

07,16

Анализ спектров комбинационного рассеяния света кристалла хлорида аммония в области фазового перехода порядок–беспорядок

© А.В. Иго

Ульяновский государственный университет,
Ульяновск, Россия

E-mail: igoalexander@mail.ru

Поступила в Редакцию 24 февраля 2024 г.

В окончательной редакции 29 февраля 2024 г.

Принята к публикации 1 марта 2024 г.

Измерены спектры комбинационного рассеяния света (КРС) на внешних колебаниях кристаллической решетки в кристалле хлорида аммония в интервале температур близкому к температуре фазового перехода порядок–беспорядок. Проведен анализ температурной зависимости параметров спектральных линий КРС на ТО- и LO-фононах. Показано, что в интервале температур, близких к температуре фазового перехода, сосуществуют одновременно упорядоченная и неупорядоченная фазы. Предполагается, что вблизи температуры фазового перехода упорядоченная фаза существует в виде кластеров нанометрового размера. С использованием известной модели локализации фононов была сделана оценка размера кластеров. В области температур фазового перехода размер кластеров составляет единицы нанометров, а температурная зависимость размера кластера близка к линейной. Измерение степени поляризации КРС позволило выделить долю КРС упорядоченной фазы в общей интенсивности КРС, регистрируемой в эксперименте и скорректировать результаты расчета размера кластеров.

Ключевые слова: фазовый переход порядок–беспорядок, комбинационное рассеяние света, хлорид аммония, модель локализации фононов.

DOI: 10.61011/FTT.2024.04.57796.33

1. Введение

Кристаллы хлорида аммония (NH_4Cl) претерпевает фазовый переход порядок–беспорядок при температуре 242 К (T_0). Выше T_0 реализуется ориентационно-неупорядоченная фаза в кристаллической решетке типа CsCl. Неупорядоченность решетки связана с тем, что в узлах решетки, тетраэдрические (ассиметричные) ионы аммония случайно распределяются между двумя энергетически эквивалентными ориентациями в пространстве. Ниже температуры T_0 одно направление расположения иона аммония становится энергетически выгоднее и все ионы аммония принимают упорядоченную ориентацию. Из-за асимметрии иона аммония точечная группа симметрии кристаллической решетки в упорядоченной фазе не содержит преобразование инверсии и понижается до T_d [1,2].

Спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС) является действенным методом исследования микроскопической структуры вещества. Измерение температурных зависимостей интенсивности, положения и ширины спектральных линий КРС позволяет исследовать фонон-фононное и электрон-фононное взаимодействия в кристалле [3–5], идентифицировать наличие фазового перехода и определить его важнейшие параметры. Колебательное представление решетки NH_4Cl в упорядоченной фазе имеет следующий вид [2]:

$$T_k = (F_1 + F_2) + (A_1 + E + F_2 + F_2).$$

Здесь выражение в первой скобке описывает внешние колебания кристаллической решетки. Тип симметрии F_1 соответствует неактивному в спектре КРС либрационному колебанию группы аммония $(\text{NH}_4)^+$, дипольно-активный тип F_2 — трансляционное колебание группы аммония относительно атомов хлора. В спектрах КРС F_2 наблюдается в виде спектральных линий рассеяния света на поперечных (ТО) и продольных (ЛО) оптических фононах. Выражение во второй скобке описывает внутренние колебания группы аммония. Колебания типов A_1 и E так же, как и F_2 , активны в спектре КРС [2,6].

Измерение температурной зависимости интенсивности КРС в образцах NH_4Cl [7,8] показывает, что в области фазового перехода при нагревании кристалла интенсивность КРС уменьшается монотонным образом. Измерения интенсивности рассеяния нейтронов также показывают, что в области фазового перехода при нагревании кристалла, число ионов аммония с упорядоченной ориентацией уменьшается. Рассеяние нейтронов происходит в индивидуальных актах рассеяния на ядрах атомов водорода иона аммония и позволяет определить относительное количество ионов аммония с упорядоченной ориентацией (параметр порядка) [9]. В отличие от рассеяния нейтронов, КРС на внешних колебаниях кристаллической решетки, это рассеяние на коллективных возбуждениях объема упорядоченной фазы кристалла. Уменьшение интенсивности КРС при

приближении к T_0 может свидетельствовать как об изменении колебательных свойств упорядоченной фазы, так и об уменьшении объема упорядоченной фазы.

Связь колебательных свойств упорядоченной фазы кристалла NH_4Cl с параметром порядка исследована в [8,10,11]. Изменение динамических свойств кристаллической решетки в зависимости от параметра порядка приводит к изменению частоты колебаний, вероятности распада фононов, и приводит к изменению величины производной поляризуемости кристалла по нормальной координате, что объясняет изменение интенсивности КРС.

С другой стороны, существует экспериментальное подтверждение о совместном существовании упорядоченной и неупорядоченной фазы NH_4Cl вблизи температуры фазового перехода [12]. Измерения электрооптического эффекта и численные расчеты в NH_4Cl [12–14] показали, что фазовый переход в упорядоченную фазу при охлаждении приводит к образованию доменной структуры. Обратный переход может происходить в каждом домене независимо, что приводит к наличию области сосуществования двух фаз вблизи T_0 . Следовательно, вблизи T_0 параметр порядка показывает усредненное по двум фазам относительное число ориентированных ионов и не указывает на то, распределены они равномерно в объеме кристалла или сгруппированы в кластеры.

Если уменьшение интенсивности КРС при приближении к T_0 может быть связано с уменьшением объема упорядоченной фазы, то можно предположить, что вблизи T_0 объем упорядоченной фазы существует в виде отдельных кластеров упорядоченной фазы в окружающей их среде неупорядоченной фазы. Тот факт, что регистрируемый спектр КРС подобен спектру КРС упорядоченной фазы, позволяет предположить, что кластеры имеют некоторый минимальный объем, в котором сохраняются правила отбора рассеяния света, и спектр коллективных возбуждений (фононов) кластера близок к спектру фононов в крупном кристалле.

Известно, что спектры КРС в кластерах нанометрового размера имеют отличия от спектров КРС в крупных кристаллах, в эксперименте наблюдается сдвиг частоты максимума спектральной линии в сторону меньших частот и увеличение ее ширины. Модель локализации фононов (ЛФ) в нанокристаллах [15,16] устанавливает связь между размером нанокристаллического кластера и сдвигом частоты максимума спектральной линии КРС. Модель ЛФ и ее улучшенные варианты для частных случаев [17,18] в настоящее время имеет широкое применение для оценки размеров нанокристаллов в многих материалах [19]. В частности, таким методом были проведены оценки размеров нанокристаллов кремния в матрице аморфного кремния при различных температурах отжига [18,20,21]. Температура отжига в данном случае характеризовала параметр, влияющий на пространственное упорядочение атома в решетке и образования кристаллического кластера.

В случае кристалла NH_4Cl температура тоже является параметром, влияющим на ориентационную упорядоченность иона аммония в решетке и образование кластера упорядоченной фазы. Аналогично позиционному упорядочению, можно предположить возможность механизма ориентационного упорядочения в кластеры. При уменьшении температуры, число образованных кластеров может увеличиваться и полностью заполнить весь объем, может происходить увеличение некоторого среднего размера кластера или оба процесса могут проходить одновременно.

Целью настоящей работы является исследование свойств кластеров упорядоченной фазы NH_4Cl методом спектроскопии КРС, оценка размеров кластеров с применением модели локализации фононов.

2. Эксперимент. Методика измерений

Измерение спектров КРС проводилось на модернизированном спектрометре ДФС-52 с ФЭУ Н6240-01. Для возбуждения КРС использовался Ar^+ ион лазер LaserPhysics 150t с длиной волны 488 nm и мощностью 18 mW.

Исследуемый образец кристалл хлорида аммония размером $5 \times 2 \times 5$ mm, полировался и ориентировался по кристаллографическим направлениям $x \parallel [100]$, $y \parallel [010]$, $z \parallel [001]$ упорядоченной фазы. Лазерный луч направлялся по оси y , рассеянное излучение собиралось в направлении x . В такой конфигурации решеточное колебание F_2 разрешено правилами отбора в спектре КРС. Измерение ТО- и ЛО-компонент спектра проводились без поляризатора-анализатора в конфигурации $y(z, y+z)x$, ширина входной щели спектрометра составляла 0.4 mm. При измерении только ТО-компоненты ширина входной щели спектрометра составляла 0.2 mm. Для измерения поляризованных компонент интенсивности КРС на ТО-фононах рассеянное излучение пропускалось через поляризатор-анализатор и регистрировалось конфигурациях $y(zy)x$ и $y(zz)x$, ширина входной щели спектрометра составляла 0.2 mm.

Зарегистрированные спектры анализировались с помощью программы Origin 8 для определения параметров спектральных линий. Каждая спектральная линия аппроксимировалась контуром Гаусса, для контура определялись положение максимума ν_m и ширина Γ . Интенсивность спектральной линии определялась как площадь под спектральным контуром.

Образец помещался в откачиваемый криостат, охлаждаемый жидким азотом. Температура измерялась и поддерживалась системой с регулятором ТРМ –01 и хромель–алюмель термопарой. Измерения спектров КРС проведено в диапазоне температур от -70 до -20°C . Образец охлаждался до температуры -70°C и затем плавно нагревался, в области фазового перехода шаг нагрева 1°C .

3. Результаты измерений и расчетов

3.1. Интенсивность спектральных линий и коэффициент Фауста–Генри

На рис. 1 представлены спектры КРС образца для трех значений температуры. Интенсивность КРС на LO-фононах примерно в 40 раз ниже, чем на TO-фононах, на вставке в области 270 cm^{-1} приведен увеличенный фрагмент спектров (правая шкала). Спектры при увеличении температуры и при приближении к температуре фазового перехода изменялись, интенсивность спектральных линий уменьшалась, максимум смещался в сторону низких частот, ширина линии увеличивалась. Результаты измерений хорошо согласуются с литературными данными [7,8]. Спектр КРС при $T \ll T_0$ (-60°C , верхняя кривая) соответствует упорядоченной фазе. Спектр КРС при $T \gg T_0$ (-24°C , нижняя кривая) соответствует неупорядоченной фазе. Вид спектра вблизи температуры фазового перехода (-34°C , средняя кривая) согласуется с предположением о сосуществовании двух фаз одновременно. Температурная зависимость интенсивности КРС на TO- и LO-фононах приведена на рис. 2.

Для измеряемой в эксперименте стоксовой компоненты интенсивность КРС равна [6]:

$$I = \frac{\omega_s^4 V I_0}{(4\pi)^2 c^4} |\mathbf{e}_s \mathbf{R} \mathbf{e}_i|^2 (n+1) \frac{\hbar}{2\Omega}, \quad (1)$$

где ω_s — частота рассеянного света; I_0 — интенсивность возбуждающего излучения; Ω — частота оптического фонона; $n = 1/(\exp(\frac{\hbar\Omega}{kT}) - 1)$; V — объем фазы; \mathbf{e}_i и \mathbf{e}_s — единичные векторы поляризации возбуждающего и рассеянного света; \mathbf{R} — тензор КРС. Для колебания F_2 симметрии T_d тензор \mathbf{R} имеет единственную независимую компоненту d , величина которой определяется

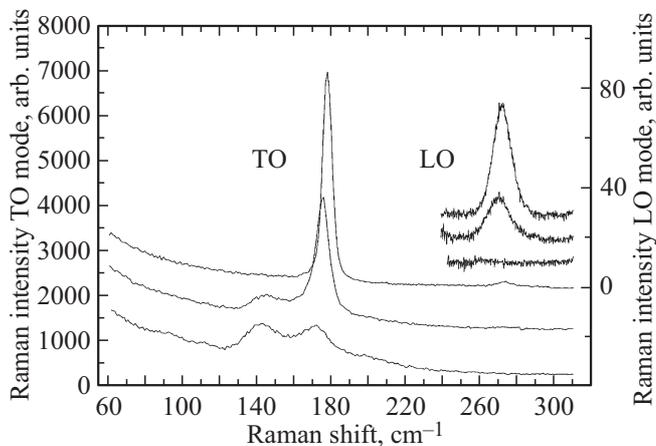


Рис. 1. Спектры КРС образца NH_4Cl , конфигурация $y(z, z+y)x$, температура $-60, -34, -24^\circ\text{C}$ (сверху вниз). На вставке увеличенный фрагмент спектра в области LO-фонона (правая шкала).

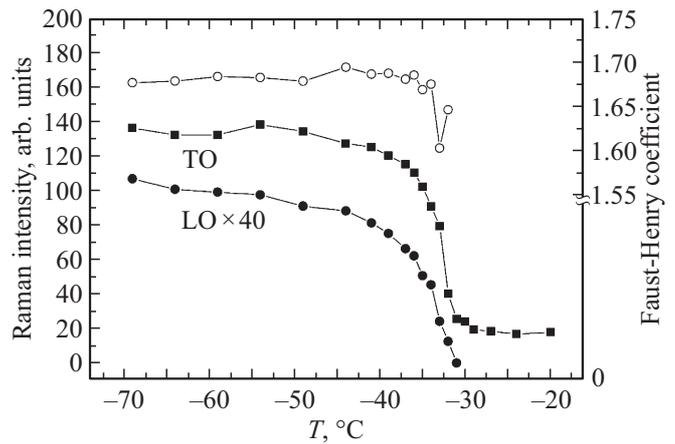


Рис. 2. Температурная зависимость интенсивности КРС на TO- и LO-фононах. Температурная зависимость коэффициента Фауста–Генри (правая ось).

производной поляризуемости кристалла по нормальной координате [6]:

$$R(x) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & d \\ 0 & d & 0 \end{pmatrix}, \quad R(y) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & d \\ 0 & 0 & 0 \\ d & 0 & 0 \end{pmatrix},$$

$$R(z) = \begin{pmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Теоретическое рассмотрение КРС в кристалле, не обладающем центром инверсии (упорядоченная фаза NH_4Cl), показывает, что интенсивность КРС на фононах кристаллической решетки определяется как деформационным потенциалом, так и электрооптическим взаимодействием. Отношение механической силы связи (деформационный потенциал) к электрической при электрон-фононном взаимодействии при рассеянии света выражают безразмерным коэффициентом Фауста–Генри. Учитывая, что электрооптический эффект влияет на рассеяние света только на LO-фононах, отношение компонентов тензора КРС для LO- и TO-рассеяния имеет вид [6]:

$$\frac{d_{\text{LO}}}{d_{\text{TO}}} = \left(1 - \frac{\Omega_{\text{LO}}^2 - \Omega_{\text{TO}}^2}{C\Omega_{\text{TO}}^2} \right), \quad (2)$$

C — коэффициент Фауста–Генри, $\Omega_{\text{LO}}, \Omega_{\text{TO}}$ — частоты оптических фононов. Для выбранной схемы рассеяния на 90° с определенными направлениями векторов поляризации \mathbf{e}_i и \mathbf{e}_s , в конфигурации $y(z, y+z)x$ из (1) и используя тензор \mathbf{R} можно получить для рассеяния на LO- и TO-фононах

$$\frac{I_{\text{LO}}}{I_{\text{TO}}} = \left(\frac{\omega_s^{\text{LO}}}{\omega_s^{\text{TO}}} \right)^4 \left(\frac{d_{\text{LO}}}{d_{\text{TO}}} \right)^2 \frac{(n_{\text{LO}} + 1)}{(n_{\text{TO}} + 1)} \frac{\Omega_{\text{TO}}}{\Omega_{\text{LO}}}. \quad (3)$$

Подставляя (2) в (3) и выражая C в явном виде, получим формулу для расчета коэффициента Фауста–Генри по измеренным в эксперименте интенсивностям I_{LO} и I_{TO} . Результаты расчета в исследуемом диапазоне температур представлены на рис. 2, правая шкала.

Полученная зависимость $C(T)$ показывает, что в области фазового перехода, когда в объеме образца сосуществуют обе фазы и упорядоченная фаза сосредоточена в кластерах, значение C остается таким же, как и в случае, когда весь объем образца содержит только одну упорядоченную фазу. Существенное отличие показали только две ближайшие к температуре T_0 точки ($T = -32$ и -33°C).

Исходя из предположения, что в области фазового перехода упорядоченная фаза сосредотачивается в кластерах, на основании постоянства коэффициента C , можно сделать вывод, что эти кластеры сохраняют колебательные свойства крупного кристалла, и совершенство кристаллической решетки в кластерах упорядоченной фазы остается таким же, как и в кристалле упорядоченной фазы при температуре вдали от температуры фазового перехода. Для упорядоченной фазы NH_4Cl , вкрапленный ориентационно-разупорядоченный ион (или группа ионов) аммония будет выступать дефектом (дефектами) для решеточных колебаний. Если дефектность решетки не увеличивается, а интенсивность КРС упорядоченной фазы уменьшается, то это является основанием предположить, что основной вклад в уменьшение интенсивности КРС (при нагревании) дает именно уменьшение объема упорядоченной фазы. (фактор $(n + 1)$ в исследуемой области температур меняется менее, чем на 2%).

Строго говоря, обнаруженное постоянство коэффициента Фауста–Генри свидетельствует только о том, что остается постоянным соотношение механического и электронного вклада в электрон-фононное взаимодействие, но не сами величины параметров этого взаимодействия. Тем не менее, опыт показывает, что при изменении дефектности кристаллической решетки значение коэффициента Фауста–Генри изменяется. Влияние электрооптического эффекта на отношение интенсивностей LO- и TO-рассеяния в уравнении (2) определено без учета ангармонического взаимодействия, а теоретический квантово-механический расчет значения C часто оказываются значительно отличающимися от измеренных значений в эксперименте [6]. На практике, измерение коэффициента Фауста–Генри может быть применено для оценки совершенства структуры кристалла. В частности, такая связь обсуждается для кристаллов GaAs [22]. В [3], в эксперименте, исследовано влияние затухания фононов на величину коэффициента Фауста–Генри в кристаллах GaP. В [23], в эксперименте показана связь между дефектностью кристалла InP и величиной TO- и LO-расщепления в спектре, отношением интенсивностей I_{LO}/I_{TO} и значением коэффициента Фауста–Генри. Дефектность в кристалле InP создавалась имплантацией тяжелыми ионами с высокой энергией.

3.2. Сдвиг частоты спектральной линии и оценка размера кластеров

На рис. 3 представлены зависимости частоты максимума LO и TO спектральных линий от температуры. Вдали от фазового перехода температурная зависимость коррелирует с тепловым расширением кристалла и может быть аппроксимирована линейной функцией. Вблизи фазового перехода частота TO спектральной линии монотонно отклоняется от линейной функции, при достижении температуры фазового перехода, частота вновь меняется по закону близкому к линейному.

Предположим, что уменьшающийся объем упорядоченной фазы при приближении к температуре T_0 сосредотачивается в отдельных кластерах. Тогда дополнительное существенное уменьшение частоты максимума спектральной линии при приближении к температуре T_0 может быть связано с уменьшением размера кластера. Согласно модели ЛФ спектр КРС кластера размера L и дисперсией оптических фононов $\Omega(q)$ представляют в виде [18]:

$$I(\nu) = \int_0^1 \frac{\exp[-\frac{q^2 L^2}{8}] q^2 dq}{(\nu - \Omega(q))^2 + (\frac{\Gamma}{2})^2}. \quad (4)$$

Интегрирование производится по модельной, сферической зоне Бриллюэна. Экспериментом и расчетами [24] спектр фононов в хлориде аммония исследован. Установлено, что в кристаллографическом направлении [100] величина дисперсии TO-фонона от точки Γ до точки X составляет 38.6 cm^{-1} , а в направлении [111] до точки R дисперсия TO-фонона отсутствует. Для усреднения необходимо учитывать, что кубическом кристалле имеется 6 направлений типа [100] и 8 типа [111]. Результирующая зависимость для $T = -50^\circ\text{C}$ может быть представлена в виде

$$\Omega(q) = \frac{8}{14} 176.4 + \frac{6}{14} (157.1 + 19.3 \cos(\pi q)). \quad (5)$$

По формуле (4) был произведен расчет модельного спектра КРС для размеров кластера L в диапазоне от 3 до 40 nm. Для каждого спектра была определена частота максимума интенсивности и ее сдвиг $\Delta\nu$ относительно частоты в крупном кристалле. В результате расчета была определена зависимость $\Delta\nu(L)$. В расчетах использовано значение постоянной решетки $a = 0.39 \text{ nm}$ [25].

В эксперименте, сдвиг частоты максимума TO-фонона $\Delta\nu$, определялся как разница между линейной функцией и частотой максимума линии КРС (рис. 3). Для каждого значения $\Delta\nu$, на основании зависимости $\Delta\nu(L)$ были рассчитаны размеры модельного кластера упорядоченной фазы L . Результаты расчета представлены на рис. 3. Полученная зависимость $L(T)$ близка к линейной при $T < T_0$. При температурах ниже -40°C , размер кластера превышает 100 постоянных решетки, спектр КРС кластеров такого размера не отличим от спектра КРС крупного кристалла.

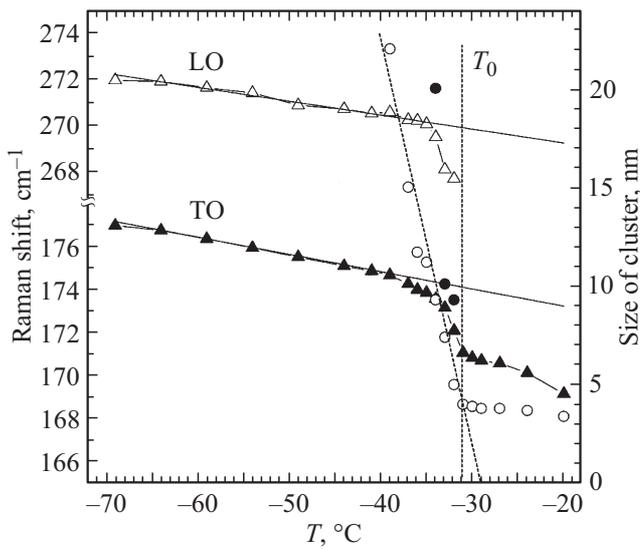


Рис. 3. Зависимости частоты максимума LO и TO спектральных линий от температуры. Сплошной линией показана линейная аппроксимация температурной зависимости. Расчет размера кластера упорядоченной фазы по данным TO (полые кружки) и LO (сплошные кружки) КРС (правая ось). Вертикальной пунктирной линией показана температура фазового перехода T_0 . Наклонная пунктирная линия — линейная аппроксимация температурной зависимости размера кластера (правая ось).

Расчет размера кластера на основании сдвига частоты максимума спектральной линии LO-фонона также приведен на рис. 3. Частота максимума спектральной линии LO-фонона меньше отклоняется от линейной аппроксимации (только 3 точки отклонились). Согласно данным [24] в кристаллографическом направлении [100] величина дисперсии LO-фонона от точки Г до точки X составляет 36.8 cm^{-1} , а в направлении [111] до точки R составляет 84.2 cm^{-1} . Создавая аналогично (5) усредненную зависимость $\Omega(q)$ для LO-фононов и вычисляя интеграл (4) для этой зависимости получим оценку размера кластера. Полученные значения отличаются от расчетов, основанных на данных спектральной линии TO-рассеяния. Основная ошибка, по-видимому, связана со сложностью определения линии аппроксимации для расчета сдвига частоты максимума $\Delta\nu$ LO-фонона.

3.3. Ширина спектральной линии. Ангармонизм и локализация фонона

На рис. 4 представлены результаты измерения ширины спектральных линий КРС в исследуемом диапазоне температур. Увеличение ширины спектральной линии КРС с ростом температуры может быть связана с увеличением ангармонизма колебаний кристаллической решетки.

Теоретические исследования [26] показывают, что увеличение ширины спектральной линии рассеяния света

на оптическом фононе с частотой Ω за счет ангармонизма может быть описано увеличением вероятности его распада на 2 фонона с частотами $\Omega/2$ по формуле

$$\Gamma(T) = A(1 + 2n_2), \tag{6}$$

где A — коэффициент,

$$n_2 = 1 / \left(\exp\left(\frac{\hbar\Omega}{2kT}\right) - 1 \right).$$

Расчет по формуле (6) представлен на рис. 4 в виде сплошных линий. В расчетах использовались значения $\Omega_{\text{TO}} = 176 \text{ cm}^{-1}$; $\Omega_{\text{LO}} = 271 \text{ cm}^{-1}$, коэффициенты A подбирались подгонкой $A_{\text{TO}} = 2.77 \text{ cm}^{-1}$; $A_{\text{LO}} = 5.2 \text{ cm}^{-1}$. Наклон расчетной зависимости хорошо согласуется с наклоном зависимости, полученной в эксперименте, что свидетельствует о приемлемости предложенного механизма для описания ангармонизма в упорядоченной фазе кристалла. Вблизи фазового перехода, наблюдается значительное отклонение зависимости от расчетной.

Для КРС на TO-фононе определим величину отклонения $\Delta\Gamma$ экспериментального значения от расчетного и сопоставим ей величину сдвига частоты максимума $\Delta\nu$, для каждой температуры. Результат представлен на рис. 5. Данные показывают, что величины находятся в прямой пропорциональности. Такая связь может быть объяснена и описана моделью ЛФ. На рис. 5 сплошной линией представлена расчетная зависимость увеличения ширины $\Delta\Gamma$ модельного спектра (4) от величины сдвига частоты максимума $\Delta\nu$ для кластеров размерами 4–24 nm.

В области сдвигов частоты до 1.2 cm^{-1} (размеры кластеров от 24 до 7 nm) расчетная зависимость хорошо согласуется с экспериментом. Экспериментальные точки для больших сдвигов хуже согласуются с расчетом.

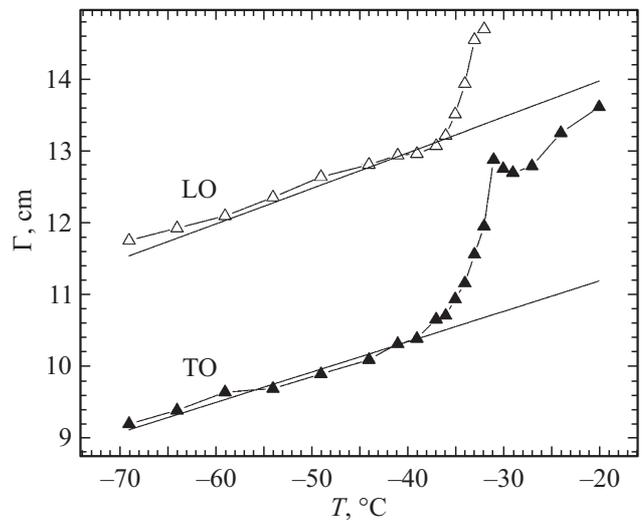


Рис. 4. Зависимости ширины спектральной линий КРС на LO- и TO-фононах. Сплошной линией показан расчет по формуле (6).

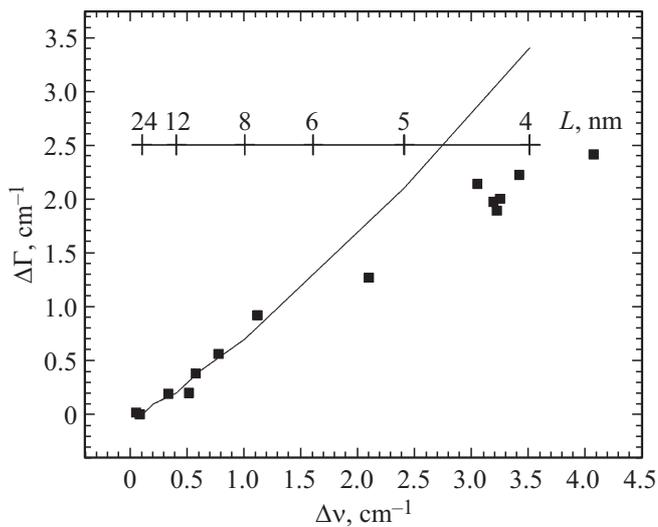


Рис. 5. Связь сдвига частоты максимума и увеличение ширины спектральной линии КРС на ТО-фоне. Расчетная зависимость увеличения ширины модельного спектра (4) от величины сдвига частоты максимума для кластеров размерами 4–24 nm (сплошная линия).

Этим точкам соответствуют кластеры размером менее 5 nm. Согласно рис. 3 этим точкам соответствует область температур равная и выше температуры фазового перехода. Для сравнения, в кремнии, экспериментальные значения сдвига максимума и увеличения ширины спектральной линии хорошо согласуются для нанокристаллов размером 2–8 nm [27] и 2–15 nm [28].

3.4. Степень поляризации КРС и интенсивность КРС упорядоченной фазы вблизи температуры фазового перехода

Рассмотрим рассеяние на 90° в конфигурациях $y(z,y)x$ и $y(z,z)x$, которые отличаются поворотом поляризатора-анализатора при регистрации рассеянного излучения. Правила отбора для выбранных в эксперименте конфигураций рассеяния могут быть определены вычислением свертки тензора \mathbf{R} и единичными векторами поляризации \mathbf{e}_i и \mathbf{e}_s выбранной конфигурации (1). Расчет показывает, что конфигурация $y(z,y)x$ для ТО- и ЛО-колебания является разрешенной, а $y(z,z)x$ запрещенной.

На рис. 6 приведены спектры КРС образца в области ТО-рассеяния при $T = -40$ и -20°C в двух конфигурациях. В запрещенной конфигурации спектр показывает не нулевое значение интенсивности. Такое нарушение правил отбора в NH_4Cl было ранее описано [29] и, по видимому, связана с сильно выраженными нелинейными свойствами кристалла [2], его доменной структурой и погрешностью ориентирования кристалла по кристаллографическим направлениям.

Для двух представленных температур спектры существенно разные по интенсивности, и излучение КРС

существенно отличаются по степени поляризации. Рассчитаем степень поляризации по формуле

$$\eta = \frac{I_{zy} - I_{zz}}{I_{zy} + I_{zz}}.$$

при $T = -20^\circ\text{C}$. Значение $\eta = 0.52$, при $T = -40^\circ\text{C}$ значение $\eta = 0.37$.

В эксперименте были проведены измерения спектров КРС в 2 конфигурациях в диапазоне от -70 до -20°C и рассчитана температурная зависимость $\eta(T)$. График зависимости представлен на рис. 7 (правая ось). Для сравнения на графике представлена температурная зависимость интенсивности разрешенной компоненты I_{zy} (левая ось). Из измерений следует, что степень поляризации регистрируемого излучения упорядоченной фазы ($T < T_0$) и неупорядоченной фазы ($T > T_0$) заметно различаются и постоянны. В области фазового перехода наблюдается монотонное изменение $\eta(T)$. Интенсивность КРС фаз значительно отличаются (примерно в 8 раз), поэтому присутствие неупорядоченной фазы в области ($T < T_0$) не сказывается на значении в этой области. Даже незначительное присутствие упорядоченной фазы в области ($T > T_0$) приводит к отличию величины от значения, характерного для неупорядоченной фазы. Это наблюдается в узкой области температур примерно 4°C вблизи T_0 .

Представим интенсивность суммарного излучения и поляризацию суммарного излучения двух фаз в виде

$$I = I_1 + I_2; \quad \eta = \eta_1 \frac{I_1}{I} + \eta_2 \frac{I_2}{I},$$

где символы 1 и 2 относятся к упорядоченной и неупорядоченной фазам. Разрешая систему уравнений относи-

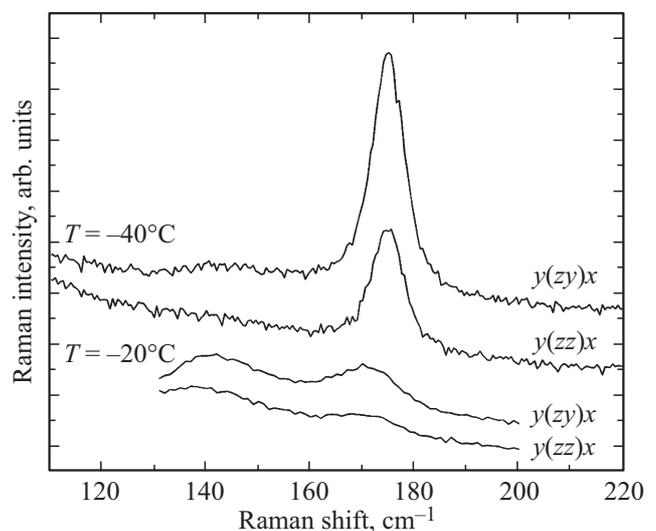


Рис. 6. Спектр КРС в области ТО-рассеяния для конфигураций $y(z,y)x$ и $y(z,z)x$ при $T = -40$ и -20°C .

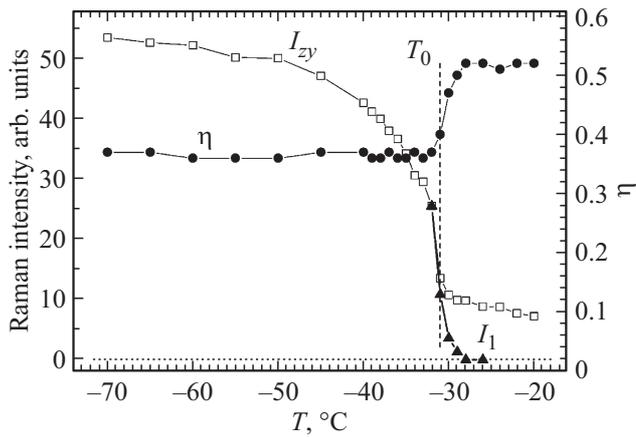


Рис. 7. Температурная зависимость степени поляризации КРС (правая ось). Температурная зависимость интенсивности компоненты I_{zy} (левая ось). Вертикальной штриховой линией показана температура фазового перехода T_0 . Расчетная зависимость интенсивности КРС упорядоченной фазы I_1 (уравнение (10)).

тельно интенсивности упорядоченной фазы, получим

$$I_1 = I \frac{\eta_2 - \eta}{\eta_2 - \eta_1}. \tag{10}$$

Расчет значения I_1 представлен на рис. 7. В области температур ниже T_0 величина η остается постоянной и равна η_1 , зависимость $I_1(T)$ совпадает с $I(T)$, в области температур выше T_0 значение I_1 резко уменьшается до нуля.

4. Анализ результатов измерений и расчета

В решетке типа CsCl (разупорядоченная фаза) КРС первого порядка запрещено правилами отбора. В упорядоченной фазе, кубической решетке с симметрией T_d , КРС разрешено для фононов LO и TO в точке Г зоны Бриллюэна. Проведенный теоретико-групповой анализ [30] показывает, что при температуре выше T_0 наблюдаемое КРС в области частот 176 cm^{-1} происходит на фононах в точках R и M зоны Бриллюэна (локальных максимумах плотности состояний). В регулярных решетках, законы сохранения запрещают проявлению в спектрах КРС первого порядка рассеяния на фононах в других точках зоны Бриллюэна кроме точки Г. Нарушение регулярности решетки за счет ориентационной неупорядоченности иона аммония при T больше T_0 приводит к тому, что это рассеяние в спектре наблюдается [1]. Применительно к результатам измерения поляризации мы и наблюдаем две разные степени поляризации КРС у двух фаз связанные с тем, что это два разных колебания с близкими частотами.

Расчеты размера кластера по формуле (4) основаны на изменении частоты фонона в окрестности точки Г

решетки с симметрией T_d и относятся только к упорядоченной фазе. Как показано на рис. 7 скорректированная интенсивность КРС I_1 упорядоченной фазы выше T_0 резко уменьшается и пропадает. Расчет размера кластера (рис. 3) показывает, что при нагревании образца и при достижении температуры T_0 размер кластера перестает уменьшаться и остается равным 4 nm. Полученный расчет необходимо скорректировать, так как расчет размера кластера для температур выше температуры -28°C не обоснован, так как там отсутствует упорядоченная фаза.

При температуре T_0 и выше вплоть до -28°C интенсивность КРС на фонах неупорядоченной фазы сопоставима и выше интенсивности КРС на фонах упорядоченной фазы вследствие малости объема упорядоченной фазы в этом диапазоне температур. В этой ситуации частоту фонона упорядоченной фазы определить не удастся, значит и невозможен расчет размера кластера. Исходя из линейной зависимости размера кластера от температуры, можно предположить, что размер кластера продолжает уменьшаться при увеличении температуры. Если линейную зависимость размера кластера продлить (рис. 3 наклонная пунктирная линия), то линия пересечет нулевое значение при температуре -29°C , т.е. при минимальной температуре, когда упорядоченная фаза еще существует (рис. 7).

Точки, отклонившиеся от расчетной линии на рис. 5 для $\Delta\nu > 3 \text{ cm}^{-1}$, измерены для температуры T_0 и выше, когда в измеряемом спектре значительную часть излучения составляет излучение от рассеяния на фонах в точках M и R зоны Бриллюэна, и эти измерения необходимо исключить из рассмотрения. Для точек с $\Delta\nu < 2 \text{ cm}^{-1}$ совпадение эксперимента и расчетов полное, что свидетельствует о хорошем согласии модельного спектра (4) с экспериментальным и об адекватности применения модели ЛФ для оценки размера кластеров.

Влияние КРС на фонах в точках M и R зоны Бриллюэна неупорядоченной фазы вблизи температуры T_0 возможно исказило и интенсивность ТО-рассеяния (завышенные значения) для расчета коэффициента Фауста-Генри (две точки сильно отклонены вниз на рис. 2) Согласно (2) завышенные значения ТО-рассеяния приводят к уменьшению коэффициента Фауста-Генри. Следовательно, эти данные не обоснованы для расчетов, оставшиеся результаты расчетов свидетельствуют о неизменной дефектности кристаллической решетки кластеров.

Характерно, что при нагревании кристалла от -70 до -40°C интенсивность ТО- и LO-мод уже заметно уменьшилась (порядка 20%), а изменение частоты фонона остается в рамках линейной аппроксимации теплового расширения (рис. 3). Аналогично частотам фононов, изменение ширины спектральных линий фононов тоже остается в рамках линейной аппроксимации вплоть до -40°C . Линейная аппроксимация в данном случае подтверждает, что уменьшение интенсивности КРС не связана с дополнительным изменениям колебательных свойств упорядоченной фазы. Это хорошо согласуется с предположением, что основной вклад в уменьшение

интенсивности КРС дает именно уменьшение объема упорядоченной фазы. Расчеты по модели ЛФ для ТО-моды (рис. 3) показывают, что при $T = -40^\circ\text{C}$ размер кластера упорядоченной фазы составляет 22 nm. Если предположить, что кластеры изолированы от других кластеров минимальной толщиной неупорядоченной фазы равной 3 постоянных решетки (1,2 nm), то объем упорядоченной фазы составит 85% от объема кристалла, т.е. соответствует уменьшению интенсивности КРС за счет уменьшения объема фазы примерно на 15%. Изменение интенсивности ТО-моды упорядоченной фазы I_1 на рис. 7 (в этом диапазоне температуры I_1 совпадает с I_{zy}) составляет 18% и хорошо согласуется со сделанными оценками.

5. Заключение

Анализ спектров КРС в области фазового перехода порядок–беспорядок в хлориде аммония показал, что существует некоторая область температур, когда в кристалле сосуществуют обе фазы. Сделано предположение, что объем упорядоченной фазы в этой области температур существует в виде отдельных кластеров упорядоченной фазы в окружающей их среде неупорядоченной фазы.

Применяя известную модель локализации фононов в ограниченных кластерах, был произведен расчет размера кластеров. Для температур в области фазового перехода размер кластеров составляет единицы нанометров, а температурная зависимость размера кластера близка к линейной.

На основе анализа температурной зависимости коэффициента Фауста–Генри в области фазового перехода был сделан вывод, что кристаллическая решетка кластеров не показывает увеличение дефектности по сравнению с крупным кристаллом.

Измерение степени поляризации КРС позволило скорректировать температурную зависимость интенсивности КРС упорядоченной фазы вблизи температуры фазового перехода и скорректировать результаты расчета размера кластера.

Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

- [1] T. Geisel, J. Keller. *Phys. Chem. Solids* **39**, 1 (1978).
- [2] В.С. Горелик. В сб.: *Современные проблемы спектроскопии комбинационного рассеяния света*. Наука. М. (1978). 298 с.
- [3] Б.Х. Байрамов, Ю.Э. Китаев В.К. Негодуйко, З.М. Хашхожев. *ФТТ* **16**, 2036 (1974).

- [4] В.Н. Bairamov, V.K. Negoduyko, Z.M. Khashkhozev. *Light Scattering Study of Anharmonicity of Lattice Vibrations in GaP. The Physics of Semiconductors. 12th. Int. Conf. on Physics of Semiconductors / Ed. M.H. Pilkhun. Teubner GD, Stuttgart (1974). P. 445–452.*
- [5] G. Irmer, V.V. Toporov, В.Н. Bairamov, J. Monecke. *Phys. Status Solidi B* **119**, 595 (1983).
- [6] *Рассеяние света в твердых телах / Под ред. М. Кардона, Г. Гюнтеродт. Вып. 2. Мир, М. (1984). 328 с.*
- [7] С.Н. Wang, R.B. Wright. *J. Chem. Phys.* **58**, 1411 (1973).
- [8] H. Yurtseven, T.U. Tuzer. *Spectrochim. Acta A* **71**, 862 (2008).
- [9] J. Topler, D.R. Richter, T. Springer. *J. Chem. Phys.* **69**, 3170 (1978).
- [10] H. Yurtseven, W.F. Sherman. *J. Mol. Struct.* **80**, 217 (1982).
- [11] H. Yurtseven, M.H. Tumkaya. *Spectrochim. Acta A* **62**, 926 (2005).
- [12] J.P. Pique, G. Dolino, M. Vallade. *J. Phys. France* **39**, 1003 (1978).
- [13] J.P. Pique, G. Dolino et M. Vallade. *J. Phys. France* **38**, 1527 (1977).
- [14] B. Winkler, M. Chall, C. Pickard, V. Milman. *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, 2093 (2000).
- [15] H. Richter, Z.P. Wang, L. Ley. *Solid State Commun.* **39**, 626 (1981).
- [16] I.H. Campbell, P.M. Fauchet. *Solid State Commun.* **58**, 739 (1986).
- [17] G. Faraci, S. Gibelisco, P. Russo, A.R. Pennisi, S. La Rosa. *Phys. Rev. B* **73**, 033307 (2006).
- [18] В.А. Володин, В.А. Сачков. *ЖЭТФ* **143**, 100 (2013).
- [19] A.K. Arora, M. Rajalakshmi, T.R. Ravindran, V. Sivasubramanian. *J. Raman Spectrosc.* **38**, 604 (2007).
- [20] Д.В. Шулейко, Ф.В. Кашаев, Ф.В. Потемкин, С.В. Заботнов, А.В. Зотеев, Д.Е. Преснов, И.Н. Пархоменко, И.А. Романов. *Оптика и спектроскопия* **124**, 770 (2018).
- [21] А.В. Иго. *Оптика и спектроскопия* **128**, 1115 (2020).
- [22] J. Biellmann, V. Prevot, C. Schwab. *J. Phys. C* **16**, 1135 (1983).
- [23] P. Hu, J. Zeng, S. Zhang, P. Zhai, L. Xu, W. Ai, K. Maaz, H. Xue, Z. Li, Y. Sun, J. Liu, Y. He. *J. Raman Spectrosc.* **52**, 971 (2021).
- [24] С.Н. Kim, H.A. Rafizadeh, S. Yip. *J. Chem. Phys.* **57**, 2291 (1972).
- [25] V. Anselmo, N. Smith. *J. Phys. Chem.* **63**, 1344 (1959).
- [26] M. Balkanski, R. Fallis, E. Haro. *Phys. Rev. B* **28**, 1928 (1983).
- [27] И.И. Решина, Е.Г. Гук. *ФТП* **27**, 728 (1993).
- [28] P. Mishra, K.P. Jain. *Phys. Rev. B* **62**, 14792 (2000).
- [29] L.R. Fredrickson, J.C. Decius. *J. Chem. Phys.* **66**, 2297 (1977).
- [30] M. Couzi, J.B. Sokoloff, C.H. Perry. *J. Chem. Phys.* **58**, 2965 (1973).

Редактор Ю.Э. Китаев