , причем эти смещения противоположны по знаку. Поэтому изменения констант связей, описывающих данные взаимодействия, должны быть противоположны по знаку (рис. 2).

Для полностью симметричных высокочастотных колебаний сдвиг частоты $\Delta\omega$ пропорционален квадрату параметра порядка. Соответствующая зависимость, представленная на вставке рис. 2, демонстрирует поведение, характерное для фазовых переходов первого рода, далеких от трикритической точки, что согласуется с ранее известными результатами.

Рис. 2 Температурные зависимости частот полностью симметричных колебаний Mo–O и Mo–F.



Ширины линий полностью симметричных колебаний Mo–O и Mo–F также испытывают заметные изменения с температурой. Наблюдается ярко выраженное аномальное, λ -образное, поведение ширины линии полностью симметричного колебания Mo–O (рис. 3), и, в меньшей степени, полностью симметричного колебания Mo–F. Подобная аномальная зависимость характерна для фазовых переходов типа порядок-беспорядок, и возникает вследствие нарастания флуктуаций параметра порядка в окрестности фазового перехода. Наличие такого пика в поведении ширины линии нехарактерно для кристаллов. Подобная зависимость ширины линии наблюдается при фазовых переходах газ – жидкость. Поскольку мы рассматриваем ширину линии колебания связи Mo–O, параметром порядка в данном случае является степень упорядоченности F/O октаэдров.

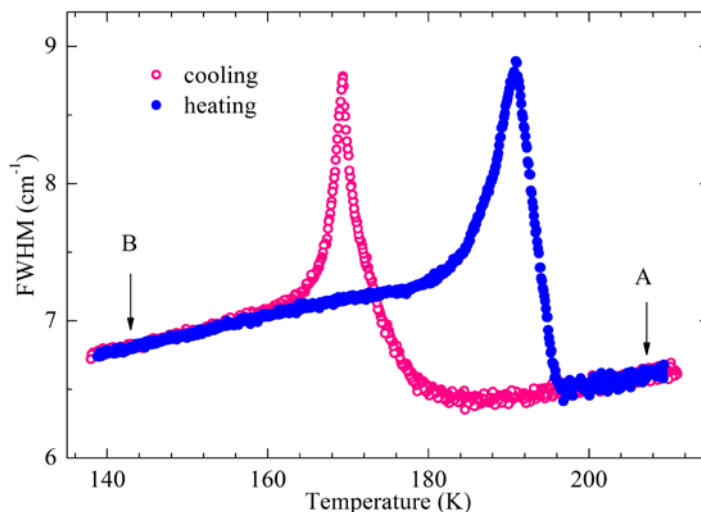


Рис. 3 Температурные зависимости ширины линии полностью симметричного колебания связи Mo–O при нагреве и охлаждении

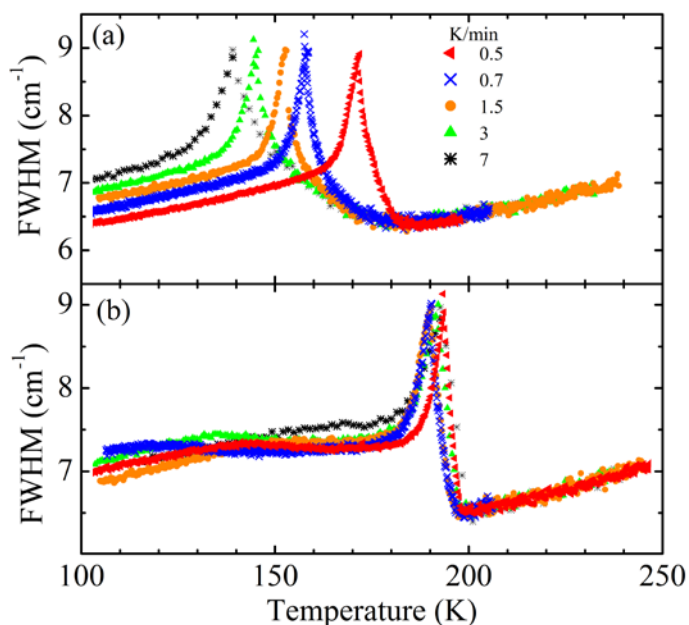


Рис. 4 Температурные зависимости ширины линии полностью симметричного колебания Mo–O при различных скоростях охлаждения (a) и нагрева (b)

Исходя из поведения ширины линии видно (рис. 3), что фазовый переход размыт по температуре, и составляет ≈ 20 К в режиме охлаждения, и ≈ 15 К в режиме нагрева. При вхождении в переходную область сначала наблюдается резкое возрастание ширины линии, а затем – спад. В низкотемпературной фазе ширина линии больше по величине, то есть анионные октаэдры более разупорядочены, чем в кубической фазе. Также наблюдалось изменение температурного диапазона (ширины) области размытия фазового перехода в зависимости от скоростей нагрева и охлаждения. В

режиме охлаждения область размытия варьировалась от 20 К (0.2 К/min) до 65 К (7 К/min), рис. 4а. В режиме нагрева – от 15 К (0.2 К/min) до 18 К (7 К/min), рис. 4b.

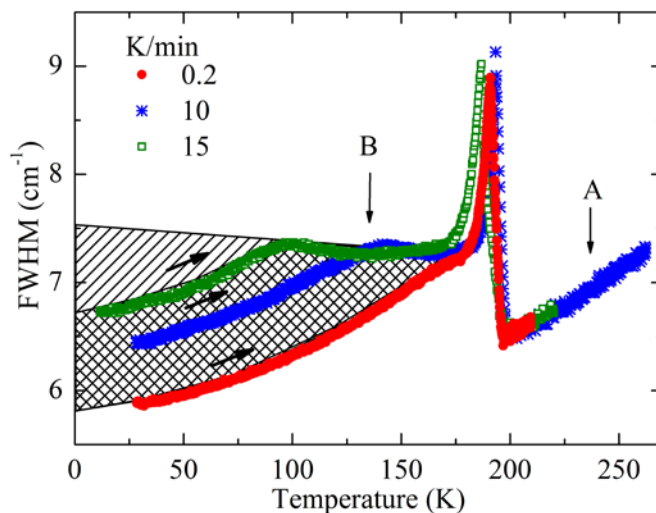


Рис. 5 Температурные зависимости ширины линии полностью симметричного колебания Мо–О при скорости нагрева 0.5 К/min, полученные после охлаждения с различными скоростями. Двойная штриховка – экспериментально полученная контролируемая область с максимальной скоростью охлаждения 15 К/min, одиночная штриховка – оцененная контролируемая область с предполагаемой скоростью охлаждения 30 К/min

Температурный гистерезис фазового перехода составил ≈ 15 К (рис. 3). Обычно в кристаллах с гистерезисом фазового перехода при температуре, далекой от фазового перехода, кривые, соответствующие нагреву и охлаждению, совпадают (точки А и В на рис. 3, 5), а спектральные параметры не зависят от предыстории эксперимента. В кубической фазе исследуемого кристалла наблюдается такое же поведение при квазистатическом режиме (что соответствует скорости изменения температуры не более 0.2 К/min) (точка А на рис. 5). Однако ниже точки фазового перехода, в низкотемпературной фазе, обнаружена зависимость ширины линии от скорости охлаждения при прохождении области фазового перехода (точка В на рис. 5).

В зависимости от скорости охлаждения, мы можем получать различную ширину линии. Например при 10 К ширина может варьироваться в диапазоне от 5.7 cm^{-1} до 6.7 cm^{-1} (5.7 cm^{-1} соответствует скорости 0.1 К/min, 6.7 cm^{-1} – скорости 15 К/min) (рис. 5). Набор таких различных кривых указывает на существование зоны метастабильных состояний в координатах

«Ширина линии» – «Температура». Поскольку ширина полносимметричного колебания связана со степенью упорядочения октаэдров $[\text{MoO}_3\text{F}_3]^{3-}$, то изменяя параметры эксперимента, мы можем получать различную степень упорядочения октаэдров в данном кристалле. Ни в одном из ранее исследованных оксифторидов наличие такой области не наблюдалось.

Таблица 1

Зависимость времени релаксации от температуры

Температура (К)	Время релаксации ($\text{cm}^{-1}/\text{hour}$)
205	0.0013 ± 0.0034
140	0.0152 ± 0.0021
100	0.0082 ± 0.0005
10	0.0039 ± 0.0002

Была выполнена проверка стабильности некоторых обнаруженных состояний при разных температурах. При фиксированной температуре на образце в течение 4–7 часов производилась запись спектров каждые 30 с. Данные для температур ниже фазового перехода $T = 10$ К, 100 К, 140 К и выше фазового перехода, при $T = 205$ К, представлены в табл. 1. Видно, что в кубической фазе при 205 К ширина линии не изменяется, то есть релаксация отсутствует. Ниже температуры фазового перехода, при температуре $T = 10$ К, для состояния, в которое кристалл перешел при скорости 10 К/min, наблюдается изменение ширины линии со временем. Чтобы прийти к ширине линии, полученной при скорости охлаждения 0.5 К/min, при линейной аппроксимации данных, полученных за семь часов измерений, необходимо не менее 7 суток. Метастабильные состояния обладают большим временем жизни (несколько суток) при гелиевых температурах.

Зависимость ширины линии от температуры, лежащую ниже всех, и полученную в квазиравновесных условиях (скорость охлаждения < 0.2 К/min), будем называть равновесной. Ширина линии равновесного состояния описывается классическим поведением вплоть до температуры фазового перехода. Для каждой зависимости ширины от температуры из метастабильной зоны существует критическая температура, выше которой поведение перестаёт описываться классическими законами и значение

ширины линии стремится к равновесному состоянию (рис. 5). При изменении скорости нагрева $=0.5 \text{ K/min}$, после прохождения критической точки ($\sim 90 \text{ K}$ для скорости охлаждения $= 15 \text{ K/min}$, $\sim 140 \text{ K}$ для скорости охлаждения $= 10 \text{ K/min}$), ширина остается практически постоянной до достижения равновесного состояния. Экспериментально наблюдаемая контролируемая область представлена на рис. 5 двойной штриховкой. Исходя из измеренных экспериментальных зависимостей, можно предположить, что при скорости охлаждения $\sim 30 \text{ K/min}$, критическая температура будет $\sim 10 \text{ K}$, а отстройка от равновесной кривой составит $\sim 1.6 \text{ cm}^{-1}$ (одинарная штриховка на рис. 5). Это полная ширина метастабильной зоны, которая может быть получена (рис. 5).

Во второй части **третьей главы** речь идет об исследовании колебательных спектров КР кристалла оксифторида $\text{K}_3\text{WO}_3\text{F}_3$. Известно, что данное соединение испытывает два последовательных структурных фазовых перехода при $T = 452 \text{ K}$ (в сегнетоэлектрическую фазу) и $T = 414 \text{ K}$. Но, по-прежнему открыт вопрос о механизме этих фазовых переходов: происходит ли упорядочение атомов F/O в анионном октаэдре, либо сегнетоэлектрическая фаза реализуется за счет смещения центральных катионов из положения равновесия.

Температурная трансформация экспериментальных спектров КР поликристаллического образца $\text{K}_3\text{WO}_3\text{F}_3$ представлена на рис. 6, 7.

Как видно из рис. 6, слабое расщепление линий в области валентных колебаний связи W–O происходит после фазового перехода $T_1 = 452 \text{ K}$. Расщепляется также полностью симметричное колебание W–O, которое в кубической фазе не вырождено, следовательно, в результате первого фазового перехода в кристалле появляется два различных типа связи W–O. Это указывает на искажение анионного октаэдра.

При фазовом переходе $T_2 = 414 \text{ K}$ также наблюдаются изменения в спектре. Из рис. 7 отчетливо видно, что при $T > 414 \text{ K}$, в спектре КР криолита $\text{K}_3\text{WO}_3\text{F}_3$ наблюдается центральный пик, который характерен как для фазовых переходов типа порядок-беспорядок, так и для фазовых переходов типа смещения. Характер спектральных изменений, происходящих при обоих фазовых переходах, указывает на то, что оба обнаруженных фазовых перехода являются переходами второго рода, что согласуется с ранее известными данными.

Дальнейшие исследования, вплоть до температуры 7 К не выявили никаких аномалий в спектре.

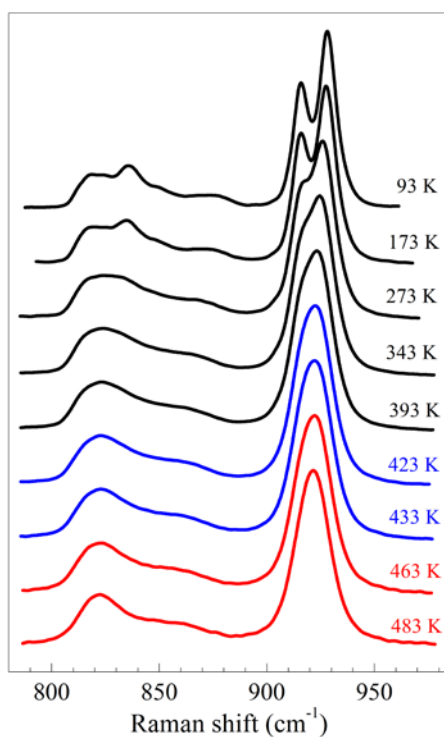


Рис. 6 Трансформация спектра КР

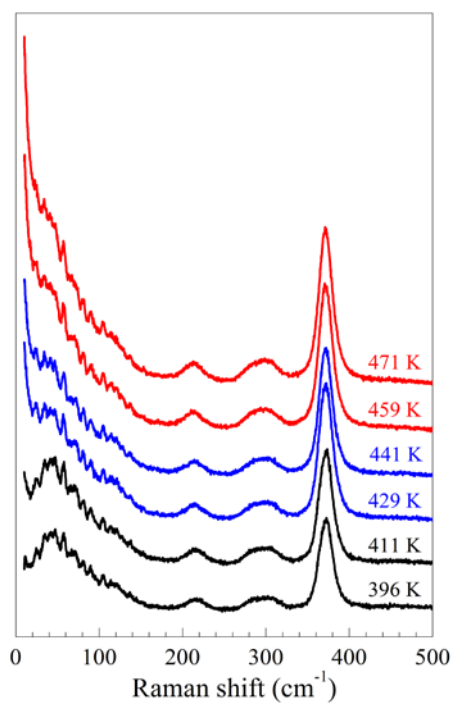


Рис. 7 Температурная трансформация низкочастотной части спектра КР криолита $K_3WO_3F_3$

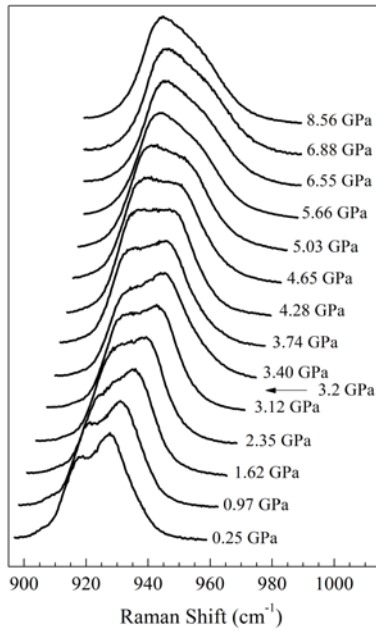


Рис. 8. Трансформация спектра КР криолита $K_3WO_3F_3$ в диапазоне колебаний связи W–O в условиях высокого гидростатического давления ($T = 300$ К)

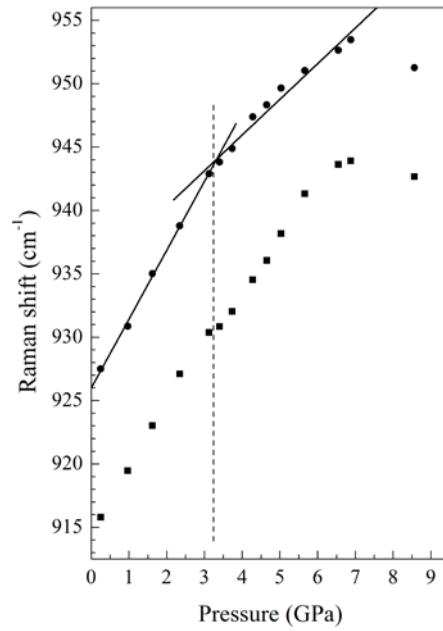


Рис. 9. Зависимость положений центров линий от давления в диапазоне колебаний связи W–O криолита $K_3WO_3F_3$ ($T = 300$ К).

Поскольку при гелиевых температурах ширина линии колебания W–O, равная ≈ 6 см⁻¹, в кристалле $K_3WO_3F_3$ в несколько раз превосходит ширины линий полностью упорядоченных эльпасолитов, полного упорядочения октаэдра так и не происходит.

Трансформация спектра КР при температуре $T = 296$ К с изменением давления показана на рис. 8. Зависимости частот колебаний изображены на рис. 9. Хорошо видно anomальное поведение частот спектральных линий. Путем линейной экстраполяции было найдено давление 3.2 GPa, при котором происходит фазовый переход в новую фазу высокого давления. Возможно, в диапазоне от 6 до 8 GPa существует ещё один фазовый переход. Необходимо отметить, что наблюдается значительное (примерно 10 см⁻¹) уширение высокочастотной линии. При декомпрессии кристалл переходит в исходное состояние через ту же последовательность фазовых переходов. Все изменения КР спектра, которые наблюдаются до 8.5 GPa, обратимы и воспроизводятся на различных образцах одной и той же кристаллизации, в пределах экспериментальной ошибки (≈ 0.05 GPa).

Четвертая глава посвящена расчету динамики решетки оксифторидов $K_3WO_3F_3$ и $Rb_2KMoO_3F_3$ в рамках обобщенного метода Гордона–Кима.

Вследствие возможности двух конфигураций О/Ф октаэдра, мы провели расчет динамики решетки полностью упорядоченных структур, где все октаэдры обладают или только *fac*- , или только *mer*-конфигурациями. Для таких упорядоченных структур были найдены из минимума полной энергии параметры решетки и координаты атомов: ромбоэдрические в гексагональной установке (a , c) для C_{3v} симметрии, и орторомбические (a , b , c) для C_{2v} симметрии. Также был проведен расчет на кубических параметрах. Результаты для криолита $K_3WO_3F_3$ представлены в табл. 2. Были рассчитаны частоты колебаний атомов для обеих упорядоченных структур на минимальных параметрах (табл. 2). Наш расчет динамики решетки показал, что полностью упорядоченные структуры не являются стабильными, в их фононных спектрах присутствуют «мягкие» моды колебаний. В спектрах комбинационного рассеяния число пиков высокочастотной области спектра больше, чем это возможно для «чистой» структуры криолита. Этот факт объясняется тем, что в структуре присутствуют оба типа октаэдра *fac*- и *mer*-конфигураций одновременно.

Рассчитанные параметры решетки ромбоэдрической и орторомбической структур очень близки к кубическим решеточным параметрам, отличие менее 0.5%. Ромбоэдрическая структура энергетически более выгодна как на кубических, так и на минимальных параметрах (табл. 2). Таким образом, далее мы будем полагать, что все октаэдры обладают только *fac*-конфигурацией, но могут иметь различную ориентацию.

Таблица 2

Кубические параметры решетки, параметры решетки упорядоченных структур, и энергия кристалла для каждого набора параметров криолита $K_3WO_3F_3$

	<i>mer</i> -	<i>fac</i> -
<i>кубические</i>		
$a_i, \text{Å}$	8,76	8,76 ($a = 6,19; c = 15,18$)
$E_{\text{cub}}, \text{eV.}$	-257.163553	-257.225542
<i>минимальные</i>		
$a_i, \text{Å}$	$a = 8.74; b = 8.76; c = 8.76$	$a = 6,17; c = 15,24$
$E_{\text{min}}, \text{eV.}$	-257.190521	-257.227828

Вследствие разупорядочения каждый октаэдр в элементарной ячейке может находиться в 20 равновероятных состояниях (8 состояний с тригональной симметрией C_{3v} , и 20 состояний с ромбической C_{2v}). Так как анионный октаэдр $[\text{WO}_3\text{F}_3]^{3-}$ преимущественно обладает тригональной симметрией (*fac*-состояние), в расчете, для удобства, будут учитываться только *fac*-состояния.

В высокотемпературной кубической фазе атомы анионов F/O разупорядочены по кристаллу. Для моделирования аналогичной ситуации в теории, была выбрана кубическая элементарная ячейка типа эльпасолита–криолита, содержащая четыре формульные единицы ($Z = 4$). При моделировании «усреднения» в кубической фазе $Fm\bar{3}m$ мы вычисляли динамические матрицы (собственные значения которых и являются частотами колебаний) 4096 структур, в которых перебирались все возможные ориентации октаэдра в *fac*-состоянии (4 октаэдра в элементарной ячейке, и каждый может находиться в 8 равновероятных ориентациях). Динамические матрицы усреднялись и определялись частоты колебаний.

Таблица 3

Нестабильные моды спектра колебаний атомов криолита $\text{K}_3\text{WO}_3\text{F}_3$ кубической и искаженной фаз

	$Fm\bar{3}m$ ($Z = 4$)	G_1 ($Z = 4$)
ω_1	85i(2)	68i(2)
ω_2	84i(2)	68i(2)
ω_3	84i(2)	68i(2)
ω_4	69i(2)	51i(2)
ω_5	24i(2)	22i(2)
ω_6	23i(2)	21i(2)
ω_7	23i(2)	21i(2)

Как видно из табл. 3, спектр частот колебаний атомов содержит нестабильные моды колебаний. Фазовые переходы, реализующиеся в оксифториде $\text{K}_3\text{WO}_3\text{F}_3$, происходят без увеличения объема элементарной ячейки. В рассчитанном спектре кубической фазы такой ситуации соответствует мода ω_4 . Собственный вектор данной моды хорошо согласуется с экспериментальными атомными смещениями, полученными из рентгеноструктурных исследований. Затем мы сместили атомы по собственному вектору по-

лученной моды и выполнили расчет динамики решетки. Результаты данного расчета представлены в табл. 3.

Из полученных данных видно, что после смещения атомов по собственному вектору моды ω_4 решетка стала более «жесткой», но, несмотря на это, кристалл остался нестабильным, что свидетельствует о существовании других фазовых переходов, связанных как с центром зоны Бриллюэна, так и с граничными точками.

Расчет динамики решетки эльпасолита $\text{Rb}_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$ также показал наличие нестабильных мод в полученном спектре, принадлежащих как центру зоны Бриллюэна, так и ее граничным точкам. Поэтому в данном кристалле возможны фазовые переходы, сопровождающиеся увеличением объема элементарной ячейки.

В **Заключении** приведены основные результаты и выводы диссертационной работы.

Основные результаты и выводы:

- Получены и проинтерпретированы спектры комбинационного рассеяния света эльпасолита $\text{Rb}_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$ и криолита $\text{K}_3\text{WO}_3\text{F}_3$. Подтверждены ранее известные фазовые переходы в криолите $\text{K}_3\text{WO}_3\text{F}_3$ при температурах $T = 452$ К и $T = 414$ К, и фазовый переход первого рода типа порядок-беспорядок в эльпасолите $\text{Rb}_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$ при $T = 195$ К.

- Впервые обнаружены фазовые переходы при комнатной температуре и давлении $P = 3.2$ GPa в $\text{K}_3\text{WO}_3\text{F}_3$ и при давлении $P = 0.95$ GPa в $\text{Rb}_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$.

- Показано, что в криолите $\text{K}_3\text{WO}_3\text{F}_3$ в результате фазовых переходов при $T_1 = 452$ К и $T_2 = 414$ К упорядочения атомов F/O в анионных октаэдрах $[\text{WO}_3\text{F}_3]^{3-}$ не происходит.

- Впервые обнаружено аномальное уширение линий полносимметричных колебаний анионного октаэдра $[\text{MoO}_3\text{F}_3]^{3-}$ и существование зоны метастабильных состояний кристалла в низкотемпературной фазе с различной степенью упорядочения в кристалле эльпасолита $\text{Rb}_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$. Продемонстрирована возможность управления степенью упорядочения октаэдрических групп $[\text{MoO}_3\text{F}_3]^{3-}$ в эльпасолите $\text{Rb}_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$ с помощью изменения скорости прохождения фазового перехода.

- Проведен неэмпирический расчет динамики решетки эльпасолита $\text{Rb}_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$ и криолита $\text{K}_3\text{WO}_3\text{F}_3$ в рамках обобщенного метода Гордона–Кима. Определены частоты колебаний атомов разупорядоченных структур,

кубические и минимальные параметры решетки. В спектрах частот колебаний обоих соединений обнаружены нестабильные моды. Показано, что сегнетоэлектрическая фаза в криолите $K_3WO_3F_3$ реализуется за счет смещения ионов К из положения равновесия.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ:

1. Sofronova S.N., Kolesnikova E.M. Nonempirical Calculations of $K_3WO_3F_3$ Cryolite Lattice Dynamics // *Ferroelectrics*. – 2011. – V.416. – P. 85–89.
2. Крылов А.С., Меркушова Е.М., Втюрин А.Н., Исаенко Л.И. Исследование динамики решетки оксифторида $Rb_2KMoO_3F_3$ методом комбинационного рассеяния света // *ФТТ*. – 2012. – Т. 54, № 6. – С. 1198–1203.
3. Krylov A.S., Sofronova S.N., Kolesnikova E.M., Vtyurin A.N., Isaenko L.I. Lattice dynamics of oxyfluoride $Rb_2KMoO_3F_3$ // *Ferroelectrics*. – 2012. – V. 441. – P. 52–60.
4. Крылов А.С., Софронова С.Н., Колесникова Е.М., Исаенко Л.И. Исследование динамики решетки оксифторида $Rb_2KMoO_3F_3$ // *Вестник СибГАУ*. – 2012. – № 5. – С. 190–194.
5. Крылов А.С., Софронова С.Н., Колесникова Е.М., Горяйнов С.В., Кочарова А.Г. Исследование структурных фазовых переходов в оксифториде $K_3WO_3F_3$ // *Вестник СибГАУ*. – 2012. – № 5. – С. 185–190.
6. Крылов А.С., Софронова С.Н., Колесникова Е.М., Исаенко Л.И., Александров К.С. Экспериментальное и теоретическое исследование динамики решетки оксифторида $Rb_2KMoO_3F_3$ // Труды 13-го Международного, междисциплинарного симпозиума «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» ODPO-13, Ростов-на-Дону, Россия. 16–21 сентября 2010. Т. 1. С. 186-189.
7. Крылов А.С., Софронова С.Н., Колесникова Е.М., Исаенко Л.И., Александров К.С. Экспериментальное и теоретическое исследование динамики решетки оксифторида $Rb_2KMoO_3F_3$ // Труды Двенадцатой международной конференции «Физика диэлектриков» (Диэлектрики – 2011), Санкт – Петербург, Россия. 23–26 мая 2011. С. 253–256.
8. Софронова С.Н., Колесникова Е.М., Неэмпирический расчет динамики решетки оксифторидов $Cs_2KWO_3F_3$ и $K_3WO_3F_3$ // Тезисы Юбилейной X Всероссийской молодёжной школы-семинара по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-10), Екатеринбург, Россия. 9–15 ноября 2009. С. 68–69.

9. Sofronova S.N., Kolesnikova E.M., Nonempirical calculation lattice dynamics of cryolite $K_3WO_3F_3$ // Abstract book of «The 10th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity», Yokohama, Japan. June 20–24 2010. P. 171.

10. Софронова С.Н., Колесникова Е.М., Исследование статистической механики упорядочения октаэдров $[WO_3F_3]^{3-}$ в оксифторидах $A_2A'WO_3F_3$ (A, A' = Cs, Rb, K) // Тезисы XIX Всероссийской конференции по физике сегнетоэлектриков (ВКС – XIX), Москва, Россия. 20–23 июня 2011. С. 97.

11. Sofronova S.N., Kolesnikova E.M., The nonempirical calculations of the lattice dynamics of the oxyfluorides $A_2KWO_3F_3$ (A = Cs, Rb, K) // Abstract book of «EMF 2011 (European Meeting on Ferroelectricity)», Bordeaux, France. 26th June – 2nd July 2011. Poster 1–26.

12. Krylov A.S., Merkushova E.M., Vtyurin A.N., Raman scattering study of phase transition in $Rb_2KMoO_3F_3$ // Abstract book of 23th International Conference on Raman Spectroscopy, Bangalore, India. August 12–17 2012. P. 94.

13. Krylov A.S., Merkushova E.M., Vtyurin A.N., Raman scattering study of phase transition in $Rb_2KMoO_3F_3$ // Abstract book of «The 11th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity», Yekaterinburg, Russia. August 20–24 2012. P. 72.

14. Krylov A.S., Merkushova E.M., Vtyurin A.N., Disorder effect at phase transition in $Rb_2KMoO_3F_3$ // Abstract book of «The 8th Asian Meeting on Ferroelectrics (AMF–8)», Pattaya, Thailand. December 9–14 2012. P. 119.

Подписано в печать 31.01.13

Формат 60x84/16. Уч.-изд. л. 1.

Усл. печ. л. 1.5. Тираж 70. Заказ № 3.

Отпечатано в типографии ИФ СО РАН.

660036, Красноярск, Академгородок 50/38, ИФ СО РАН