

На правах рукописи

Втюрин Александр Николаевич

**ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРНЫХ
ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ
В ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ
С МОЛЕКУЛЯРНЫМИ ГРУППАМИ
МЕТОДОМ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА**

01.04.05 – оптика

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Красноярск 2002

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

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук, профессор Маврин Б. Н.

доктор физико-математических наук, профессор Овсюк Н. Н.

доктор физико-математических наук, профессор Слабко В. В.

Ведущая организация:

Институт автоматизации и электротехники СО РАН

Защита состоится «___» _____ 2002 г. в ___ час. ___ мин.

на заседании Диссертационного Совета Д 003.055.01

Института физики им. Л. В. Киренского СО РАН

по адресу: 660036, Красноярск, Академгородок, ИФ СО РАН

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИФ СО РАН

Автореферат разослан «___» июня 2002 г.

Ученый секретарь

Диссертационного совета Д 003.055.01

доктор физико-математических наук

Е. М. Аверьянов

Общая характеристика работы

Актуальность

С момента открытия явления комбинационного рассеяния света спектроскопия КР рассматривалась как эффективная методика исследования структуры и динамики решетки кристаллов. Создание лазерных источников монохроматического излучения в свое время революционизировало эту классическую область колебательной спектроскопии и дало толчок созданию целого ряда ее новых разновидностей. Было установлено, что 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, и проведение подобных измерений к настоящему времени стало фактически обязательным при исследовании новых кристаллических материалов и структур.

За последние годы наметился значительный прогресс экспериментальной техники комбинационного рассеяния. Разработанные высокочувствительные фотоприемные устройства – как традиционные фотоумножители на основе многокомпонентных фотокатодов, так и новые фотоприемные матрицы – в сочетании с современной элементной базой электроники многократно повысили чувствительность регистрации оптического сигнала. Кроме снижения уровня шумов и сокращения времени регистрации спектра, это дало возможность использовать существенно меньшие ширины щелей спектральных приборов, тем самым сводя к минимуму вносимые ими искажения спектра, зачастую – до пренебрежимо малого уровня. Современные дисперсионные системы на основе высокоэффективных голографических дифракционных решеток позволили радикально, на 3–4 порядка, снизить уровень диффузно рассеянного света и довели рабочую область КР спектроскопии до предельно низких частот в единицы, в некоторых случаях – доли обратного сантиметра. Модульные экспериментальные установки, контролируемые ЭВМ, в сочетании с современным программным обеспечением сделали процесс получения спектра, его обработку и управление

экспериментом высокоэффективными и гибкими. В целом это быстрое развитие экспериментальной техники существенно расширило возможности спектроскопии КР кристаллов и обеспечило возможность количественных измерений параметров линий колебательного спектра сложных объектов с высокой точностью.

Одновременно шло бурное развитие методов интерпретации колебательных спектров кристаллов. Были 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.

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 полимеры, альпасолиты, криолиты и другие кристаллы с октаэдрическими молекулярными ионами. Перовскиты традиционно являются модельными объектами исследования фазовых переходов в кристаллах; в то же время к этому семейству относятся большинство современных неорганических материалов нелинейной оптики и квантовой электроники, на их основе созданы сегнето- и пьезоэлектрические керамические материалы, нашедшие многочисленные применения в электронике и пьезотехнике; нако-

нец, структуры высокотемпературных сверхпроводников являются вариантами структуры слоистого перовскита. Надо отметить, что галоген-содержащие перовскиты изучены в целом гораздо слабее, чем их кислород-содержащие аналоги; 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 последние годы были получены и активно исследуются многочисленные кристаллические структуры, обладающие новыми видами упорядочения: несоразмерные фазы кристаллов, кристаллы с элементами структурного беспорядка различных видов, их различные комбинации. Было установлено, что внешние воздействия на эти структуры могут вызывать в них достаточно сложные процессы, включая фазовые переходы различной физической природы, в том числе – не сводящиеся к традиционной для колебательной спектроскопии концепции мягкой моды. Для понимания механизмов их формирования и описания происходящих в них процессов также необходимы как информативные экспериментальные исследования, так и разработка новых подходов к описанию их свойств.

В связи с этим цели и задачи работы были сформулированы следующим образом:

Цели и задачи работы

Цель работы заключалась в количественных исследованиях полных спектров комбинационного рассеяния новых перовскитоподобных галоген-содержащих кристаллов, а также кристаллов с несоразмерными и частично неупорядоченными структурами, и установлении связей спектральных характеристик с осо-

бенностями их структуры и происходящими в них структурными фазовыми переходами. Для достижения этой цели решались следующие задачи:

1. Создание модульной управляемой ЭВМ экспериментальной установки, обеспечивающей регистрацию спектров КР кристаллов при низком уровне шумов и контролируемых внешних воздействиях.
2. Получение полных спектров КР перовскитоподобных кристаллов семейства Rb–Cd–Cl, кристаллов фторидов скандия в широком интервале температур и давлений, включающем точки известных и предполагаемых фазовых переходов.
3. Анализ аномалий спектральных параметров, связанных с процессами перестройки кристаллической структуры под влиянием внешних воздействий, и интерпретация происходящих изменений.
4. Получение спектра спектров КР молекулярного кристалла тиокарбамида и молекулярно-ионного кристалла Rb_2ZnCl_4 в интервале температур, включающем область существования их несоразмерных фаз, исследование особенностей формирования колебательного спектра несоразмерно модулированных структур и механизмов их возникновения.

Научная новизна

Все основные экспериментальные и расчетные результаты работы получены впервые.

С использованием экспериментальных данных КР спектроскопии построена феноменологическая модель динамики решетки кристаллов ряда Rb–Cd–Cl. В результате ее анализа найдены колебания, по отношению к которым стабильность решетки легко может быть нарушена под действием внешних воздействий, приводящих к малым изменениям параметров межионного потенциала (температура, давление и т. п.). Форма этих критических мод трансформируется от чистых поворотов жестких октаэдрических групп CdCl_6 для RbCdCl_3 в суперпозицию поворотов CdCl_6 с малыми смещениями Rb для Rb_2CdCl_4 . и затем – в преимущественные смещения Rb для $\text{Rb}_3\text{Cd}_2\text{Cl}_7$.

Впервые методом спектроскопии КР выполнены исследования перехода между тетрагональными фазами в кристалле CsScF_4 . Установлено, что исследованный фазовый переход сопровождается конденсацией мягкой моды на границе зоны Бриллюэна, восстановление которой наблюдается ниже точки перехода в спектре комбинационного рассеяния. Показано, что искажением, вызывающим данный переход, является поворот жестких тетраэдров ScF_6 вокруг тетрагональной оси.

В результате проведенных исследований спектров КР в кристалле CsScF_4 в условиях высокого гидростатического давления обнаружен новый фазовый переход первого рода из ромбической в моноклинную фазу.

Впервые проведены исследования спектров КР в кристалле ScF_3 под действием гидростатического давления, в результате которых обнаружены новые фазовые переходы и определены пространственные группы фаз высокого давления. Установлено, что причиной неустойчивости решетки под давлением является конденсация фононной ветви между точками R и M зоны Бриллюэна, вызванная сильной зависимостью диполь-дипольных взаимодействий в подрешетке фтора от межатомных расстояний.

В результате детальных исследований спектров КР кристалла Rb_2KScF_6 в широком (50–500 К) температурном интервале, включающем два фазовых перехода, впервые наблюдались аномалии в спектре этого кристалла (как и вообще фторсодержащих эльпасолитов), связанные с фазовыми переходами, как в области решеточных мод, так и в области внутренних колебаний групп ScF_6 , в том числе – восстановление мягких фононных мод, связанных с разворотами этих групп, ниже точек фазовых переходов. Показано, что поведение параметров решеточных и внутренних колебаний хорошо согласуется с результатами симметричного и феноменологического анализа, а частоты мягких мод – с результатами первопринципного расчета.

Методом спектроскопии КР выполнены исследования перехода из кубической в моноклинную фазу в кристалле криолита $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$. В результате анализа температурных зависимостей параметров линий установлено, что данный фазовый переход связан, главным образом, с ориентационным упорядочением ионов ScF_6^{3+} .

Разработана методика построения правил отбора для колебательного спектра несоразмерных фаз кристаллов с использованием аппарата пространственных групп симметрии повышенной размерности. Выполнена ее экспериментальная проверка на примере внутренних мод иона ZnCl_4^{2-} в несоразмерной фазе кристалла Rb_2ZnCl_4 и решеточных колебаний кристалла тиокарбамида. Установлено, что несоразмерная модуляция структуры кристалла приводит к активации неопределенных фононов в оптическом колебательном спектре, что дает возможность восстановления хода дисперсионных кривых фононов. Получены дисперсионные кривые фононов, соответствующих внутренней моде ν_1 иона ZnCl_4^{2-} в несоразмерной фазе кристалла Rb_2ZnCl_4 . Впервые наблюдалось проявление в спектрах КР фононов акустической ветви в несоразмерной фазе тиокарбамида.

Показано, что температурные аномалии в спектре малых частот кристалла Rb_2ZnCl_4 не связаны с конденсацией мягких фононных мод. Обнаружено, что процессы ориентационного разупорядочения решетки этого кристалла при подходе к переходу в параэлектрическую фазу приводят к активации дополнительных линий в области внутренних колебаний групп ZnCl_4 , запрещенных правилами отбора упорядоченной структуры. Установлено, что активация этих линий связана как с особенностями динамики ориентационно неупорядоченной решетки кристалла, так и с искажениями поляризуемостей молекулярных ионов.

Практическая значимость

Практическая значимость работы заключается в создании модульной автоматизированной установки для получения спектров КР кристаллов в условиях внешних воздействий, разработке соответствующего программного обеспечения управления экспериментом и обработки данных. Для ряда исследованных кристаллов обнаружены новые точки фазовых переходов, уточнены фазовые диаграммы, впервые получены спектры новых фаз. Самостоятельное значение имеет разработанный метод теоретико-группового анализа колебательных спектров несоразмерных фаз кристаллов, который легко может быть обобщен на другие среды, имеющие длиннопериодические неоднородности структуры.

Апробация работы

Результаты, включенные в диссертацию, были представлены и обсуждались на:

- Всесоюзных конференциях по сегнетоэлектричеству, (IX – Ростов-на-Дону, 1979; X – Минск, 1982; XI – Киев, 1986; XII – Ужгород, 1989);
- VII Вавиловской конференции (Новосибирск, 1982);
- Всесоюзных конференциях по спектроскопии КР (Красноярск, 1983; Душанбе, 1986; Ужгород, 1989);
- Всесоюзных съездах по спектроскопии (XIX – Томск, 1983; XX – Киев, 1988);
- III Советско-Японском симпозиуме по сегнетоэлектричеству (Новосибирск, 1984);
- XI Всесоюзном совещании «Применение колебательных спектров к исследованию неорганических и координационных соединений» (Красноярск, 1987);
- Международных съездах по сегнетоэлектричеству (7 – ФРГ, 1989; 9 – Корея, 1997);
- 12 Европейском съезде по кристаллографии (Москва, 1989);
- Международных конференциях по молекулярной электронике и биокомпьютерам (1 – Венгрия, 1987; 2 – Москва, 1989);
- Международном симпозиуме «Симметрия в физическом пространстве и сверхпространствах: Квазикристаллы, несоизмеримые фазы ...» (Шатене-Малабри, Франция, 1990);
- Международных конференциях «Электрические и родственные свойства органических твердых тел» (Польша – 1989, Италия – 1992);
- Европейской конференции «Динамические свойства твердых тел» DYPROSO-XXIII (Ниймеген, Нидерланды, 1993);
- 5 Российско-Японском симпозиуме по сегнетоэлектричеству (Москва, 1994);
- Всероссийских конференциях по физике сегнетоэлектриков (XIV – Иваново, 1995; XV – Ростов-на-Дону, 1999);
- Международных конференциях по молекулярной спектроскопии (Самарканд, 1996, 2001);
- 7 Международном семинаре по физике сегнетоэластиков (Казань, 1997);

- Международной конференции, посвященной 70-летию открытия комбинационного рассеяния света (Москва, 1998).

Публикации

По теме диссертации опубликовано 32 статьи в зарубежных и рецензируемых отечественных журналах, 2 монографии.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения и списка литературы. Общий объем составляет 245 страниц, включая 105 рисунков, список цитируемой литературы содержит 205 наименований.

Содержание работы

Во введении

представлена общая характеристика работы: обоснована актуальность темы, формулируется ее цель, приведены основные результаты, отмечена их новизна, научное и практическое значение, освещена апробация работы.

Первая глава

посвящена вопросам теоретического описания процесса комбинационного рассеяния (КР) в кристаллах; в основе своей глава является обзорной, хотя и содержит некоторые результаты, полученные автором. 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. Показано, что на микроуровне процессами, определяющими интенсивность комбинационного рассеяния света являются: изменения поляризуемостей структурных единиц кристалла при их тепловых колебаниях; изменения локального поля световой волны на структурных единицах, рассеивающих свет; взаимодействие поля световой волны с электромагнитными волнами, индуцированными колебаниями

решетки, за счет диэлектрической нелинейности структурных единиц кристалла.

Выполнен обзор как эмпирических, так и первопринципных современных методов численного моделирования колебательных спектров кристаллов. Отмечается необходимость полного учета условий устойчивости кристаллической решетки для корректного определения параметров эмпирического парного потенциала. Показано, что современные неэмпирические методы расчета колебательного спектра диэлектрических кристаллов сложной структуры позволяют в ряде случаев вычислить параметры спектра с точностью, близкой к точности их экспериментального измерения.

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. Подчеркнуто, что для корректного описания такого влияния необходим учет модификации как фононного спектра кристалла, так и параметров электронно-колебательного взаимодействия.

Во второй главе

приводится описание экспериментальных приборов и методов, используемых в современной экспериментальной практике для получения и обработки спектров КР.

Отмечен значительный прогресс, достигнутый в этой области в последние годы за счет применения голографических решеток – что обеспечило снижение уровня паразитного рассеяния света в спектральных приборах на 3–4 порядка, а также современных систем регистрации спектра на основе современных высокоэффективных ФЭУ и матричных систем регистрации – что обеспечивает уровни темновых токов менее одного импульса в секунду при квантовой эффективности преобразования регистрируемых фотонов в десятки процентов.

Подчеркнуто значение модульного принципа организации экспериментальной установки для регистрации спектров КР кристаллов при внешних воздействиях. Приведено описание оригинальной экспериментальной установки, созданной на базе отече-

ственного спектрометра ДФС-24 и модульного интерфейса, выполненного в стандарте КАМАК, ее программного обеспечения (включая как программы управления экспериментом, так и обработку данных), а также блок-схемы и основные характеристики других использованных в работе КР спектрометров.

Третья глава

посвящена исследованиям слоистых перовскитоподобных кристаллов-галогенидов. В первом ее разделе приводятся результаты исследований семейства Rb–Cd–Cl. Первый член этого семейства, RbCdCl₃, – кристалл со структурой классического перовскита, испытывает переход из кубической в тетрагональную фазу, индуцированный конденсацией фонона на границе зоны Бриллюэна, и соответствующий развороту жесткой октаэдрической группировки CdCl₆. Структуры последующих членов последовательности, Rb₂CdCl₄ и Rb₃Cd₂Cl₇, образованы слоями CdCl₆, разделенными ионами рубидия; они испытывают переходы из тетрагональной в ромбическую фазу, которые, согласно теоретико-групповому анализу, могут быть связаны как с разворотами октаэдров CdCl₆, так и с движениями ионов рубидия в межслоевом пространстве. Для выяснения относительной роли этих структурных элементов и установления механизма, индуцирующего фазовый переход, в кристалле Rb₂CdCl₄ были получены и интерпретированы поляризованные спектры КР тетрагональной фазы, и с использованием этих данных – построена эмпирическая модель динамики решетки этой фазы. Для описания ближних парных взаимодействий использовался потенциал Борна-Майера, дальних взаимодействий – модель жестких ионов. Параметры парного потенциала уточнялись с учетом условий равновесия решетки по отношению к смещениям отдельных ионов из положений равновесия, и по отношению к макроскопическим деформациям структуры. Получено согласие рассчитанных и экспериментальных частот не хуже 5 % при выполнении условий устойчивости с погрешностью менее 1 %. Отмечается значительная роль дальних электрических взаимодействий в формировании основного состояния и динамике решетки кристалла; в частности, это проявляется в сильном LO–TO расщеплении собственных векторов полярных колебаний решетки. С исполь-

зованием полученных параметров парного потенциала исследованы дисперсионные зависимости фононов и обнаружена колебательная ветвь, частота которой аномально снижается вблизи границы зоны Бриллюэна (точка М). Малые изменения параметров потенциала, соответствующие по величине эффектам теплового расширения, приводят к нарушению баланса ближних и дальних взаимодействий структурных единиц и возникновению неустойчивости решетки по отношению к данному колебанию. Собственный вектор критического колебания соответствует вращению практически жесткого октаэдра CdCl_6 с небольшой (но не равной нулю) примесью смещений ионов рубидия.

Анализ динамики решетки кубической фазы RbCdCl_3 в рамках этого же подхода подтвердил, что в этом кристалле критическая мода соответствует «чистому» повороту жесткого октаэдра CdCl_6 , тогда как структура тетрагональной фазы $\text{Rb}_3\text{Cd}_2\text{Cl}_7$ неустойчива по отношению к смещениям ионов рубидия, находящимся между жесткими двойными слоями октаэдров CdCl_6 .

Впервые исследованы спектры КР слоистого перовскитоподобного кристалла CsScF_4 ($D_{4h}^1 \xleftarrow{475\text{K}} D_{4h}^5 \xleftarrow{317\text{K}} D_{2h}^{13}$). Получены и интерпретированы поляризованные спектры КР высокотемпературных тетрагональных фаз, где найдены все линии, ожидаемые на основании теоретико-группового анализа. Впервые наблюдалось восстановление мягкой фононной моды ниже этой точки перехода (рис. 1, 2); выполненный количественный анализ температурной зависимости ее частоты подтверждает, что это переход типа смещения, первого рода, близкий к трикритической точке.

Построена аналогичная описанной выше эмпирическая модель динамики решетки высокотемпературной фазы, которая подтвердила существование критической моды на границе зоны Бриллюэна (в точке М), смягчающейся при подходе к этому переходу; форма критического колебания соответствует развороту октаэдров ScF_6 вокруг тетрагональной оси без их искажения.

Методом спектроскопии КР в сочетании с поляризационной микроскопией исследовано влияние гидростатического давления на орторомбическую (D_{2h}^{13}) фазу CsScF_4 . Обнаружен новый об-

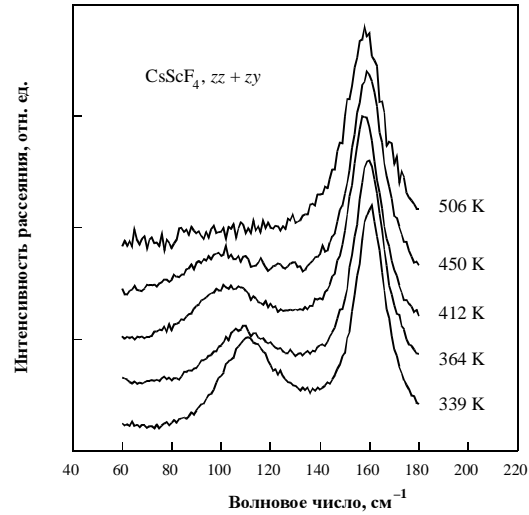


Рис. 1. Восстановление мягкой моды во второй тетрагональной фазе CsScF₄.

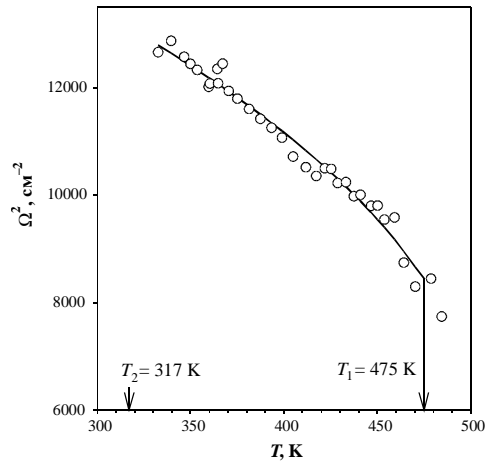


Рис. 2. Температурная зависимость квадрата частоты мягкой моды.

ратимый переход в фазу высокого давления ($P_c = 5.5 \div 7.2$ ГПа, гистерезис более 1 ГПа).

На основании анализа поведения спектра, данных поляризационной микроскопии и сравнения с известными структурами изоморфных соединений предположено, что переход связан с «проскальзыванием» слоев октаэдров ScF₆, симметрия фазы высокого давления – C_{2h}^2 , $Z = 4$.

Четвертая глава

содержит результаты исследований фторидов скандия с перовскитоподобной структурой.

Недавно синтезированный кристалл ScF_3 обладает хорошо известной структурой $\alpha\text{-ReO}_3$, в которой кристаллизуются многие другие фториды трехвалентных металлов, однако, в отличие от них, для него кубическая фаза стабильна при комнатной температуре и остается устойчивой вплоть до 4 К. В работе впервые были проведены исследования спектров КР этого кристалла при высоком гидростатическом давлении; при этом наблюдалось два фазовых перехода (рис. 3).

Первый из них, при 0.6 ГПа, в ромбоэдрическую фазу ($R\bar{3}c$, $Z=2$) обратим, и сопровождается восстановлением мягкой

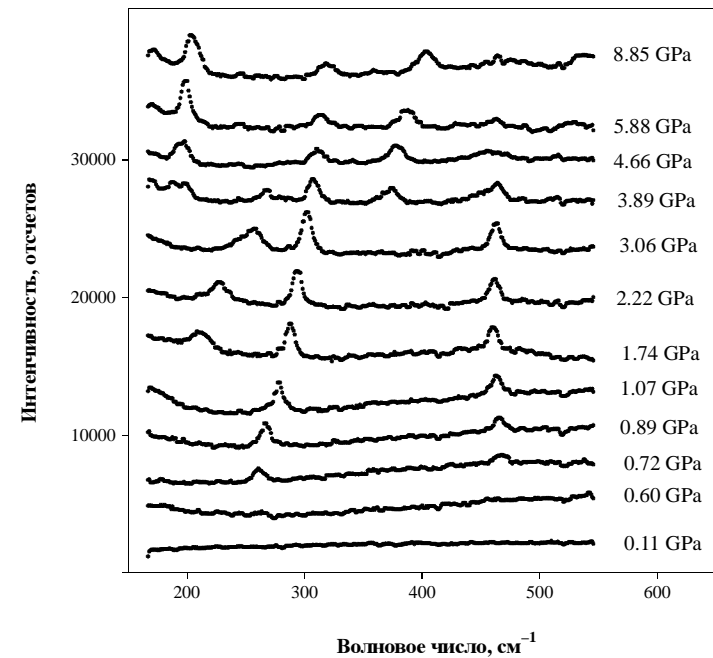


Рис. 3. Трансформация спектра ScF_3 при повышении давления. Первая точка перехода – 0.6 ГПа, вторая – 3.8 ГПа.

фононной моды. Число обнаруженных в этой фазе спектральных линий хорошо согласуется с результатами теоретико-группового анализа:

$$\Gamma_0 = F_{2u} + 3F_{1u},$$

$$\Gamma_1 = A_{1g} + 2A_{2g} + 3E_g + 2A_{1u} + 3A_{2u} + 5E_u,$$

$$\Gamma_2 = 7A_g + 5B_{1g} + 7B_{2g} + 5B_{3g} + 5A_u + 7B_{1u} + 5B_{2u} + 7B_{3u},$$

(выделены линии, активные в спектре КР), а их частоты коррелируют с данными для изоморфных соединений. Второй переход, при 3.8 ГПа, приводит к образованию орторомбической структуры (*Pnma*, $Z = 4$), которая сохраняется при снижении давления вплоть до атмосферного.

Выполненный первопринципный расчет динамики решетки кубической и ромбоэдрической фаз подтвердил фононную природу первого фазового перехода – повышение давления приводит к конденсации фонона в точке R зоны Бриллюэна кубической фазы, и его восстановление наблюдается затем в экспериментальном спектре. Установлено, что причиной возникновения этой неустойчивости является сильная зависимость диполь-дипольного взаимодействия в третьей координационной сфере подрешетки фтора от межатомных расстояний. Число и положение линий расчетного спектра ромбоэдрической фазы согласуются с экспериментальными.

В широком (50–500 К) интервале температур, включающем точки двух фазовых переходов (из *Fm3m*, $Z = 4$ в *I114/m*, $Z = 2$ при $T_1 = 252$ К и затем в *P12₁/n1*, $Z = 2$ при $T_2 = 223$ К) исследованы спектры комбинационного рассеяния эльпасолита Rb_2KScF_6 .

Проводившийся ранее первопринципный расчет устойчивости и динамики решетки этого кристалла¹ показал, что причиной наблюдаемых фазовых переходов может быть фононная неустойчивость, однако экспериментально никаких переходных аномалий фононного спектра не наблюдалось².

¹ Зиненко В. И., Замкова Н. Г. ЖЭТФ, 2000, т. 118, № 2, с. 359–373.

² Flerov I. N., Gorev M. V., Aleksandrov K. S., Tressaud A., Grannec J., Cousi M. Mater. Sci. Eng., 1998, v. R24, no 3, pp. 79–152.

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. 4), температурная зависимость частот которых согласуется с результатами феноменологического анализа ($\Omega^2 \sim \eta^2 \sim \Delta T$), а значения частот – с данными первопринципного расчета (эксперимент: $23\text{--}27\text{ см}^{-1}$, расчет: 21 см^{-1} и 26.6 см^{-1}).

Выполнен также количественный анализ температурных зависимостей высокочастотных линий спектра, соответствующих внутренним колебаниям иона ScF_6^+ . Установлено, что их смещение с температурой в кубической фазе описывается зависимостью:

$$\Omega(T) \approx \Omega(0)\exp(-3\gamma_\alpha aT),$$

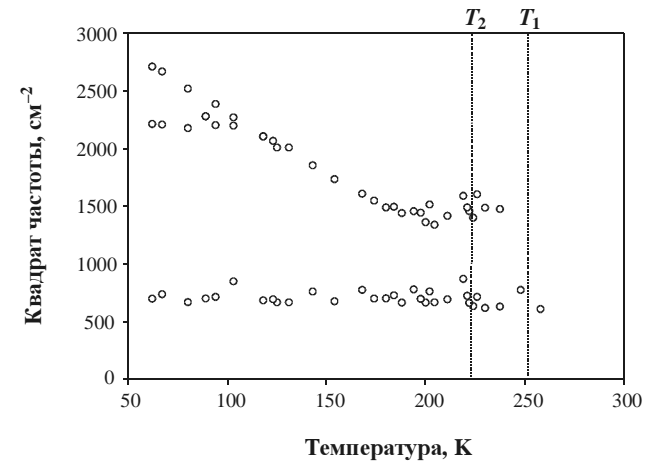


Рис. 4. Температурные зависимости квадратов частот решеточных колебаний Rb_2KScF_6 . Наблюдается восстановление мягкой моды.

учитывающей влияние теплового расширения кристалла на колебательный спектр (γ_α – параметр Грюнайзена, a – коэффициент линейного теплового расширения), а ниже перехода – модифицируется за счет взаимодействия этих мод с параметром порядка новой фазы (рис. 5, 6). 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

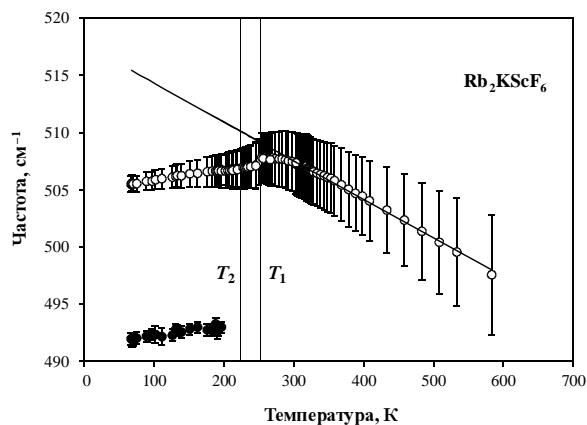


Рис. 5. Температурные зависимости частот линий, соответствующих внутреннему колебанию ν_1 . Вертикальные линии – полуширины (HWHH). Линия – экстраполяция зависимостью $\Omega(T) \approx \Omega(0)\exp(-3\gamma_\alpha a T)$.

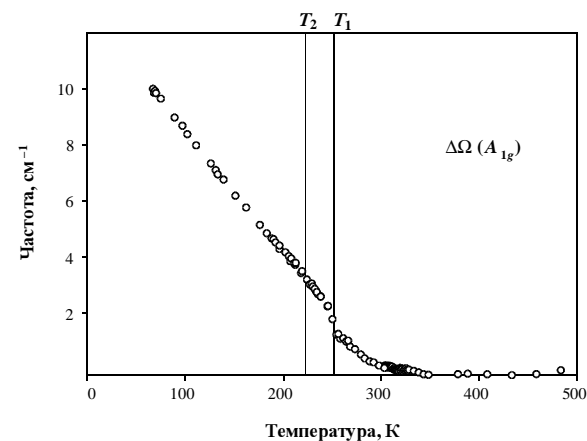


Рис. 6. Температурная зависимость сдвига частоты линии ν_1 относительно ее экстраполированного значения.

соответствует их уширению за счет ангармонических распадов фононов. Последнее свидетельствует об отсутствии структурной неупорядоченности в высокосимметричной фазе кристалла, за исключением, возможно, предпереходной области. Определены частоты фононов, участвующих в этих распадах.

Исследован также спектр кристалла криолита $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$ в окрестности его точки перехода (330 К) из кубической ($Fm\bar{3}m$, $Z = 4$) в моноклинную ($P12_1/n1$, $Z = 2$) фазу.

Решетка кубической фазы этого кристалла образована замещением ионов щелочных металлов в эльпасолите Rb_2KScF_6 на ионы аммония; симметрия положений этих ионов в решетке не соответствует собственной симметрии тетраэдрических групп NH_4 , что свидетельствует об их ориентационной неупорядоченности. Анализ спектра внутренних колебаний ионов аммония подтвердил наличие ориентационного беспорядка, однако никаких аномалий параметров линий в этой спектральной области в окрестности точки перехода не наблюдалось. В то же время было обнаружено, что линии, соответствующие внутренним модам колебаний ионов ScF_6 также аномально уширены в кубической фазе (их ширины в пять и более раз превышают эти величины для кристалла Rb_2KScF_6 при тех же температурах), и заметно сужаются ниже точки перехода. На основании этого сделан вывод, что в кубической фазе $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$ разупорядочены не только ионы аммония, но и группы ScF_6 , и именно с упорядочением последних и связан данный фазовый переход.

Пятая глава

посвящена спектроскопии комбинационного рассеяния в несо-размерных фазах кристаллов.

Отмечается, что несоразмерная модуляция кристаллической структуры приводит к нарушению ее трансляционной инвариантности, что делает, строго говоря, неприменимыми традиционные методы анализа колебательного спектра, основанные на пространственной симметрии кристаллической решетки. Для решения этой проблемы было предложено дополнить набор допустимых преобразований симметрии преобразованиями фазы волны модуляции структуры кристалла. Данный подход используется в настоящее время при анализе структур несоразмерно

модулированных структур, однако его применимость к анализу их спектров КР ранее не проверялась.

С целью проведения такой проверки были выполнены исследования поляризованных спектров КР кристалла Rb_2ZnCl_4 в окрестности фазового перехода из несоразмерной в сегнетоэлектрическую фазу в частотном диапазоне, соответствующем внутреннему полносимметричному колебанию иона $ZnCl_4$. В результате анализа полученных спектров установлено, что в спектре несоразмерной фазы имеются дополнительные спектральные линии (см. таблицу).

Для их интерпретации в рамках данного подхода получено выражение для расчета характеров представлений колебаний, активных в спектре КР, для группы симметрии несоразмерно модулированной решетки:

$$Sp(g, \mathbf{K} = l\mathbf{q}) = Sp(R_3)\Sigma \exp(-2\pi i l \nu_\phi),$$

где g – операция группы симметрии несоразмерной фазы; R_3 – соответствующая ей операция трехмерной пространственной группы немодулированной структуры; $\mathbf{K} = l\mathbf{q}$ – волновой вектор фонона, участвующего в рассеянии; l – целое число, \mathbf{q} – волновой вектор модуляции структуры, ν_ϕ – трансляция фазы волны модуляции, соответствующая элементу симметрии g ; эти вели-

Правила отбора для колебаний, соответствующих моде ν_1 группы $ZnCl_4$.

Приведены частоты экспериментально обнаруженных линий;

\mathbf{q} – волновой вектор модуляции структуры.

Компонента тензора КР	Несоразмерная фаза	Сегнетоэлектрическая фаза
xx, yy, zz	$A_g - 294 \text{ см}^{-1}$ $\Sigma_4(2\mathbf{q}) - 289 \text{ см}^{-1}$ $\Sigma_4(2\mathbf{q}) - 271 \text{ см}^{-1}$	$A_1 - 294 \text{ см}^{-1}$ $A_1 - 289 \text{ см}^{-1}$ $A_1 - 272 \text{ см}^{-1}$
xy	$B_{1g} - 284 \text{ см}^{-1}$ $\Sigma_1(2\mathbf{q}) - 293 \text{ см}^{-1}$ $\Sigma_1(2\mathbf{q}) - 271 \text{ см}^{-1}$	$B_1 - 284 \text{ см}^{-1}$ $B_1 - 293 \text{ см}^{-1}$ $B_1 - 271 \text{ см}^{-1}$
xz	$\Sigma_1(3\mathbf{q}) - 296 \text{ см}^{-1}$ $\Sigma_4(\mathbf{q}) - 291 \text{ см}^{-1}$ $\Sigma_1(3\mathbf{q}) - 279 \text{ см}^{-1}$ $\Sigma_4(\mathbf{q}) - 272 \text{ см}^{-1}$	$A_2 - 296 \text{ см}^{-1}$ $A_2 - 291 \text{ см}^{-1}$ $A_2 - 272 \text{ см}^{-1}$
yz	$\Sigma_1(\mathbf{q}) - 294 \text{ см}^{-1}$ $\Sigma_4(3\mathbf{q}) - 291 \text{ см}^{-1}$ $\Sigma_4(3\mathbf{q}) - 277 \text{ см}^{-1}$ $\Sigma_1(\mathbf{q}) - 272 \text{ см}^{-1}$	$B_2 - 293 \text{ см}^{-1}$ $B_2 - 277 \text{ см}^{-1}$ $B_2 - 271 \text{ см}^{-1}$

чины могут быть рассчитаны, если известна симметрия искажения решетки при ее модуляции. С использованием полученного выражения рассчитаны правила отбора как для полного спектра КР несоизмерной фазы Rb_2ZnCl_4 , так и для внутреннего колебания иона ZnCl_4 . Результаты последнего в сопоставлении с экспериментальными данными приведены в таблице. Видно хорошее согласие расчета и эксперимента.

Активация в спектре КР фононов с волновыми векторами, кратными волновому вектору модуляции структуры, дает возможность восстановить ход дисперсионных кривых фононов (рис. 7).

Аналогичный анализ проведен для спектра решеточных мод несоизмерной фазы кристалла тиокарбамида. Здесь, наряду с дополнительными оптическими колебаниями, в спектре КР несоизмерной фазы становятся активны неопределенные акустические колебания, частоты которых хотя и малы, но отличны от нуля ($\mathbf{K} = \mathbf{q} = \delta \mathbf{b}_2$, $\delta = 1/7 \div 1/9$, \mathbf{b}_2 – вектор обратной решетки паразлектрической фазы). В экспериментальном спектре несоизмерной фазы наблюдалось возгорание линии, поляризация и частота которой соответствуют рассеянию на продольном акустическом фононе (рис. 8).

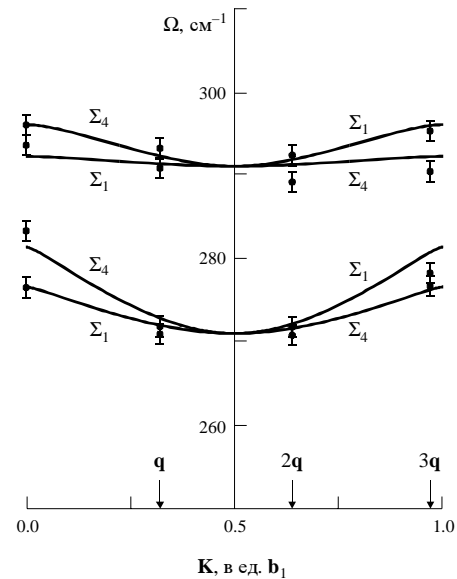


Рис. 7. Ход дисперсионных кривых для колебаний, соответствующих внутреннему колебанию ν_1 группы ZnCl_4 .

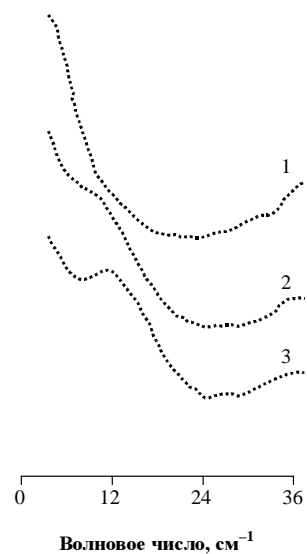


Рис. 8. Активация продольного акустического фонона в спектре КР (компонента u_z) несоразмерной фазы тиокарбамида.

- 1 – параэлектрическая фаза (300 К),
- 2 – несоразмерная фаза (190 К),
- 3 – несоразмерная фаза (175 К).

С использованием полученных спектров параэлектрической фазы тиокарбамида построена эмпирическая модель ее динамики решетки. В модели учтены дальнее диполь-дипольное взаимодействие молекул (которые предполагаются жесткими), ближнее ван-дер-ваальсово взаимодействие и межмолекулярные водородные связи. Найдено критическое колебание решетки, дисперсионная кривая которого anomalously снижается в точке зоны Бриллюэна, соответствующей вектору \mathbf{q} модуляции несоразмерной фазы, а симметрия соответствует форме возникающей модуляции решетки. Причиной возникновения неустойчивости решетки является резкое возрастание энергии водородной связи при сокращении межмолекулярных расстояний. Восстановление соответствующей моды в несоразмерной фазе обнаружено в экспериментальном спектре. В целом это свидетельствует, что причиной перехода из параэлектрической в несоразмерную фазу является конденсация фонона.

Шестая глава

посвящена исследованию процесса перехода несоразмерной фазы в Rb_2ZnCl_4 в неупорядоченную высокотемпературную параэлектрическую фазу ($Pnam$, $Z = 4$).

Отмечается, что при наличии мягкой фононной моды, индуцирующей данный переход, восстановление последней, согласно проведенному теоретико-групповому анализу, должно наблюдаться в несоразмерной фазе. Проведенные измерения показали, что в соответствующих компонентах тензора КР действительно наблюдается некоторое смягчение низколежащих линий при подходе к точке перехода снизу, однако температурная зависимость их частот не соответствует поведению мягкой моды при фазовом переходе второго рода, и свидетельствует только об их линейной связи с флуктуациями параметра порядка несоразмерной фазы (что соответствует геометрии рассеяния). Отсутствует для них и характерное для полярных мод LO–TO расщепление. Таким образом, данные колебания не могут быть мягкими модами сегнетоэлектрического фазового перехода. На основании этого высказано предположение, что данный переход связан с процессами ориентационного упорядочения ионов $ZnCl_4$ (впоследствии это было подтверждено методами рентгеноструктурного анализа¹ и численными расчетами устойчивых конфигураций решетки этого кристалла методом Монте-Карло²). В связи с этим были предприняты поиски признаков такого разупорядочения в спектрах КР в области внутреннего полносимметричного колебания иона $ZnCl_4$.

В результате обнаружено, что в несоразмерной фазе при подходе к точке перехода в параэлектрическую, а также выше этого перехода происходит значительное уширение линий в данном спектральном интервале (рис. 9), при этом во всех геометриях рассеяния формируются интенсивные полосы сложной формы, сохраняющиеся в спектре параэлектрической фазы (тогда как, согласно правилам отбора, в ней разрешено по одной линии в компонентах xx , yy , zz и xy тензора КР, соответственно, а в xz и yz компонентах линий быть не должно).

¹ Itoh K., Ainasada A., Matsunaga H., Nakamura E. J. Phys. Soc. Japan., 1983, v. 52, no 2, pp.662–670.

² Замкова Н. Г., Зиненко В. И. ЖЭТФ, 1995, т. 107, № 4, с. 1282–1297.

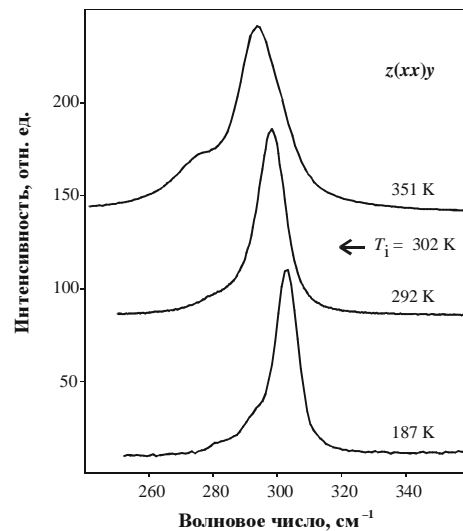


Рис. 9.
Изменение спектра Rb_2ZnCl_4 в области внутреннего колебания ν_1 группы ZnCl_4 с температурой. Геометрия рассеяния – $z(xx)y$.

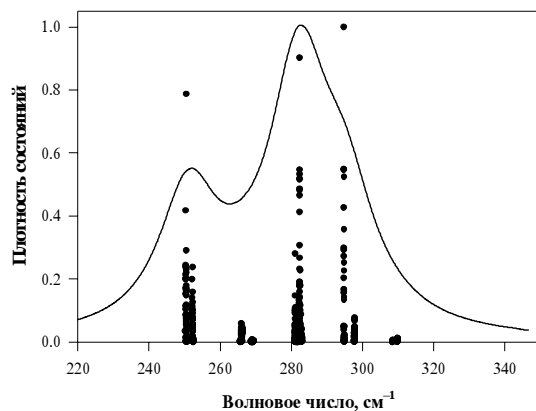


Рис. 10.
Расчетная плотность состояний симметрии A_g . Огибающая кривая получена суммированием дисперсионных контуров с шириной 5 cm^{-1} .

Для объяснения влияния ориентационного беспорядка на спектральные параметры была построена модель динамики ориентационно неупорядоченной подрешетки групп ZnCl_4 . Для моделирования основного состояния модели и параметров взаимодействия структурных единиц были использованы результаты упомянутой выше модели Монте-Карло, учтено наличие одной внутренней колебательной степени свободы у каждого тетраэдра ZnCl_4 , соответствующей полностью симметричному колебанию свободного иона, рассчитан спектр предельных колебаний с учетом

их взаимодействия и выполнено их отнесение по неприводимым представлениям группы симметрии параэлектрической фазы. Полученная в результате плотность колебательных состояний, активных в спектре рассеяния, показана на рис. 10 и в целом правильно отражает положение максимумов наблюдаемой сложной полосы (ср. рис. 9); для более точного расчета характера распределения спектральной интенсивности дополнительно необходим учет изменений поляризуемости групп при их реориентации.

Как видно из сравнения рис. 7, 9, 10, максимумы полученных спектральных контуров в неупорядоченной фазе соответствуют особым точкам дисперсионных кривых фононов, которые сильно уширены благодаря возникающему ориентационному беспорядку. Для исследования ориентационной динамики групп $ZnCl_4$ были определены температурные зависимости ширин составляющих сложных контуров, и экстраполированы зависимостью

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp(-\epsilon_A/k_B T).$$

Полученное в результате значение энергии активации вращений (рис. 11) $\epsilon_A \approx 310$ К хорошо согласуется с температурой перехода в параэлектрическую фазу (302 К).

Таким образом, все полученные результаты подтверждают, что фазовый переход между несоразмерной и параэлектрической фазами в кристалле Rb_2ZnCl_4 связан с процессами ориентационного упорядочения групп $ZnCl_4$.

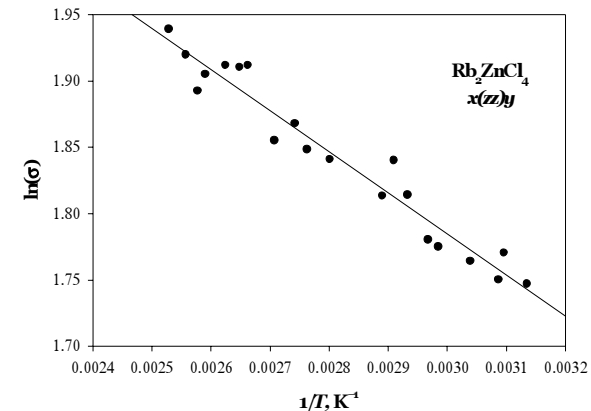


Рис. 11. Линеаризованная зависимость ширины линии внутреннего колебания от температуры. Прямая – результат экстраполяции зависимости $\sigma(T) = \sigma_0 \exp(-\epsilon_A/k_B T)$.

Основные результаты и выводы работы

1. Создана автоматизированная модульная экспериментальная установка для исследования спектров комбинационного рассеяния кристаллов при контролируемых изменениях внешних воздействий (температуры, давления, внешнего поля), в том числе – приводящих к структурным фазовым переходам, позволяющая проводить количественные измерения малых изменений основных параметров спектра, оперативно менять условия эксперимента, осуществлять численную обработку регистрируемого сигнала и полученных экспериментальных результатов.
2. На основе экспериментальных данных КР спектроскопии построена феноменологическая модель динамики решетки кристаллов ряда Rb–Cd–Cl. Найдены колебания, по отношению к которым стабильность решетки легко может быть нарушена под действием внешних воздействий, приводящих к малым изменениям параметров межионного потенциала (температура, давление и т. п.). Установлено, что форма этих критических мод представляет собой чистые повороты жестких октаэдров CdCl_6 для RbCdCl_3 , и суперпозицию поворотов CdCl_6 и относительно малых смещений Rb для Rb_2CdCl_4 . Показано, что решетка тетрагональной фазы $\text{Rb}_3\text{Cd}_2\text{Cl}_7$ слабо устойчива по отношению к смещениям Rb в межплоскостном пространстве, и, таким образом, мягкая мода для этой фазы должна включать значительную компоненту таких смещений.
3. Впервые методом спектроскопии КР выполнены исследования перехода между тетрагональными фазами в кристалле CsScF_4 . Установлено, что исследованный фазовый переход типа смещения, относится к первому роду, близкому ко второму, и сопровождается конденсацией мягкой моды на границе зоны Бриллюэна, восстановление которой наблюдается ниже точки перехода в спектре комбинационного рассеяния. Показано, что искажением, вызывающим данный переход, является разворот жестких октаэдров ScF_6 вокруг тетрагональной оси.
4. Впервые проведены исследования спектров КР в кристалле CsScF_4 в условиях высокого гидростатического давления.

Обнаружен новый фазовый переход первого рода из ромбической в моноклинную фазу, изоморфную фазе высокого давления кристалла KAlF_4 ; предполагаемая пространственная группа новой фазы C_{2h}^2 , $Z = 4$.

5. Впервые проведены исследования спектров КР в кристалле ScF_3 под действием гидростатического давления, в результате которых обнаружены новые фазовые переходы и установлены предполагаемые пространственные группы фаз высокого давления. Показано, что причиной неустойчивости решетки под давлением является конденсация фононной ветви между точками R и M зоны Бриллюэна, вызванная сильной зависимостью ближних диполь-дипольных взаимодействий в подрешетке фтора от межатомных расстояний.
6. В результате детальных исследований спектров КР кристалла Rb_2KScF_6 в широком (50–500 K) температурном интервале, включающем два фазовых перехода, впервые наблюдались аномалии в спектре этого кристалла (как и вообще фторсодержащих эльпасолитов), связанные с фазовыми переходами, как в области решеточных мод, так и в области внутренних колебаний групп ScF_6 , в том числе – восстановление мягких фононных мод, связанных с разворотами этих групп, ниже точек фазовых переходов. Показано, что поведение параметров решеточных и внутренних колебаний хорошо согласуется с результатами симметричного и феноменологического анализа, а частоты мягких мод – с результатами первопринципного расчета. Наблюдалась широкая (около 50 K) область предпереходных аномалий спектральных параметров, предположительно связанная с развитыми флуктуациями параметра порядка выше первого фазового перехода.
7. Методом спектроскопии КР выполнены исследования перехода из кубической в моноклинную фазу в кристалле криолита $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$. В результате анализа температурных зависимостей параметров линий установлено, что данный фазовый переход связан, главным образом, с ориентационным упорядочением ионов ScF_6^{3+} . Аммонийные подрешетки в моноклинной фазе остаются разупорядоченными, и процессы их

упорядочения могут оказаться определяющими механизм нижележащих переходов.

8. Разработана методика построения правил отбора для колебательного спектра несоразмерных фаз кристаллов с использованием аппарата пространственных групп симметрии повышенной размерности. Выполнена ее экспериментальная проверка на примере внутренних мод иона ZnCl_4^{2-} в несоразмерной фазе кристалла Rb_2ZnCl_4 и решеточных колебаний кристалла тиокарбамида.
9. Обнаружена активация непереходных колебаний в спектрах КР несоразмерных фаз, что дает возможность восстановления хода дисперсионных кривых фононов. Получены дисперсионные кривые фононов, соответствующих внутренней моде ν_1 иона ZnCl_4^{2-} в несоразмерной фазе кристалла Rb_2ZnCl_4 . Впервые наблюдалось проявление в спектрах КР фононов акустической ветви в несоразмерной фазе тиокарбамида.
10. Показано, что температурные аномалии в спектре малых частот кристалла Rb_2ZnCl_4 не связаны с конденсацией мягких фононных мод. Обнаружено, что процессы ориентационного разупорядочения подрешетки групп ZnCl_4 при подходе к переходу в параэлектрическую фазу приводят к активации дополнительных линий в области внутренних колебаний, запрещенных правилами отбора упорядоченной структуры. Установлено, что активация этих линий связана как с особенностями динамики ориентационно неупорядоченной решетки кристалла, так и с искажениями поляризуемостей молекулярных ионов.

В целом продемонстрировано, что количественные исследования спектров КР кристаллов сложной структуры в сочетании с использованием современных методов интерпретации и численного моделирования колебательных спектров этих систем позволяют установить связь спектральных характеристик с их структурными особенностями и определить основные параметры и механизмы происходящих в них фазовых переходов.

Основные публикации по диссертации

1. Ветров С. Я., Втюрин А. Н., Попков Ю. А., Шабанов В. Ф. Динамические свойства несоизмерных структур сегнетоэлектрических кристаллов // Физика низких температур. – 1979. – Т. 6, № 10. – С. 1193–1198.
2. Шабанов В. Ф., Рубайло В. И., Втюрин А. Н. Теоретико-групповой анализ спектров комбинационного рассеяния несоизмерных фаз. – Красноярск, 1980. – 24 с. (Препринт ИФ СО РАН ИФСО-125Ф).
3. Втюрин А. Н., Кабанов И. С., Шабанов В. Ф., Шестаков Н. П., Шкуряев В. Ф. Метод классификации линий колебательного спектра несоизмерных фаз по типам симметрии. – Красноярск, 1980. – 48 с. (Препринт ИФ СО РАН ИФСО-143Ф).
4. Шабанов В. Ф., Шкуряев П. Г., Втюрин А. Н., Александров К. С. Комбинационное рассеяние света в несоизмерных фазах сегнетоэлектриков // Доклады АН СССР. – 1981. – Т. 260, № 4. – С. 867–870.
5. Шкуряев П. Г., Втюрин А. Н., Шабанов В. Ф. Исследование динамики решетки несоизмерных сегнетоэлектриков типа K_2SeO_4 методом комбинационного рассеяния света // Кристаллография. – 1983. – Т. 28, № 6. – С. 1140–1145.
6. Втюрин А. Н., Шкуряев П. Г. Особенности динамики решетки несоизмерных сегнетоэлектриков типа A_2BX_4 // Известия АН СССР, сер. физ. – 1983. – Т. 47, № 4. – С. 727–729.
7. Botvich A. N., Podoprigora V. G., Shabanov V. F., Shestakov N. P., Vtyurin A. N. Optical Properties of Molecular Crystals. Phenomenological Approach // Phys. Stat. Sol. – 1983. – Vol. b120, no 2. – P. 491–501.
8. Шабанов В. Ф., Шкуряев П. Г., Втюрин А. Н. Спектроскопия комбинационного рассеяния в несоизмерных сегнетоэлектриках типа K_2SeO_4 // Известия АН СССР, сер. физ. – 1984. – Т. 48, № 4. – С. 765–770.

9. Shkuryaev P. G., Vtyurin A. N., Shabanov V. F. Raman Scattering Study of Incommensurate Phase Transitions in A_2ZnCl_4 Type Ferroelectrics // *Ferroelectrics*. – 1985. – Vol. 64, no 1–3. – P. 157–158.
10. Шабанов В. Ф., Шкуряев П. Г., Втюрин А. Н. Динамика решетки и механизм фазовых переходов под давлением в несоизмерном сегнетоэлектрике Rb_2ZnCl_4 // *Известия АН СССР, сер. физ.* – 1985. – Т. 49, № 2. – С. 291–292.
11. Botvich A. N., Shabanov V. F., Vtyurin A. N., Pozdnyakova T. A. Photon-Phonon Interaction Influence on the External Vibration Spectra of Molecular Crystals // *Phys. Stat. Sol.* – 1986. – Vol. b134, no 2. – P. 515–522.
12. Vtyurin A. N., Shabanov V. F., Podoprighora V. G., Botvich A. N. Optical Properties of Molecular Crystals – Relationships between Micro- and Macroparameters // *J. Molec. Electron.* – 1987. – Vol. 3, no 1. – P. 54.
13. Vtyurin A. N., Botvich A. N., Podoprighora V. G., Shabanov V. F., Shestakov N. P. Electrooptic Effects and Raman Intensity in Molecular Crystals // *Material Science*. – 1988. – Vol. 14, no 1. – P. 87–90.
14. Vtyurin A. N., Botvich A. N., Podoprighora V. G., Shabanov V. F., Shestakov N. P. Electro-optic Effect and Raman Intensity in Molecular Crystals // *J. Molec. Electron.* – 1989. – Vol. 5, no 1. – P. 93–98.
15. Шабанов В. Ф., Втюрин А. Н., Шкуряев П. Г. Колебательная спектроскопия несоизмерно модулированных структур // *Современная колебательная спектроскопия неорганических соединений* / Ред. Юрченко Э. Н. – Новосибирск, Наука, 1990. – с. 64–83.
16. Botvich A. N., Vtyurin A. N., Pozdnyakova T. A., Shabanov V. F., Shkuryaev P. G. Molecular Interactions and Phase Transition Mechanism in Molecular Ferroelectric Thiourea // *Ferroelectrics*. – 1990. – Vol. 105, no 1–4. – P. 267–272.

17. Ветров С. Я., Втюрин А. Н., Шабанов В. Ф. Колебательная спектроскопия несоизмерных кристаллов. – Новосибирск, Наука, 1991. – 124 с.
18. Шефер А. Д., Шапиро И. В., Втюрин А. Н. Динамика решетки тетрагональной фазы Rb_2CdCl_4 // ФТТ. – 1992. – Т. 34, № 3. – С. 724–731.
19. Shapiro I. V., Sheffer A. D., Vtyurin A. N. Lattice Dynamics of Tetragonal Phase of Rb_2CdCl_4 // Ferroelectrics. – 1992. – Vol. 130, no 2. – P. 285–294.
20. Vtyurin A. N., Botvich A. N., Pozdnyakova T. A., Shebanin A. P., Shkuryaev P. G., Vetrov S. Ya. Raman Scattering on Acoustic and Soft Modes in Incommensurate Ferroelectric Thiourea // Ferroelectrics. – 1993. – Vol. 143, no 1–4. – P. 201–207.
21. Крылов А. С., Шефер А. Д., Втюрин А. Н. Спектроскопия комбинационного рассеяния света пьезоэлектрических кристаллов в условиях резонансных механических колебаний // Приборы и техника эксперимента. – 1995. – № 3. – С. 146–153.
22. Vtyurin A. N., Sheffer A. D., Krylov A. S. Acoustic Waves Effects on Raman Spectra of Piezoelectric Crystals // Ferroelectrics. – 1995. – Vol. 170, no 1–4. – P. 181–185.
23. Втюрин А. Н., Шефер А. Д., Крылов А. С., Агеев А. Г. Влияние акустических волн на спектры комбинационного рассеяния пьезоэлектрических кристаллов // Известия РАН, сер. физ. – 1996. – Т. 60, № 10. – С. 41–45.
24. Втюрин А. Н., Крылов А. С., Шмыголь И. В., Шебанин А. П. Конденсация мягкой моды в спектре комбинационного рассеяния второй тетрагональной фазы CsScF_4 // ФТТ. – 1997. – Т. 39, № 4. – С. 717–719.
25. Втюрин А. Н., Крылов А. С., Агеев А. Г. ЭВМ в физическом эксперименте. – Красноярск, 1998. – 112 с.

26. Агеев А. Г., Втюрин А. Н., Крылов А. С., Динамика и устойчивость решетки перовскитов семейства Rb–Cd–Cl // Кристаллография. – 1998. – Т. 43, № 1. – С. 58–63.
27. Крылов А. С., Шмыголь И. В., Шебанин А. П., Втюрин А. Н., Агеев А. Г., Флейшер О. И. Влияние перехода между тетрагональными фазами в кристалле CsScF₄ на динамику решетки и спектры комбинационного рассеяния // Известия РАН, сер. физ. – 1998. т. 62, № 8. – С. 1550–1558.
28. Втюрин А. Н., Крылов А. С., Шмыголь И. В., Шебанин А. П., Агеев А. Г., Горайнов С. В. Исследование фазовых переходов в кристалле CsScF₄ методом спектроскопии комбинационного рассеяния // Комбинационное рассеяние. Сборник докладов, представленных на международную конференцию / Ред. В. С. Горелик. – Москва, ФИАН, 1998. – с. 100–104.
29. Александров К. С., Зиненко В. И., Александрова И. П., Втюрин А. Н., Паршиков С. А., Лаврентьев М. М., Зеркаль С. М., Клещов А. Г., Голубятников В. П., Шебанин А. П., Малиновский В. К., Новиков В. Н., Суровцев Н. В. Динамика, релаксация и наноструктура переохлажденных жидкостей, аморфных и частично упорядоченных твердых тел – экспериментальные исследования и численное моделирование // Интеграционные программы фундаментальных исследований. – Новосибирск, Изд-во СО РАН, 1998. – с. 253–268.
30. Втюрин А. Н., Крылов А. С., Шмыголь И. В., Агеев А. Г., Горайнов С. В., Белю А., Робер А., Даниэль П. Исследование динамики решетки и фазовых переходов в перовскитоподобных кристаллах CsScF₄ и ScF₃ // XV Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков. Тезисы докладов. – Ростов-на-Дону, 1999. – с. 93.
31. Krylov A. S., Shmygol I. V., Shebanin A. P., Vtyurin A. N., Ageev A. G., Fleisher O. I. Effect of Tetragonal-Tetragonal Phase Transition on Raman Spectra and Lattice Dynamics of CsScF₄ Crystal // Ferroelectrics. – 1999. – Vol. 233, no 1–4. – P. 103–110.
32. Александров К. С., Втюрин А. Н., Горайнов С. В., Шмыголь И. В. Фазовый переход в слоистом перовските CsScF₄,

- индуцированный гидростатическим давлением // ФТТ. – 1999. – Т. 41, № 9. – С. 1683–1686.
33. Vtyurin A. N., Ageev A. G., Krylov A. S., Shmygol I. V. Effects of Orientational Disorder in Raman Spectra of Rb_2ZnCl_4 Crystal // *Ferroelectrics*. – 1999. – Vol. 233, no 1–4. – P. 51–56.
34. Vtyurin A. N., Bulou A., Krylov A. S., Shmygol I. V., Aleksandrov K. S. Raman Scattering Study of the Upper Phase Transition in CsScF_4 // *Journal of Raman Spectroscopy*. – 2000. – Vol. 31, no. 3. – P. 151–155.
35. Vtyurin A. N., Krylov A. S., Shmygol I. V., Shebanin A. P., Ageev A. G., Goryainov S. V., Bulou A. Raman Scattering Study of Phase Transitions in CsScF_4 Crystal // *Proc. SPIE*. – 2000. – Vol. 4069. – P. 53–58.
36. Втюрин А. Н., Белю А., Крылов А. С., Воронов В. Н. Конденсация мягких мод в спектрах комбинационного рассеяния эльпасолита Rb_2KScF_6 // ФТТ. – 2001. – Т. 43, № 11. – С. 2066–2069.
37. Втюрин А. Н., Белю А., Крылов А. С., Афанасьев М. Л., Шебанин А. П. Фазовый переход из кубической в моноклинную фазу в криолите $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$ – исследование методом комбинационного рассеяния света // ФТТ. – 2001. – Т. 43, № 12. – С. 2209–2212.
38. Александров К. С., Воронов В. Н., Втюрин А. Н., Горайнов С. В., Замкова Н. Г., Зиненко В. И., Крылов А. С. Динамика решетки и индуцированные гидростатическим давлением фазовые переходы в ScF_3 // ЖЭТФ. – 2002. – Т. 121, № 5. – С. 1050–1056.
39. Втюрин А. Н., Белю А., Крылов А. С., Воронов В. Н. Спектр комбинационного рассеяния и фазовые переходы в эльпасолите Rb_2KScF_6 . – Красноярск, 2002. – 24 с. (Препринт ИФ СО РАН 815Ф).

На правах рукописи

ВТЮРИН Александр Николаевич

**ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРНЫХ
ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ
В ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ
С МОЛЕКУЛЯРНЫМИ ГРУППАМИ
МЕТОДОМ КОМБИНАЦИОННОГО
РАССЕЯНИЯ СВЕТА**

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

Подписано в печать 10.06.02
Формат 60×85/16. Гарнитура Таймс. Уч. изд. л. 1.5.
Усл. печ. л. 2. Тираж. 100. Заказ № 45.

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