

На правах рукописи

ГЕРАСИМОВА Юлия Валентиновна

**ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ И ПРОЦЕССЫ УПОРЯДОЧЕНИЯ
В КРИСТАЛЛАХ ОКСИФТОРИДОВ –
ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ
КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА**

01.04.05 – оптика

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Красноярск – 2006

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

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

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор **Флёров И. Н.**
кандидат физико-математических наук
Мельник Н. Н.

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

Защита состоится “ ____ ” _____ 2006 г. в ____ часов на заседании специализированного диссертационного совета Д 003.055.01 в Институте Физики им Л.В. Киренского СО РАН по адресу: 660036, г. Красноярск, Академгородок.

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

Автореферат разослан “ ____ ” _____ 2006 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор физико-математических наук

Втюрин А. Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность

Спектроскопия комбинационного рассеяния света – эффективная методика исследования структуры и динамики решетки кристаллов. Быстрое развитие экспериментальной техники существенно расширило возможности спектроскопии КР кристаллов и позволило осуществлять количественные измерения параметров колебательного спектра при минимальных требованиях к объему и оптическому качеству образца.

Среди кристаллов, исследуемых в последние годы, немало сегнетоэлектриков и сегнетоэластиков. К ним относится, например, семейство перовскитоподобных структур, решетка которых образована связанными вершинами октаэдрами.

Кроме того, что кристаллы этого семейства являются модельными объектами для исследования физических свойств и фазовых переходов в твердых телах, они обнаруживают физические характеристики (спонтанная поляризация, спонтанная деформация, пьезо- и пьезоэлектричество, нелинейные оптические свойства и др.), которые зачастую в десятки раз превышают аналогичные параметры сегнетоэлектриков и сегнетоэластиков с другим типом структур; в связи с этим они находят многочисленные применения в качестве активных сред в устройствах радио-, акусто- и оптоэлектроники, нелинейной оптики и квантовой электроники.

В последние два десятилетия особое внимание привлекают фториды и оксифториды этого семейства, которые, как, оказалось, обладают немалыми преимуществами перед традиционными оксидными системами. Присутствие в структуре фтора приводит к более широкой полосе оптической прозрачности кристаллов, что позволяет использовать оксифториды в виде оптических окон, в устройствах оптической памяти, в качестве электрооптических модуляторов, преобразователей частоты и матриц лазерных систем. К тому же перовскитоподобные оксифториды могут рассматриваться как более экологически чистые соединения, так как в качестве катионов нет необходимости использовать токсичные элементы, например, свинец.

Надо отметить, что перовскитоподобные оксифториды изучены на сегодняшний день явно недостаточно; работы же по их колебательной спектроскопии единичны.

Целью исследований являлось:

Количественные исследования полных спектров комбинационного рассеяния света перовскитоподобных оксифторидных кристаллов, установлении связей спектральных характеристик с особенностями их структуры, происходящими в них под действием внешних воздействий (температуры, давления) процессами упорядочения структурных единиц и фазовыми переходами следующих фтор-содержащих перовскитоподобных кристаллов: $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{KWO}_3\text{F}_3$, $\text{Cs}_2\text{NH}_4\text{WO}_3\text{F}_3$, $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$.

Научная новизна работы. Основные экспериментальные ре-

зультаты, изложенные в диссертационной работе, сформулированные в защищаемых положениях и выводах, получены впервые.

В результате детальных исследований спектров КР кристалла $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$ в широком (10–323 К) температурном интервале, включающем фазовый переход, впервые наблюдались аномалии в спектре этого кристалла, связанные с фазовым переходом, в области решеточных мод, в области внутренних колебаний групп $\text{WO}_3\text{F}_3^{3-}$, а также в областях валентных и деформационных внутренних колебаний ионов аммония. Сравнение спектров валентных колебаний анионов $\text{WO}_3\text{F}_3^{3-}$ с результатами квантово-химических расчетов подтверждает, что данные катионы в структуре исследуемого кристалла присутствуют, главным образом, в *cis* конфигурации. Установлено, что фазовый переход связан с ориентационным упорядочением анионной подрешетки и приводит к удвоению примитивной ячейки кристалла. Обнаружен новый фазовый переход в условиях высокого гидростатического давления, показано, что он не связан с процессами упорядочения анионной подрешетки.

Методом спектроскопии КР выполнены исследования фазового перехода в кристалле эльпасолита $(\text{NH}_4)_2\text{KWO}_3\text{F}_3$. Обнаружен переход в низкотемпературную фазу. В результате анализа температурных зависимостей параметров линий установлено, что ниже точки фазового перехода происходит удвоение объема элементарной ячейки, но ориентационного упорядочения структуры не происходит.

Показано, что температурные изменения в спектре кристалла $\text{Cs}_2\text{NH}_4\text{WO}_3\text{F}_3$ в области внутренних колебаний ионов аммония не свя-

заны с фазовым переходом, что решетка остается неупорядоченной во всем исследованном температурном диапазоне (10–323 К).

Впервые методом спектроскопии КР выполнены температурные и барические исследования фазовых переходов в титановом оксифториде $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$. Установлено, что фазовый переход при охлаждении связан с упорядочением октаэдров TiOF_5 и удвоением объема примитивной ячейки, а в фазе высокого давления упорядочения решетки не происходит.

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 кристаллов и связи параметров колебательного спектра с процессами упорядочения молекулярных ионов и структурными фазовыми переходами в новом классе перовскитоподобных кристаллов.

Научные положения, выносимые на защиту диссертации

1. Интерпретация полных спектров КР аммонийсодержащих оксифторидов со структурами криолита $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$, $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$ и эльпасолита $(\text{NH}_4)_2\text{KWO}_3\text{F}_3$, $\text{Cs}_2\text{NH}_4\text{WO}_3\text{F}_3$.
2. Признаки ориентационного беспорядка молекулярных ионов в спектрах КР кубических фаз всех исследованных кристаллов: значительное уширение линий внутренних колебаний, слабо зависящее от температуры вдали от точек фазовых переходов, отсутст-

вие позиционного расщепления этих мод, аномально широкое крыло центрального пика.

3. Преимущественно *cis* конфигурация ионов $\text{WO}_3\text{F}_3^{3-}$ в исследованных кристаллах (дипольный момент иона направлен вдоль локальной оси третьего порядка).
4. Локальное полярное упорядочение этих ионов: аномально большие интенсивности полярных внутренних колебаний, наличие LO–TO расщепления вырожденных полярных колебаний.
5. Упорядочение ионов $\text{WO}_3\text{F}_3^{3-}$ в низкотемпературной фазе кристалла $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$, сопровождаемое образованием водородных связей и удвоением объема примитивной ячейки.
6. Отсутствие упорядочения молекулярных ионов в низкотемпературной фазе кристалла $(\text{NH}_4)_2\text{KWO}_3\text{F}_3$.
7. Одноосная деформация структурно разупорядоченных ионов аммония в кристалле $\text{Cs}_2\text{NH}_4\text{WO}_3\text{F}_3$ при низких температурах.
8. Упорядочением октаэдров TiOF_5 с удвоением объема примитивной ячейки в $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$.
9. Обнаружение и изучение новых фазовых переходов под давлением в кристаллах $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$ и $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$, не связанных с процессами упорядочения.

Апробация работы

Результаты работы были представлены и обсуждались на следующих конференциях:

– the XIV European Symposium on Fluorine Chemistry, Poznan, Poland, 2004;

– XVII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков, Пенза, 2005.

– 8-й Междисциплинарный международный симпозиум «Фазовые превращения в твердых телах и сплавах» ОМА – 2005, Сочи, п. Лоо, 2005;

– 8-й Междисциплинарный международный симпозиум «Порядок, бес-порядок и свойства оксидов» ODPO – 2005, Сочи, п. Лоо, 2005;

– The Fifth International Seminar on Ferroelastics physics, Voronezh, Russia, 2006;

– 9-й Междисциплинарный международный симпозиум «Порядок, бес-порядок и свойства оксидов» ODPO – 2006, Сочи, п. Лоо, 2006;

– The 8th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity. Tsukuba, Japan, 2006.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, списка литературы. Работа изложена на 93 страницах, включает 47 рисунков и одну таблицу.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

Первая глава является обзорной, составляющей основу для дальнейшего рассмотрения. Глава посвящена теоретическому описанию процесса комбинационного рассеяния (КР) в кристаллах, а также классификации фазовых переходов.

Во **второй главе** приведены описания основных использованных экспериментальных методик КР спектроскопии, описаны приборы, на которых были получены спектры исследованных кристаллов.

Третья глава

В разделе 3.1 дана характеристика различных видов структурного беспорядка в кристаллах, в 3.2 приведены структуры перовскитоподобных соединений и описаны механизмы происходящих в них фазовых переходов.

Раздел 3.3 посвящен исследованию спектров комбинационного рассеяния оксифторида $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$ в широком (10–323 К) интервале температур, включающем точку фазового перехода (из $Fm\bar{3}m$, $Z = 4$ в низкотемпературную фазу при $T = 200$ К), а также в условиях высокого гидростатического давления.

В спектре выделены области внутренних колебаний ионов аммония, анионов $\text{WO}_3\text{F}_3^{3-}$, и широкое крыло центрального пика. Сравнение экспериментальных спектров внутренних колебаний иона $\text{WO}_3\text{F}_3^{3-}$

с результатами квантово-химического расчета двух возможных конфигураций этого иона с симметрией C_{3v} (*cis*) и C_{2v} (*trans*) показало, что данные катионы в структуре исследуемых кристаллов присутствуют, главным образом, в *cis* конфигурации.

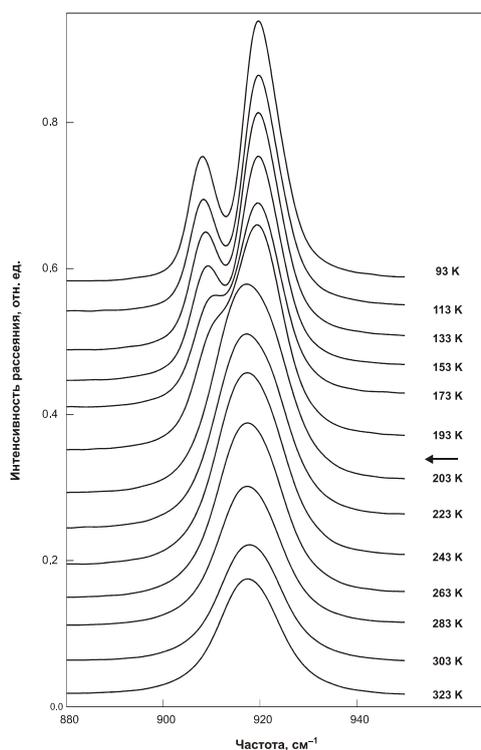


Рис.1. Трансформация линии 917 см^{-1} при фазовом переходе в $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$.

Такое взаимодействие может быть вызвано образованием водородных связей. Межатомные расстояния N–H...O, которые были определены на основе имеющихся структурных данных, допускают их образование. Одновременно происходит резкое сужение крыла цен-

В результате температурных исследований обнаружено, что ниже точки перехода возникает расщепление спектральных линий, соответствующих внутренним колебаниям ионов $\text{WO}_3\text{F}_3^{3-}$, которое свидетельствует об их упорядочении (рис. 1).

Наблюдалось усложнение линий деформационных колебаний ионов аммония и резкое возрастание их интенсивности, что может быть связано с взаимодействием катионов аммония с упорядочивающейся анионной подрешеткой.

трального пика и формирование на его месте дискретного спектра колебаний решетки.

Приложение гидростатического давления в данном кристалле приводит к еще одному фазовому переходу при 1.3 ГПа, который определен по излому барической зависимости частоты колебания W–O; признаков упорядочения анионной подрешетки при том не наблюдается.

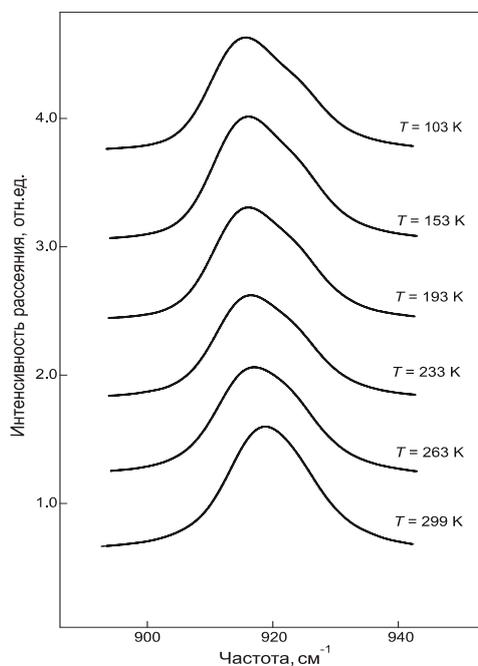


Рис.2. Трансформация линии 917 см^{-1} при фазовом переходе в $(\text{NH}_4)_2\text{KWO}_3\text{F}_3$.

В разделе 3.4 представлены результаты изучения спектров КР кристалла $(\text{NH}_4)_2\text{KWO}_3\text{F}_3$. При понижении температуры ниже 235 К наблюдается расщепление линий, соответствующих колебаниям $\text{WO}_3\text{F}_3^{3-}$, что может свидетельствовать о фазовом переходе, однако сужения компонент образовавшегося дублета, подобно тому, как наблюдалось в $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$, не происходит (рис. 2). В областях внутренних колебаний ионов

аммония резкие изменения отсутствуют. В этом кристалле фазовый переход связан с удвоением объема элементарной ячейки, но ориентационного упорядочения структуры не происходит.

Исследование оксифторида $\text{Cs}_2\text{NH}_4\text{WO}_3\text{F}_3$ обсуждается в разделе 3.5. В данном соединении фазовый переход не обнаружен во всем исследованном диапазоне температур (10–323 К), что согласуется с результатами калориметрических измерений. При охлаждении спектры меняются крайне незначительно, резкие изменения отсутствуют (рис. 3).

Линии, соответствующие внутренним колебаниям ио-

на аммония, уширены при комнатной температуре и при глубоком охлаждении становится видна их тонкая структура: трижды вырожденные моды расщепляются на дублет, что предполагает одноосную деформацию тетраэдрических ионов. Вероятно, снижение температуры приводит к «замораживанию» динамического беспорядка ионов аммония, но решетка остается статически неупорядоченной

В разделе 3.6 приведены и интерпретированы полученные спектры комбинационного рассеяния в аммонийном криолите $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$ при изменении температуры и давления.

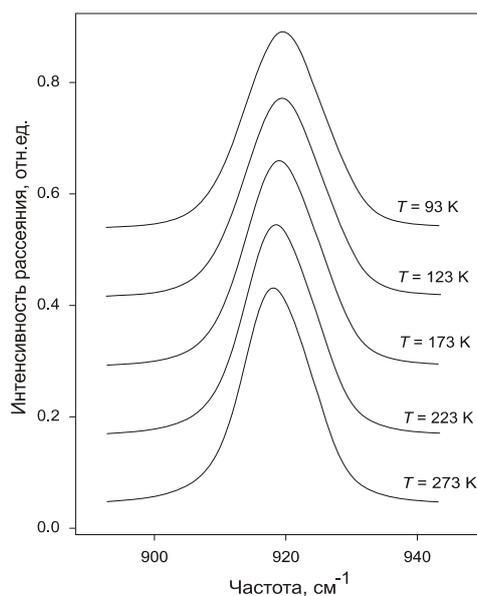


Рис. 3. Трансформация линии 917 см^{-1} $\text{Cs}_2\text{NH}_4\text{WO}_3\text{F}_3$.

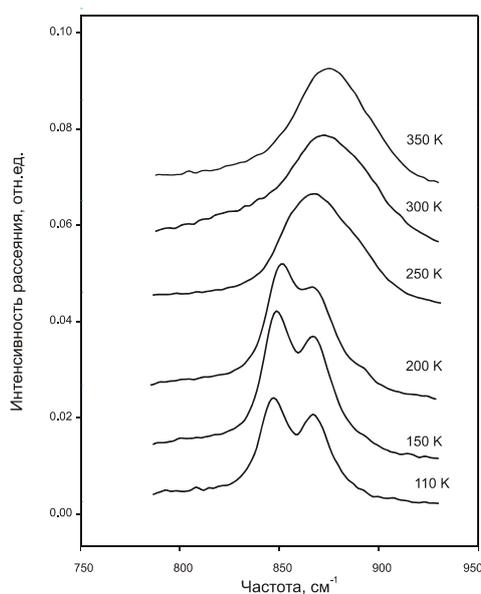


Рис.4. Трансформация линии 870 см^{-1} при фазовом переходе в $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$.

При понижении температуры ниже 265 К происходит фазовый переход; при этом в области валентных колебаний Ti-O связей ионов TiOF_5 наиболее интенсивная линия 870 см^{-1} расщепляется на две (рис. 4). При дальнейшем охлаждении каждая из компонент образовавшегося дублета продолжает раздвигаться по частоте и сужаться. Такие изменения спектра, связаны, с процес-

сами ориентационного упорядочения молекулярных анионов при фазовом переходе. В то же время катионы аммония остаются ориентационно неупорядочены – и с этим связаны сохраняющиеся большие ширины линий их внутренних колебаний.

При повышении давления выше $\sim 3.8\text{ ГПа}$ наблюдается излом барической зависимости частоты колебания Ti-O и уменьшение ее интенсивности, что свидетельствует о фазовом переходе. В то же время расщепления этой линии не происходит, отсутствуют и признаки процессов упорядочения. Все это говорит об отличии фаз низкой температуры и высокого давления и механизмов соответствующих фазовых переходов.

Основные результаты и выводы

1. Впервые получены и проанализированы полные спектры комбинационного рассеяния кристаллов аммонийсодержащих оксифторидов со структурой криолита и эльпасолита. $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{KWO}_3\text{F}_3$, $\text{Cs}_2(\text{NH}_4)\text{WO}_3\text{F}_3$, в температурном интервале 10–323 К, идентифицированы линии внутренних валентных и деформационных колебаний ионов аммония и колебания связей W–O анионов $\text{WO}_3\text{F}_3^{3-}$.
2. Сравнение спектров валентных колебаний анионов $\text{WO}_3\text{F}_3^{3-}$ с результатами квантово-химических расчетов подтверждает, что данные катионы в структурах исследуемых кристаллов присутствуют, главным образом, в *cis* конфигурации. Все молекулярные ионы в кубической фазе кристалла ориентационно разупорядочены.
3. Установлено, что исследованный фазовый переход в кристалле $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$ является переходом типа порядок-беспорядок, в результате которого происходит ориентационное упорядочение анионной подрешетки и образование водородных связей. Впервые проведены исследования спектров КР данного кристалла в условиях высокого гидростатического давления. Обнаружен новый фазовый переход, механизм которого не связан с упорядочением анионной подрешетки.
4. В соединении $(\text{NH}_4)_2\text{KWO}_3\text{F}_3$ фазовый переход, по-видимому, связан с удвоением объема элементарной ячейки, но ориентационного упорядочения структуры и образования водородных связей здесь не происходит.

5. В кристалле $\text{Cs}_2\text{NH}_4\text{WO}_3\text{F}_3$ в исследованном температурном диапазоне (до 10 К) фазовый переход не был найден, здесь снижение температуры приводит к «замораживанию» динамического беспорядка ионов аммония, но решетка остается неупорядоченной.
6. Методом спектроскопии КР впервые выполнены исследования криолита $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$. Установлено, что фазовый переход связан с упорядочением октаэдров TiOF_5 и удвоением объема примитивной ячейки. В условиях высокого гидростатического давления наблюдался переход в новую фазу. В фазе высокого давления упорядочения решетки не наблюдается.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Крылов А. С., Герасимова Ю. В., Втюрин А. Н., Лапташ Н. М., Войт Е. И. Исследование фазовых переходов в оксифториде $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$ методом комбинационного рассеяния света // ФТТ. – 2006. – Т. 48, № 6. – С. 1004–1006.
2. Крылов А. С., Герасимова Ю. В., Втюрин А. Н., Фокина В. Д., Лапташ Н. М., Войт Е. И. Исследование фазового перехода в оксифториде $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$ методом комбинационного рассеяния света // ФТТ. – 2006. – Т. 48, №7. – С. 1279–1284.
3. Втюрин А. Н., Герасимова Ю. В., Крылов А. С., Лапташ Н. М., Войт Е. И., Кочарова А. Г., Суровцев Н. В. Фазовые переходы и процессы упорядочения в оксифторидах вольфрама – исследование методом Раман спектроскопии. 9-й Международный симпозиум, ODPO // сборник трудов, Сочи, – 2006. – С. 83.

4. Fokina V. D., Gorev M. V., Laptash N. M., Bovina A. F., Krylov A. S., Gerasimova Y. V., Voronov V. N., Kocharova A. G. Heat capacity of oxyfluorides $(\text{NH}_4)_2\text{KWO}_3\text{F}_3$, $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$, and $(\text{NH}_4)_3\text{Ti}(\text{O}_2)\text{F}_5$. 14th European Symposium on Fluorine Chemistry // Abstracts, Poznan, Poland, – 2004. – P. 230.
5. Krylov A. S., Gerasimova Y. V., Vtyurin A. N., Fokina V. D., Laptash N. M. and Voyt E. I. A study of phase transition in $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$ oxyfluoride by Raman scattering // Phys. stat. sol. (b) – 2005. – V. 243, No. 2. – P. 435–441.
6. Герасимова Ю. В., Втюрин А. Н., Крылов А. С., Лапташ Н. М., Горяйнов С. В. Исследование фазового перехода в оксифториде $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$ методом комбинационного рассеяния света. // 9-й Международный симпозиум, ODPO, сборник трудов, Сочи. – 2006. – С. 103.
7. Герасимова Ю. В., Крылов А. С., Втюрин А. Н., Лапташ Н. М. Раман спектры и процессы упорядочения в аммонийных оксифторидах. // 8-й Международный симпозиум, ODPO, сборник трудов, Сочи. – 2005. – С. 78.
8. Крылов А. С., Втюрин А. Н., Герасимова Ю. В., Лапташ Н. М. Переход порядок-беспорядок и Раман-спектры в оксифториде $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$. // 8-й Международный симпозиум, Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах, сборник трудов, Сочи. – 2005. – С. 90.

9. Krylov A. S., Vtyurin A. N., Gerasimova Y. V., Laptash N. M., Kocharova A. G., Fokina V. D., Surovtsev N. V. Molecular ordering and phase transition in $A_2BWO_3F_3$ elpasolites, studied by Raman scattering. // The Fifth International Seminar on Ferroelastics physics, Voronezh, Russia. – 2006. – С. 20.
10. Krylov A. S., Vtyurin A. N., Gerasimova Y. V., Goryainov S. V., Laptash N. M. Raman scattering study of phase transition in $(NH_4)_3TiOF_5$ titanium oxyfluoride crystals. // The Fifth International Seminar on Ferroelastics physics, Voronezh, Russia. – 2006. – С. 22.
11. Втюрин А. Н., Крылов А. С., Герасимова Ю. В., Фокина В. Д., Лепташ Н. М., Войт Е. И. Исследование фазовых переходов в оксифториде $(NH_4)_3WO_3F_3$ методом комбинационного рассеяния света. // XVII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков, тезисы докладов, Пенза. – 2005. – С. 99.
12. Крылов А. С., Втюрин А. Н., Герасимова Ю. В. Эксплуатация Фурье-Раман Спектрометров FRA 106 и RFS 100. Препринт № 831Ф. Красноярск. – 2005. – 39 С.
13. Крылов А. С., Втюрин А. Н., Герасимова Ю. В. Обработка данных инфракрасной Фурье-Спектроскопии. Препринт 832Ф. Красноярск. – 2005. – 47 С.
14. Aleksandrov K. S., Vtyurin A. N., Gerasimova Ju. V., Krylov A. S., Laptash N. M., Voyt E. I., Kocharova A. G. Raman Spectra and Ordering Processes in Alcaline-Tungsten Oxyfluorides. // The 8th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity. Tsukuba, Japan. – 2006. – P. 138.

Подписано в печать 03.10.06

Формат 60×84/16. Усл. печ. л. 1. Тираж 100 экз. Заказ № 35.

Отпечатано в типографии института физики СО РАН

660036, Красноярск, Академгородок, ИФ СО РАН