

07,16

Проявление дисперсии фононных мод кристалла дигидрофосфата калия в спектрах комбинационного рассеяния света в области фазового перехода

© А.В. Иго

Ульяновский государственный университет,
Ульяновск, Россия

E-mail: igoalexander@mail.ru

Поступила в Редакцию 25 октября 2024 г.

В окончательной редакции 2 ноября 2024 г.

Принята к публикации 2 ноября 2024 г.

Измерены спектры комбинационного рассеяния света кристалла дигидрофосфата калия вблизи температуры фазового перехода порядок-беспорядок. В ходе анализа температурные зависимости параметров спектральных линий сопоставлены с известными данными расчета дисперсии оптических фононов, на которых происходит комбинационное рассеяние. В результате проведенного анализа сделано предположение, что в области температуры фазового перехода существует область температур, когда в кристалле сосуществуют обе фазы. Сегнетоэлектрическая фаза при охлаждении ниже температуры фазового перехода возникает в виде кластеров нанометрового размера и при дальнейшем охлаждении образца заполняет все пространство за счет увеличения размера кластеров. Сделанные оценки на основании известной модели локализации фононов показывают, что в диапазоне порядка 10°C от температуры фазового перехода, размер модельного кластера увеличивается от нуля до величины порядка 20 нм.

Ключевые слова: фазовый переход порядок-беспорядок, комбинационное рассеяние света, дигидрофосфат калия, модель локализации фононов.

DOI: 10.61011/FTT.2024.11.59340.280

1. Введение

Кристалл дигидрофосфата калия (KN_2PO_4) претерпевает фазовый переход типа порядок-беспорядок при температуре $T_0 = -150^\circ\text{C}$ [1]. Симметрия кристалла при температуре выше T_0 относится к группе D_{2d} . При температуре ниже T_0 группа симметрии кристалла понижается до C_{2v} , и кристаллическая решетка поляризуется вдоль оси C_2 решетки, эту фазу называют сегнетоэлектрической (СЭ), а высокотемпературную фазу параэлектрической (ПЭ).

Источником возникновения поляризации и понижения симметрии решетки является смещение ионов K^+ и $(\text{PO}_4)^{3-}$ в противоположных направлениях. Смещение становится возможным и энергетически выгодным при температуре ниже T_0 , за счет перераспределения электронной плотности в плоскости, перпендикулярной оси смещения. Исследования показали, что основную роль в этом перераспределении играет пространственное перераспределение (упорядочение) расположения водородных связей между ионами в СЭ фазе, поэтому этот фазовый переход относят к типу порядок-беспорядок.

Такое существенное структурное изменение кристаллической решетки проявляется в эксперименте в спектрах комбинационного рассеяния света (КРС) на оптических фононах. Каждая из фаз обладает фононным спектром, определяемым симметрией кристаллической

решетки. Фононные спектры этих фаз существенно отличаются и теоретически рассчитаны [2,3].

В экспериментах по подробному изучению спектра КРС в области температур вблизи фазового перехода было обнаружено, что некоторые спектральные линии показывают плавное изменение частоты и интенсивности, а некоторые спектральные линии достаточно резко возникают (исчезают) [4–6]. Эта область температур, когда происходит существенная перестройка фононного спектра составляет величину порядка единиц градусов и представляет собой интерес для исследований. Изменение и перестройка фононного спектра кристалла явным образом коррелирует с возникновением и величиной возникающей поляризации вещества. Более того, именно фононные моды являются ключом к пониманию стабильности различных фаз и происхождения фазовых переходов [7].

В том случае, когда в макроскопически существенном объеме некоторая доля водородных связей упорядочена, а некоторая нет, можно предположить, что в этой области температур сосуществуют обе фазы. Ведь надо учитывать, что на микроскопическом уровне каждая из фаз занимает свой объем, в котором в соответствии с его симметрией реализуются свой фононный спектр, т.е. фононы являются колебательными возбуждениями конкретного объема фазы.

Решетка KN_2PO_4 в ПЭ фазе относится к тетрагональной симметрии (D_{2d}) и имеет следующее колебательное

представление [2]:

$$T_p = 4A_1 + 5A_2 + 6B_1 + 7B_2 + 13E.$$

В СЭ фазе группа симметрии решетки понижается до орторомбической (C_{2v}) и имеет следующее колебательное представление:

$$T_F = 11A_1 + 11A_2 + 13B_1 + 13B_2.$$

Теория групп показывает, что при переходе от тетрагональной симметрии к орторомбической дважды вырожденные моды E разделяются на моды симметрий B_1 и B_2 . Нарушение симметрии, вызванное смещением центра протонов, приводит к замене представлений A_1 и B_2 на A_1 , а A_2 и B_1 — на A_2 [2]. В области фазового перехода симметрия и частота фононных ветвей меняется, а в спектрах КРС наблюдается плавное изменение частоты и интенсивности спектральной линии КРС на этих фононах. Плавное изменение величины поляризации, интенсивности и частоты спектральной линии может быть связано с плавным изменением объема СЭ фазы.

В соответствии с принятым делением, фононные моды можно разделить на внешние, решеточные (трансляционные и либрационные) моды и внутренние колебательные моды сложного иона. Предметом исследования в данной работе являются решеточные моды, частоты их лежат в области менее 250 cm^{-1} [2].

Сопоставление расчетных данных дисперсии фононных ветвей [2] и известных экспериментальных результатов [4–6] показывает, что моды, обладающие значительной дисперсией, демонстрируют значительное изменение частоты в спектрах КРС, а моды обладающие малой дисперсией, показывают малое изменение частоты в спектрах КРС в области температур вблизи фазового перехода. В спектрах КРС частоты, отличные от частоты фонона в точке Г, могут проявляться за счет дисперсии фононной ветви, если при охлаждении кристалла СЭ фаза зарождается в ПЭ фазе в виде нанокристаллических кластеров. Такой механизм упорядочения (фазового перехода) был рассмотрен ранее для хлорида аммония [8]. Как известно [9], в наноразмерных кластерах правила отбора для комбинационного рассеяния света ослабляются и разрешено рассеяние не только в точке Г, но и в некоторой ее окрестности. Если дисперсия фононной моды значительна, то в спектре КРС образца, состоящего из нанокристаллических кластеров, проявляется сдвиг частоты максимума спектральной линии. Количественная связь размера кластера и сдвиг частоты описывается известной моделью локализации фононов (ЛФ) [10,11].

Целью настоящего исследования является экспериментальное изучение спектров КРС кристаллов KN_2PO_4 в области температур близких к температуре фазового перехода и сопоставление этих данных с результатами расчета дисперсии фононных мод для стабильной СЭ фазы. Используя модель ЛФ оценить размеры кластеров СЭ фазы, используя для оценок расчетные данные

величины дисперсии фононных ветвей и наблюдаемые в эксперименте величины сдвига частоты КРС.

2. Эксперимент. Методика измерений

Измерение спектров КРС проводилось на модернизированном спектрометре ДФС-52 с ФЭУ Н6240-01. Ширина входной щели спектрометра составляла 0.2 mm . Для возбуждения КРС использовался лазер с длиной волны 532 nm и мощностью 20 mW . Рассеянное излучение пропускать через поляризатор-анализатор и регистрировалось под углом 90° в конфигурациях $y(x y)x$ и $y(x z)x$.

Исследуемый образец размером $4 \times 2 \times 4 \text{ mm}$ был вырезан из кристалла дигидрофосфата калия. Кристалл выращивался из пересыщенного водного раствора KN_2PO_4 . Образец полировался и ориентировался по граням исходного кристалла тетраэдрической формы, ось высшей симметрии была направлена по оси z лабораторной системы координат. Образец помещался в откачиваемый криостат, охлаждаемый жидким азотом. Температура измерялась и поддерживалась системой с регулятором ТРМ –01 и хромель–алюмель термопарой. Измерения спектров КРС было проведено в диапазоне температур от -170 до -146°C . Образец охлаждался до температуры -170°C и затем плавно нагревался с шагом нагрева 2°C .

3. Результаты измерений и расчетов

На рис. 1 представлены спектры КРС, измеренные в конфигурации $x(xz)y$. Согласно виду тензора КР для D_{2d} группы симметрии [12,13] (ПЭ фаза) в этой конфигурации в спектрах могут проявляться двукратно вырожденные колебания симметрии E . На рис. 1

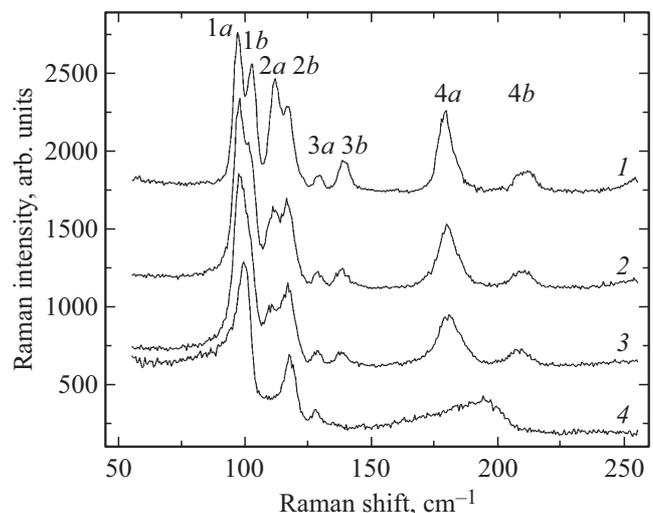


Рис. 1. Спектры КРС образца в конфигурации $x(xz)y$ при $T = -164^\circ\text{C}$ (1), -154°C (2), -152°C (3), -150°C (4).

Таблица 1. Частоты компонент

Номер на рис. 1	ПЭ фаза, $x(xz)y$, фонон $E (D_{2d})$		СЭ фаза, $x(xz)y$, фонон $B_1 (C_{2v})$		
	Расчет [2], cm^{-1}	Эксперим., cm^{-1}	Эксперим., cm^{-1}	Расчет [2], cm^{-1}	Расчет [2] дисперсии, cm^{-1}
1	71	100	97 102	104 106	< 0.5
2	131	117	112 117	138	< 0.5
3	133	128	129 138	145 157	< 0.5
4	205	195	178 211	189 213	< 0.5

этим колебаниям решетки соответствуют спектральные линии 1–4 спектра при $T = -150^\circ C$ (спектр 4). При уменьшении температуры образца, ниже температуры фазового перехода симметрия решетки понижается до C_{2v} , и согласно виду тензора КР для этой группы [12], в конфигурации $x(xz)y$ могут проявляться только фононы симметрии B_1 . На рис. 1 (спектры 1–3) соответствуют этой ситуации. Вырожденные спектральные линии 1–4 расщепляются на a и b компоненты.

Частоты компонент приведены в табл. 1. Для СЭ фазы частоты приведены для температуры $-170^\circ C$. Для ПЭ фазы для температуры $-150^\circ C$. Расчетные значения частот приведены в соответствии с работой [2]. Полученные в эксперименте значения хорошо согласуются с известными значениями [4–6].

При изменении температуры в СЭ фазе спектр образца изменялся, что видно на рис. 1 (спектры 1–3). Изменялись интенсивности компонент a и b для спектральных линий 1, 2, 3, в то же время частоты всех компонент спектральных линий не изменялись и находились в пределах погрешности измерения $0.5 cm^{-1}$ во всем интервале температур. Спектральная линия 4 не проявляет температурную зависимость интенсивности компонент в исследуемом интервале температур.

Зависимости относительной интенсивности компонент S для спектральных линий приведены на рис. 2. Для температур вдали от T_0 для СЭ фазы относительная интенсивность расщепленных компонент остается постоянной величиной. Начиная с температуры $-158^\circ C$, при приближении к T_0 величина S уменьшается до нуля, что соответствует ситуации, когда в образце отсутствует фаза, компоненты которой расщеплены, т.е. СЭ фаза. В промежуточной области температур, можно предположить, что сосуществуют обе фазы, и по величине S можно оценить относительный объем этих фаз. Например, для спектральной линии 3 при температуре $-154^\circ C$ соотношение изменилось от 2.2 до 1.3, тогда составляя пропорцию, получим объемную долю СЭ фазы 0.6. Для спектральных линий 2 и 1 аналогичный расчет дает близкие значения.

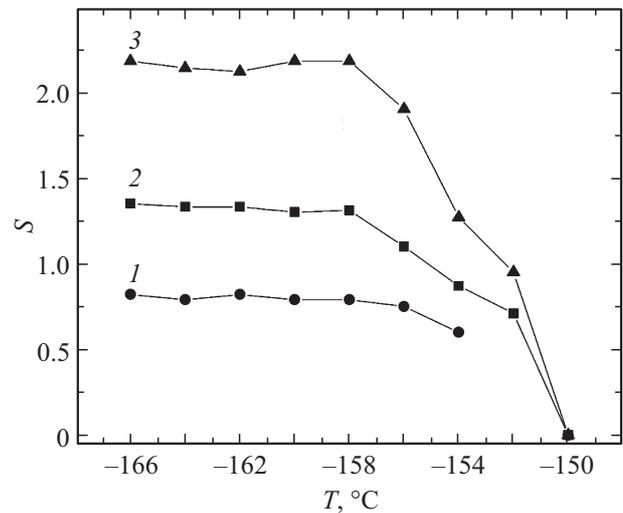


Рис. 2. Зависимость относительной интенсивности компонент спектральных линий S от температуры.

На рис. 3 представлены спектры КРС, измеренные в конфигурации $x(xy)y$. Согласно виду тензора КР для D_{2d} группы симметрии [12] (ПЭ фаза) в этой конфигурации в спектрах разрешены колебания симметрии B_2 . На рис. 3 этому колебанию решетки соответствует спектральная линия 2 при $T = -150^\circ C$ (спектр 4). При уменьшении температуры образца, ниже температуры фазового перехода симметрия решетки понижается до C_{2v} , и согласно виду тензора КР для этой группы [12], в конфигурации $x(xy)y$ могут проявляться только фононы симметрии A_2 . На рис. 3 спектры 1–3 соответствуют этой ситуации, спектральные линии 1 и 2 соответствуют фононам симметрии A_2 . Полученные в эксперименте значения хорошо согласуются с известными значениями, измеренными в этой конфигурации [4–6]. Сопоставление эксперимента с расчетными значениями частот и величинами дисперсии приведены в табл. 2. Спектральные линии 1 и 2 показывают значительную зависимость

Таблица 2. Частоты компонент

Номер на рис. 1	ПЭ фаза, $x(xy)y$, фонон $B_2 (D_{2d})$		СЭ фаза, $x(xy)y$, фонон $A_2 (C_{2v})$		
	Расчет [2], cm^{-1}	Эксперим., cm^{-1}	Эксперим., cm^{-1}	Расчет [2], cm^{-1}	Расчет [2] дисперсии, cm^{-1}
1	—	—	139	179	13
2	189	187	208	221	32

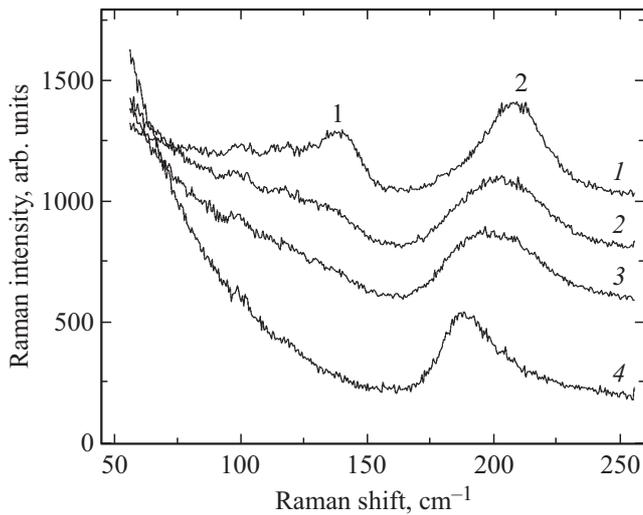


Рис. 3. Спектры КРС образца в конфигурации $x(xy)y$ при $T = -164^\circ C$ (1), $-154^\circ C$ (2), $-152^\circ C$ (3), $-150^\circ C$ (4).

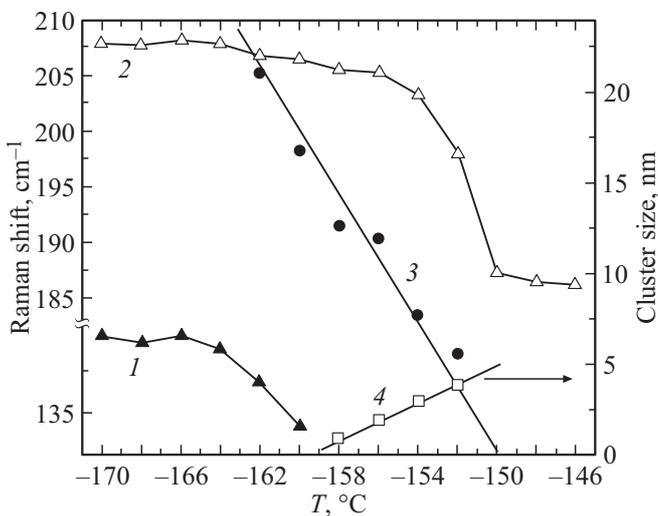


Рис. 4. Зависимость от температуры: положения максимума спектральных линий 1 и 2 (левая ось), расчет размера модельного кластера СЭ фазы (3), расчет размера промежутка между кластерами (4) (правая ось).

положения максимума от температуры в области температуры фазового перехода (рис. 4).

Частоты максимумов спектральных линий КРС на фоновых B_1 , наблюдаемые в конфигурации $x(xz)y$ в

эксперименте, показывают отсутствие изменения при приближении к температуре фазового перехода (рис. 1). Это согласуется с отсутствием дисперсии у этих фононов в окрестности точки Γ зоны Бриллюэна по всем направлениям волнового вектора q . Представленные в [2] результаты расчетов показывают величину дисперсии этих фононов менее 0.5 cm^{-1} .

Частоты максимумов спектральных линий КРС на фоновых A_2 , наблюдаемых в конфигурации $x(xy)y$ в эксперименте, показывают значительное изменение при приближении к температуре фазового перехода (рис. 4). Представленные в [2] результаты расчетов показывают значительную величину дисперсии этих фононов. В разных направлениях зоны Бриллюэна эти величины отличаются, наибольшая величина дисперсии в направлении точки Z зоны Бриллюэна приведена в табл. 2.

В спектре КРС, в кластере ограниченного размера, спектральные линии претерпевают дополнительное уширение, связанное с размерами L кластера. Малый размер кластера создает неопределенность в величине вектора q порядка $2\pi/L$. Эта неопределенность переносится на неопределенность в частоте через дисперсионную зависимость $\Omega(q)$ [9]. Если дисперсия оптического фонона значительна, то кроме увеличения ширины спектральной линии будет наблюдаться и сдвиг максимума частоты. Например, размер кластера 7 постоянных решетки (порядка 5 nm), приводит к тому, что величина неопределенности волнового вектора порядка $\Delta q \approx 1.3\text{ nm}^{-1}$, что соответствует порядка 0.15 величины волнового вектора фонона на границе зоны Бриллюэна. При полной величине дисперсии фонона в 32 cm^{-1} , эта неопределенность Δq дает долю дисперсии порядка 5 cm^{-1} , которая может проявляться в увеличении ширины спектральной линии и сдвиге максимума интенсивности.

Можно предположить, что в области температуры фазового перехода возможно сосуществование двух фаз одновременно и по мере приближения к температуре фазового перехода (при нагревании) объем СЭ фазы уменьшается и сосредотачивается в кластерах нанометрового размера в окружении ПЭ фазы. Вид спектров (рис. 1) и температурные зависимости относительной интенсивности компонент спектральных линий (рис. 2) согласуется с этим предположением. Сделанные качественные оценки также согласуются с предположением об одновременном сосуществовании двух фаз. Так в спектре КРС на оптических фоновых, у которых отсутствует дисперсия в окрестности точки Γ не наблюда-

ется ни сдвига частоты максимума, ни существенного увеличения ширины спектральной линии. Спектральные линии КРС на оптических фононах, обладающих дисперсией в окрестности точки Γ показывают сдвиг частоты максимума и увеличение ширины в области температуры фазового перехода.

Модель ЛФ применяется для оценки размеров нанокристаллов и кластеров различных материалов [13]. Спектр КРС кластера размера L и дисперсией оптических фононов $\Omega(q)$ представляют в виде [8,11,13]:

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

Интегрирование производится по модельной, сферической зоне Бриллюэна. Для модели дисперсии используем расчетную величину дисперсии в направлении точки Z зоны Бриллюэна оптического фонона 2 (табл. 2) и экспериментальное значение $\Omega(0) = 208 \text{ cm}^{-1}$ и $\Gamma = 27.6 \text{ cm}^{-1}$ для температуры -170°C . Получим дисперсионную кривую в виде:

$$\Omega(q) = 192 + 16 \cos(\pi q).$$

По формуле (1) 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 $\Omega(0) = 208 \text{ cm}^{-1}$. В результате расчета была определена зависимость $\Delta\nu(L)$ и сопоставлена с наблюдаемыми сдвигами частоты в эксперименте для спектральной линии 2 (рис. 4). Результаты определения размера кластеров представлены на рис. 4. (линия 3, правая ось). Размер кластера СЭ фазы возрастает от нуля до размера порядка 20 nm в диапазоне температур порядка 10°C от температуры фазового перехода.

В результате анализа температурной зависимости параметра S (рис. 2) и моделирования спектра КРС (I) был получен результат, заключающийся в том, что при приближении к температуре фазового перехода, СЭ фаза уменьшается в объеме и сосредотачивается в кластерах. Отдельные кластеры СЭ фазы имеют модельный размер, линейно зависящий от температуры по закону: $L = k_1(T - T_0)$; значение $k_1 = 1.8 \text{ nm}/^\circ\text{C}$. Кластеры СЭ фазы окружены ПЭ фазой. Кластер размера L занимает объем L^3 . Предположим, что кластеры равномерно распределены по объему образца, тогда между кластерами СЭ фазы находится некоторый объем ПЭ фазы, который со всех сторон окружает кластер равномерным слоем толщиной x . Тогда отношение объемов двух фаз составит:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{L^3}{3L^2x} = \frac{k_1(T - T_0)}{3x}.$$

Измерение температурной зависимости параметра S (рис. 2) для всех 3 линий одинаково показывает, что в области примерно 10°C , объем СЭ фазы возрастает от 0

до полного заполнения образца практически линейно, с коэффициентом $k_2 = 0.1^\circ\text{C}^{-1}$, тогда можно записать для этой области температур:

$$\frac{S}{S_{\max}} = \frac{V_1}{V_1 + V_2} = k_2(T - T_0).$$

Исключая отношение объемов из системы уравнений получим, что толщина ПЭ фазы между модельными кластерами составляет порядка 5 nm в моменте зарождения кластеров и линейно уменьшается до нуля при температуре, когда кластеры увеличиваясь в размере заполняют все пространство. Расчет представлен на рис. 4 (линия 4).

4. Заключение

В работе измерены спектры КРС кристалла KN_2PO_4 в 2 конфигурациях и проанализированы изменения спектров КРС от температуры вблизи температуры фазового перехода. В ходе анализа температурные зависимости параметров спектральных линий сопоставлены с данными расчета из первых принципов [2] дисперсии оптических фононов, на которых происходит комбинационное рассеяние. При сопоставлении учитывалось, что решеточные (внешние) фононы являются элементарными возбуждениями некоторого объема фазы и интенсивность спектральной линии КРС пропорциональна объему фазы. Уменьшение объема фазы и локализация его в кластере нанометрового диапазона приводит к тому, что спектральные линии КРС претерпевают известное уширение и сдвиг частоты максимума. Количественная связь между размером кластера и сдвигом частоты максимума спектральной линии определяется величиной дисперсии оптического фонона.

В результате проведенного анализа показано, что спектральные линии КРС на фононах, обладающих нулевой дисперсией в эксперименте, не проявляют ни увеличения ширины спектральной линии, ни сдвига частоты максимума. Спектральные линии КРС на фононах, обладающих значительной дисперсией в эксперименте, проявляют значительное увеличение ширины спектральной линии и сдвига частоты максимума.

При этом было сделано предположение, что в области температуры фазового перехода существует область температур, когда в кристалле сосуществуют обе фазы. Низкотемпературная СЭ фаза при охлаждении ниже температуры фазового перехода возникает в виде кластеров нанометрового диапазона и при дальнейшем охлаждении образца заполняет все пространство за счет увеличения размера кластеров. Сделанные оценки на основании модели ЛФ показывают, что в диапазоне порядка 10°C размер модельного кластера увеличивается от нуля до величины порядка 20 nm.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Б.А. Струков, А.П. Леванюк Физические основы сегнето-электрических явлений в кристаллах. М. Наука. (1995). С. 32
- [2] R. Menchon, G. Colizzi, C. Johnston, F. Torresi, J. Lasave, S. Koval, J. Kohanoff, R. Migoni. *Phys. Rev. B* **98**, *10*, 104108 (2018).
- [3] M.B. Solanki, P. Patel, S. Shinde, B.B. Parekh, M. Joshi. *Ferroelectrics*, **571**, *1*, 1 (2021).
- [4] M. Tokunaga, Y. Tominaga, I. Tatsuzaki. *Ferroelectrics* **63**, *1*, 171 (1985).
- [5] J.F. Scott, C.M. Wilson. *Solid State Commun.* **10**, *7*, 597 (1972).
- [6] Y. Takagi. *Ferroelectrics*. **72**, *1*, 67 (1987).
- [7] G. Colizzi, J. Kohanoff, J. Lasave R.L. Migoni. *Ferroelectrics*, **401**, *1*, 200 (2010).
- [8] А.В. Иго. *ФТТ* **66**, *4*, 591 (2024).
- [9] Рассеяние света в твердых телах. Ред. М. Кардона, Г. Гюнтеродт. Вып. 2. Мир, М. (1984). С. 109
- [10] H. Richter, Z.P. Wang, L. Ley. *Solid State Commun.* **39**, *5*, 626 (1981).
- [11] I.H. Campbell, P.M. Fauchet. *Solid State Commun.* **58**, *10*, 739 (1986).
- [12] R. Loudon *Advances in Physics*, **13**, *52*, 423 (1964).
- [13] A.K. Arora, M. Rajalakshmi, T.R. Ravindran, V. Sivasubramanian. *J. Raman Spectrosc.* **38**, *6*, 604 (2007).

Редактор Ю.Э. Кутаев