

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  $10^\circ\text{C}$  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 ( $\text{KN}_2\text{PO}_4$ ) 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  $\text{K}^+$  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  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  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  $250 \text{ cm}^{-1}$  [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  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  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  $0.2 \text{ mm}$ . Для возбуждения КРС использовался лазер с длиной волны  $532 \text{ nm}$  и мощностью  $20 \text{ mW}$ . Рассеянное излучение пропускать через поляризатор-анализатор и регистрировалось под углом  $90^\circ$  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  $\text{KN}_2\text{PO}_4$ . 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  $-146^\circ\text{C}$ . Образец охлаждался до температуры  $-170^\circ\text{C}$  и затем плавно нагревался с шагом нагрева  $2^\circ\text{C}$ .

## 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

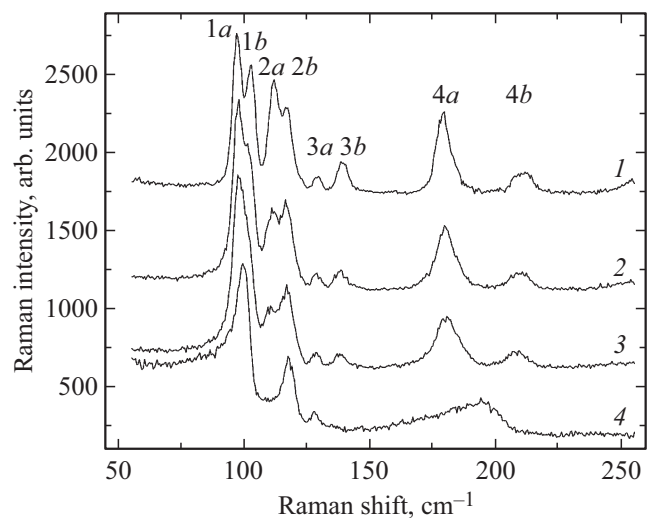


Рис. 1. Спектры КРС образца в конфигурации  $x(xz)y$  при  $T = -164^\circ\text{C}$  (1),  $-154^\circ\text{C}$  (2),  $-152^\circ\text{C}$  (3),  $-150^\circ\text{C}$  (4).

**Таблица 1.** Частоты компонент

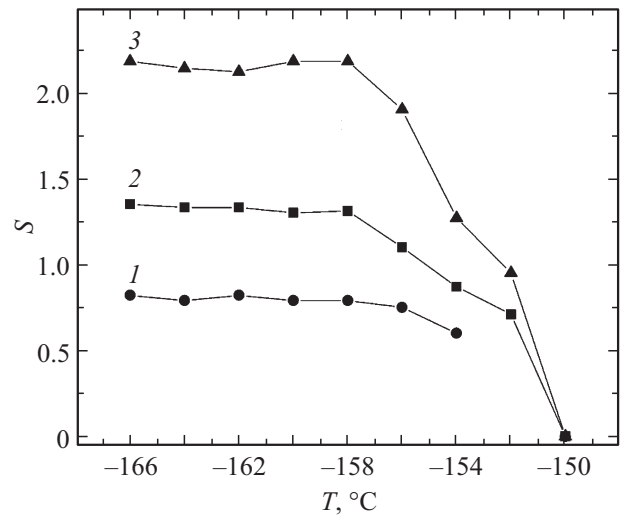
Номер на рис. 1	ПЭ фаза, $x(xz)y$ , фонон $E (D_{2d})$		СЭ фаза, $x(xz)y$ , фонон $B_1 (C_{2v})$		
	Расчет [2], $\text{cm}^{-1}$	Эксперим., $\text{cm}^{-1}$	Эксперим., $\text{cm}^{-1}$	Расчет [2], $\text{cm}^{-1}$	Расчет [2] дисперсии, $\text{cm}^{-1}$
1	71	100	97 102	104 106	< 0.5
2	131	117	112 117	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  $T = -150^\circ\text{C}$  (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  $-170^\circ\text{C}$ . Для ПЭ фазы для температуры  $-150^\circ\text{C}$ . 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  $0.5 \text{ cm}^{-1}$  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  $-158^\circ\text{C}$ , 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  $-154^\circ\text{C}$  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  $T = -150^\circ\text{C}$  (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

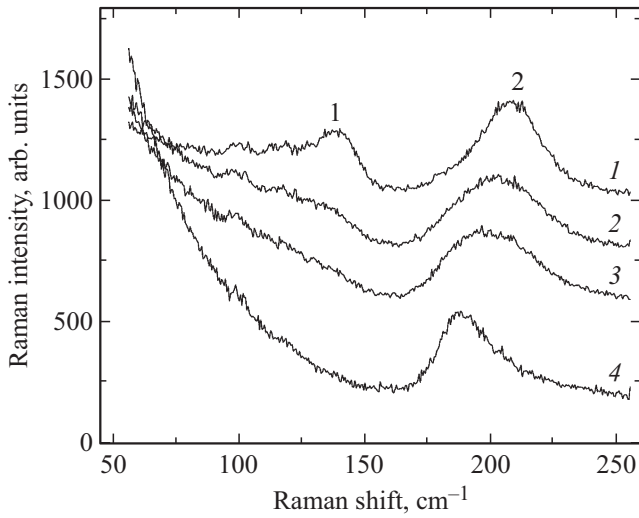


Рис. 3. Спектры КРС образца в конфигурации  $x(xy)y$  при  $T = -164^\circ C$  (1),  $-154^\circ C$  (2),  $-152^\circ C$  (3),  $-150^\circ C$  (4).

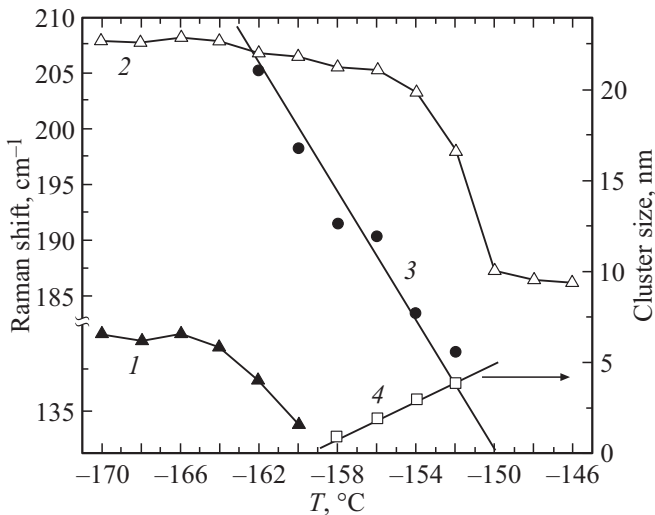


Рис. 4. Зависимость от температуры: положения максимума спектральных линий 1 и 2 (левая ось), расчет размера модельного кластера СЭ фазы (3), расчет размера промежутка между кластерами (4) (правая ось).

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  $\Gamma$  зоны Бриллюэна по всем направлениям волнового вектора  $q$ . Представленные в [2] результаты расчетов показывают величину дисперсии этих фононов менее  $0.5\text{ cm}^{-1}$ .

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  $5\text{ nm}$ ), 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  $32\text{ cm}^{-1}$ , эта неопределенность  $\Delta q$  дает долю дисперсии порядка  $5\text{ cm}^{-1}$ , 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  $\Gamma$  не наблюда-

ется ни сдвига частоты максимума, ни существенного увеличения ширины спектральной линии. Спектральные линии КРС на оптических фононах, обладающих дисперсией в окрестности точки  $\Gamma$  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  $-170^\circ\text{C}$ . 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  $10^\circ\text{C}$  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  $10^\circ\text{C}$ , 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  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  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  $10^\circ\text{C}$  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*