

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ им. Л. В. КИРЕНСКОГО

Препринт № 815Ф

СПЕКТР КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ
И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ
В ЭЛЬПАСОЛИТЕ Rb_2KScF_6

Втюрин А. Н., Белю А., Крылов А. С., Воронов В. Н.

Красноярск 2002

Втюрин А. Н., Белю А., Крылов А. С., Воронов В. Н.

Спектр комбинационного рассеяния и фазовые переходы в эльпасолите Rb_2KScF_6 : Препринт № 815Ф. – Красноярск: Институт физики СО РАН, 2002. – 24 с.

Исследованы спектры комбинационного рассеяния света кристалла эльпасолита Rb_2KScF_6 в широкой области температур, включающей области двух фазовых переходов – из кубической в тетрагональную и затем – в моноклинную фазу. Обнаружен ряд аномалий, связанных с перестройкой структуры при переходах. Впервые как в данном кристалле, так и в целом в кристаллах фтористых эльпасолитов обнаружено восстановление мягких фононных мод ниже точек фазовых переходов; в соответствии с правилами отбора наблюдалось расщепление вырожденных мод, соответствующих как колебаниям решетки, так и внутренним модам колебаний октаэдрических групп ScF_6 . Результаты количественного анализа температурных зависимостей параметров спектральных линий хорошо согласуются с данными термодинамических измерений о характере фазовых переходов; в частности, показано, что изменения ширины линий с температурой определяются ангармоническими трехфононными распадами. Обнаружено существование широкой области предпереходных флуктуаций выше точки первого фазового перехода.

Raman spectra of Rb_2KScF_6 elpasolite crystal have been studied in a wide temperature range, including two transition points: from cubic to tetragonal, and then – to the monoclinic phase. For the first time both for this crystal and for fluoride elpasolites in general soft modes restoration has been found below transition points; in agreement with selection rules a splitting of degenerate modes has been observed as well both for lattice vibrations and internal modes of ScF_6 octahedrons. Parameters of Raman lines have been quantitatively analyzed and found in good agreement with known thermodynamic characteristics of these transitions; in particular, lines widths are shown to be determined by three-phonons anharmonic interactions. A wide region of pretransitional fluctuations was found above the upper transition point.

Рецензент
кандидат физико-математических наук,
старший научный сотрудник
Н. В. Волков

© Институт физики
им. Л. В. Киренского СО РАН, 2002

Эльпасолиты A_2BCX_6 (высокосимметричная фаза G_0 , пр. гр. $Fm\bar{3}m$, $Z = 4$, структура элементарной ячейки показана на рис. 1), одно из семейств перовскитоподобных кристаллов, являются актуальными объектами исследования как с точки зрения практических приложений, так и в качестве модельных сред для изучения механизмов фазовых переходов (ФП) в диэлектриках [1]. Как правило, ФП в этих структурах связывают с возникновением неустойчивости решетки по отношению к поворотам октаэдрических ионов CX_6 , обусловленной конденсацией фононных мод. До сих пор методами колебательной спектроскопии удавалось наблюдать конденсацию мягких мод только в бром-, хлор- и кислородсодержащих эльпасолитах [2–5]. Исследования переходов фтористых соединений этого ряда, в том числе спектральными методами, обычно затруднены их сравнительно высокими температурами. Кристалл Rb_2KScF_6 представляется перспективным с этой точки зрения объектом; температуры фазовых переходов для него относительно невысоки, $T_1 = 252$ К (в фазу G_1 , пространственная группа $I114/m$, $Z = 2$) и $T_2 = 223$ К (в фазу G_2 , пространственная группа $P12_1/n1$, $Z = 2$) [6], что дает основания надеяться на получение спектров с малыми ширинами линий и низким уровнем шумов.

Первопринципный расчет устойчивости структур различных фаз Rb_2KScF_6 [7,8] показал, что причиной наблюдаемых в этом кристалле фазовых переходов может быть конденсация мягких фононных мод, однако проведенные ранее исследования спектров комбинационного рассеяния [9] не позволили экспериментально наблюдать каких-либо аномалий колебательного спектра вблизи фазовых переходов – так же, как и в случае изоморфных этому кристаллу других фторсодержащих эльпасолитов [10]. В связи с этим возникла задача детального исследования спектров комбинационного рассеяния этого кристалла с целью поиска аномалий, связанных с фазовыми переходами, и их интерпретации.

Разложение колебательного представления группы симметрии кубической фазы на неприводимые в центре зоны Бриллюэна для Rb_2KScF_6 имеет вид:

$$\Gamma_{\text{колеб}} = A_{1g}(xx, yy, zz) + E_g(xx, yy, zz) + 2F_{2g}(xz, yz, xy) + F_{1g} + 5E_{1u} + F_{2u},$$

где в скобках показаны компоненты тензора КР, в которых активны соответствующие колебания. В табл. 1 показано, какие атомы участвуют в этих колебаниях. Симметрия положения группы ScF_6 в структуре совпадает с симметрией свободной группы; типы симметрии, формы и частоты ее внутренних колебаний по данным [11] приведены на рис. 2. Корреляционная диаграмма колебаний, активных в спектре КР кубической и тетрагональной фаз – на рис. 3. Как следует из этой диаграммы, только одна, жесткая, решеточная мода активна в спектре кубической фазы (остальные являются внутренними колебаниями групп ScF_6), но восстановление мягкой моды (расщепившейся ниже перехода на две) может наблюдаться в КР ниже точки перехода. Одновременно можно ожидать расщепления вырожденных внутренних (E_g и F_{2g}) и решеточного (F_{2g}) колебаний.

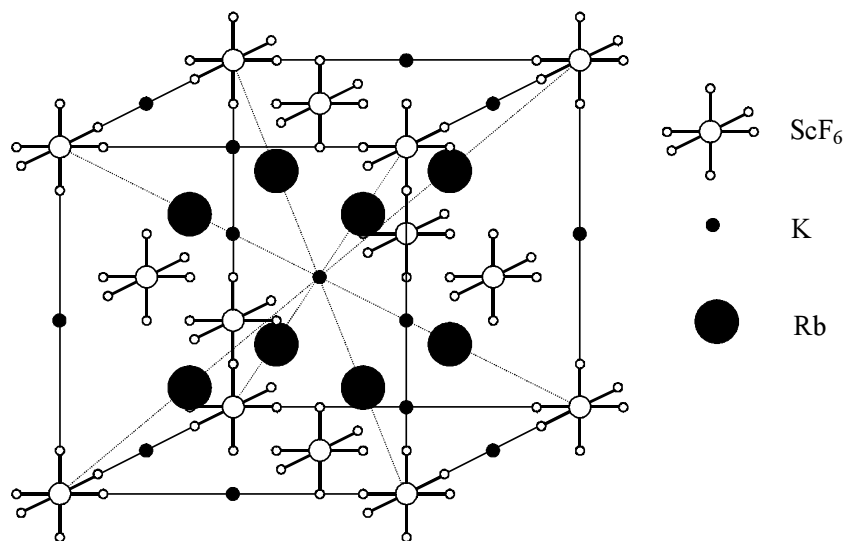


Рис. 1. Структура исходной фазы G_0 кристалла Rb_2KScF_6 .

Колебательное представление группы симметрии кубической фазы Rb_2KScF_6

НП	A_{1g} (xx, yy, zz)	E_g (xx, yy, zz)	F_{1g}	F_{2g} (xz, yz, xy)	F_{1u}	F_{2u}
2Rb	-	-	-	1	1	-
K	-	-	-	-	1	-
Sc	-	-	-	-	1	-
6F	1	1	1	1	2	1
$\Gamma_{колеб.}$	1	1	1	2	5	1

Примечание: в скобках указаны компоненты тензора КР, в которых активны соответствующие колебания. Выделено представление, по которому происходит переход в тетрагональную фазу (предполагаемой мягкой моды кубической фазы).

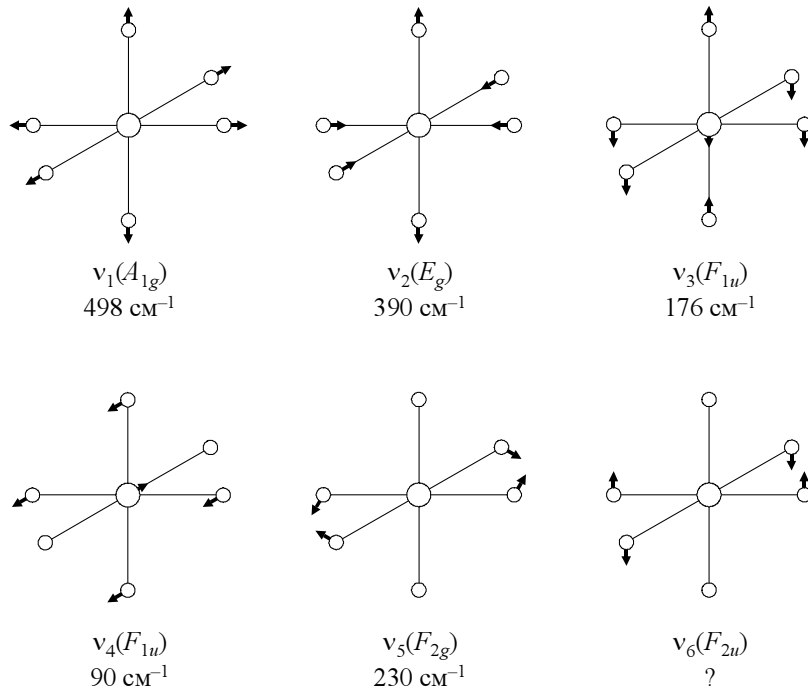


Рис. 2. Формы и частоты внутренних колебаний свободной группы ScF_6 .

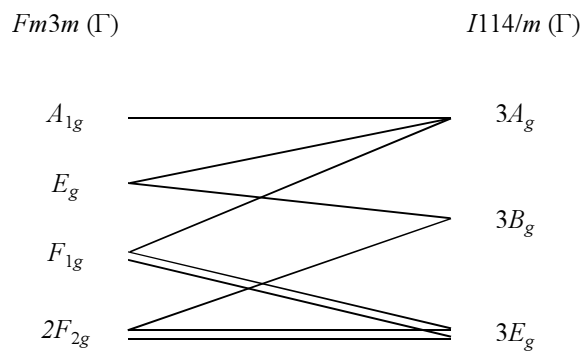


Рис. 3. Корреляционная диаграмма активных в спектре КР мод кубической и тетрагональной фаз.

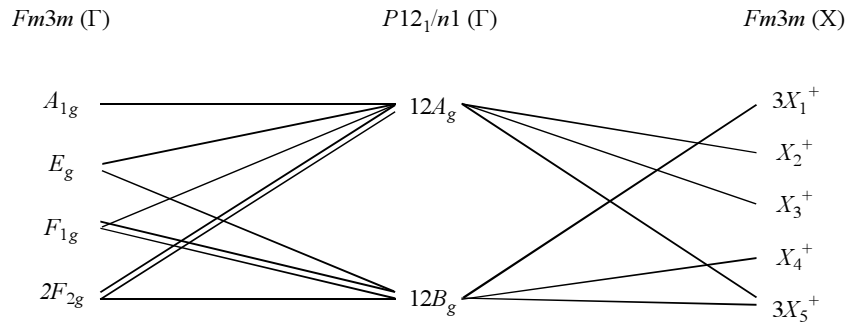


Рис. 4. Корреляционная диаграмма активных в спектре КР мод кубической и моноклинной фаз.

Переход в фазу G_2 происходит по представлению X_2^+ фазы G_0 (которое соответствует представлению Z_2^+ фазы G_1 ; обозначения приводятся в соответствии с [10]) и сопровождается удвоением объема примитивной ячейки. Соответствующие точке $X(0, 0, \pi/a)$ зоны Бриллюэна моды, разумеется, неактивны в спектре КР, однако, как видно из корреляционной диаграммы рис. 4, их активация может наблюдаться ниже второй точки перехода – включая и восстановление мягкой моды X_2^+ , если она существует.

Образцы для экспериментов размером $2 \times 2 \times 4$ мм³ были взяты из той же кристаллизации, что и в [6], и вырезаны таким образом, чтобы в фазе G_0 их ребра были ориентированы по кристаллографическим осям. Кристаллы были оптически прозрачны и не содержали видимых в микроскоп окрашенных дефектов или включений. Спектры в 180° геометрии были получены на спектрометре T-64000 (I.S.A., Jobin Yvon) с матричной регистрацией. С целью максимального ослабления крыла упругого рассеяния для получения низкочастотных спектров использовался режим тройного монохроматора с вычитанием дисперсии; обрезание низких частот производилось от 8 см⁻¹; для получения спектров внутренних колебаний с высоким разрешением (минимальным искажением контуров линий) – режим со сложением дисперсии. Спектральный размер ячейки регистрирующей матрицы в режиме вычитания дисперсии 650/1024 см⁻¹, в режиме сложения дисперсии 220/1024 см⁻¹, – время накопления сигнала – 600 с. В качестве источника возбуждения использовалось поляризованное излучение 514.5 нм Ar⁺ лазера мощностью 500 мВт. Точность стабилизации температуры образца во время съемки спектра не хуже 0.2 К.

Число и поляризация спектральных линий, регистрируемых в высокотемпературной кубической фазе вдали от точки перехода, хорошо согласуются с расчетными и наблюдавшимися ранее [9, 10] (рис. 5). Линии 505, 390 и 230 см⁻¹ по положению и поляризации соответствуют ожидаемым внутренним модам иона ScF₆ (ν_1 , ν_2 и ν_5 , соответственно, см. рис. 2 и табл. 1). Частота единственного активного в КР решеточного колебания фазы G_0 составляет при комнатной температуре 89 см⁻¹. Отметим, что при фазовых переходах в образце формируется развитая доменная структура, которая, в дополнение к эффектам двулучепреломления, препятствует получению поляризованных спектров.

Трансформация спектра решеточных колебаний с температурой показана на рис. 6. Спектр можно разбить

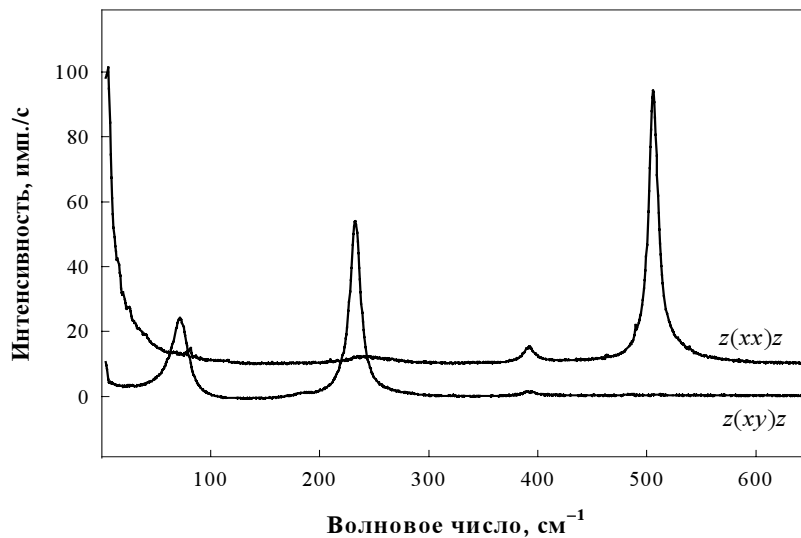


Рис. 5. Спектр кристалла Rb₂KScF₆ в кубической фазе ($T = 300$ К).

на две части: выше и ниже 60 см^{-1} . Более высокочастотный участок соответствует устойчивым (жестким) решеточным модам. Здесь наблюдается медленный рост частоты решеточной моды (89 см^{-1} при комнатной температуре), которая после первого перехода расщепляется на две; ниже второй точки перехода происходит дальнейшее ее расщепление, и при более глубоком охлаждении появляются дополнительные малоинтенсивные линии. Температурные зависимости частот и ширин этих линий показаны на рис. 7.

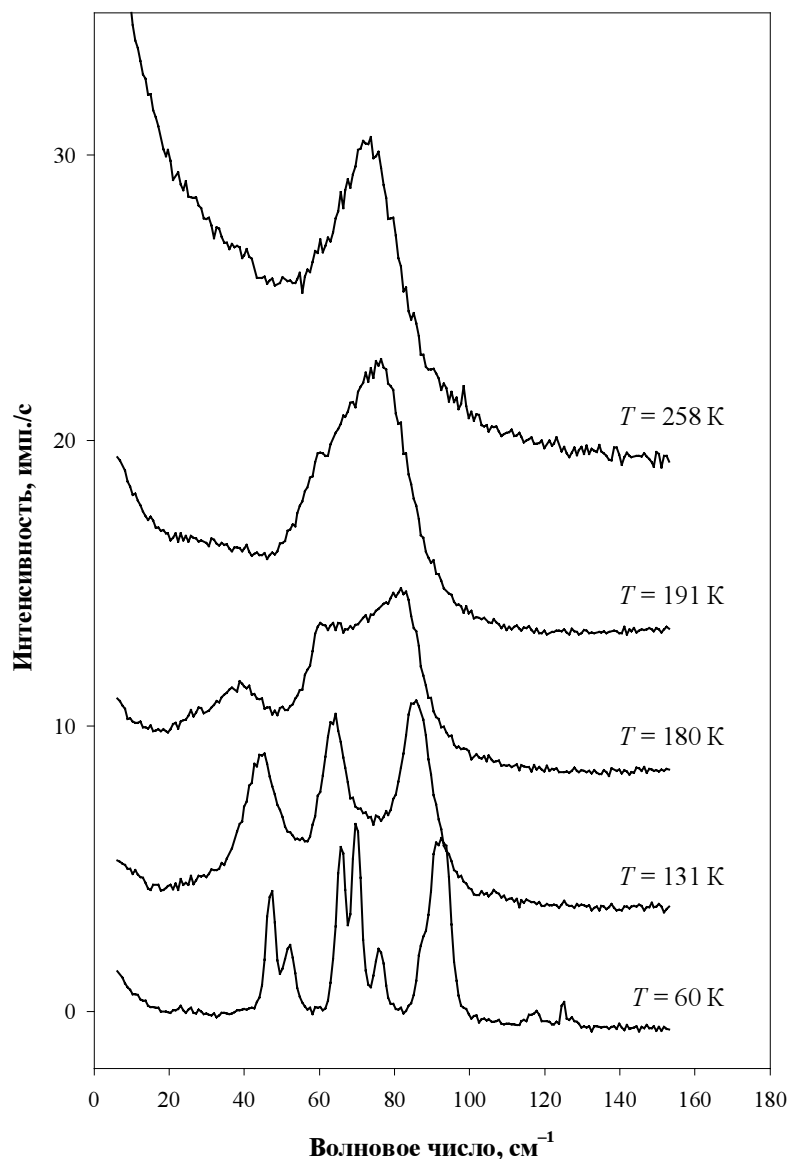


Рис. 6. Трансформация спектра решеточных колебаний Rb_2KScF_6 с температурой.

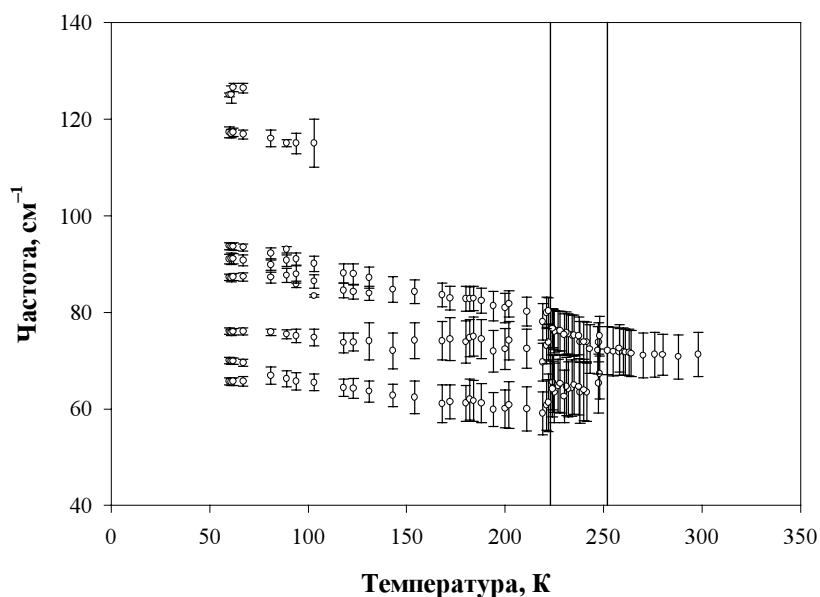


Рис. 7. Температурные зависимости частот жестких решеточных мод Rb_2KScF_6 . Вертикальными линиями показаны ширины (HWHH) линий.

Общее количество обнаруженных в этом диапазоне линий соответствует правилам отбора (см. корреляционную диаграмму на рис. 8).

Отметим, что сразу после переходов наблюдается появление новых линий, связанное со снятием вырождения колебаний высокосимметричных фаз. В то же время дополнительные линии, обусловленные удвоением объема элементарной ячейки, появляются существенно ниже точек фазовых переходов. Как возможное объяснение этого факта можно предположить, что при фазовых переходах заметно перестраивается динамика кристалла – это приводит к сдвигам и расщеплениям линий, активных в спектре высокосимметричной фазы. В то же время производные восприимчивости кристалла по атомным смещениям меняются слабо, и запрещенные ранее колебания с границы зоны Бриллюэна остаются малоинтенсивными до тех пор, пока их собственные вектора не искажутся достаточно сильно.

Решеточные колебания

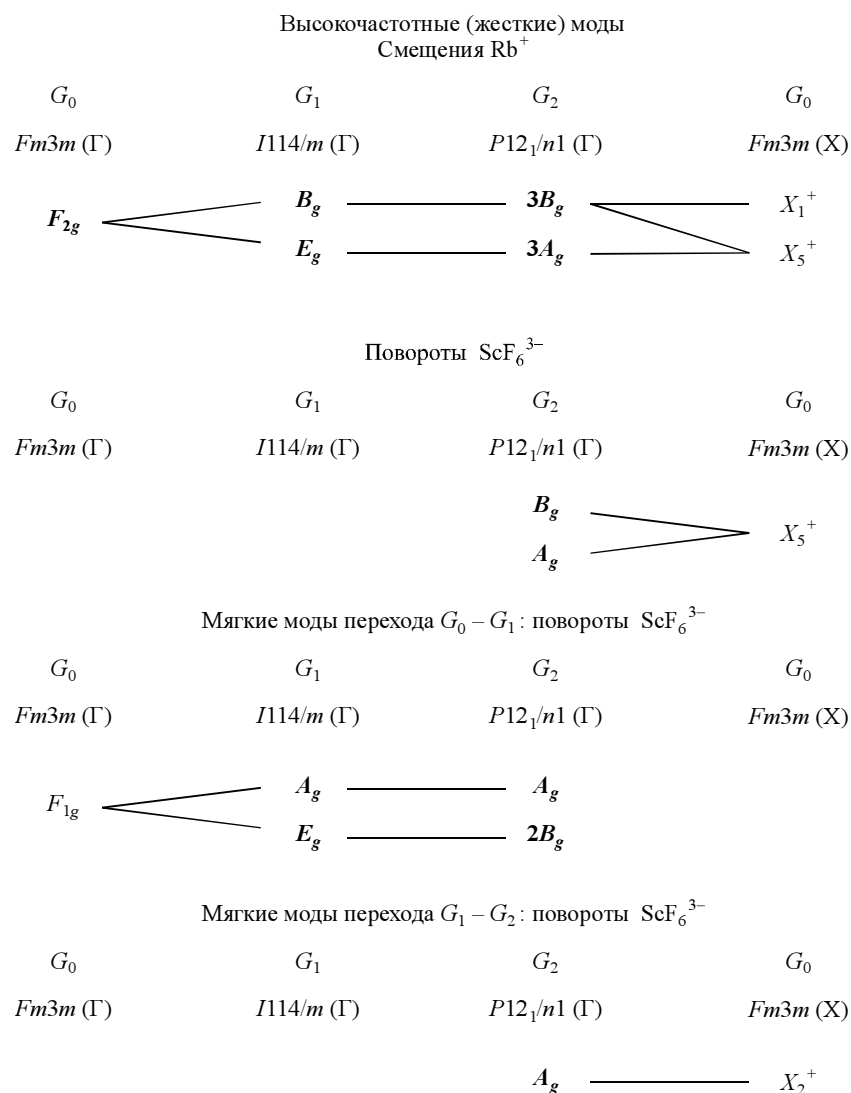


Рис. 8. Корреляционные диаграммы активных в спектрах КР решеточных колебаний.

Выделены колебания, проявление которых в спектре разрешено правилами отбора.

В самой низкочастотной части спектра ($<60 \text{ см}^{-1}$) при понижении температуры за несколько градусов до точки перехода наблюдается рост интенсивности и уширение центрального пика рассеяния. Ниже точки T_1 вблизи центрального пика возникает широкое крыло, которое может быть интерпретировано как возгорание малоинтенсивной широкой полосы (рис. 6); при более низких температурах на ней можно выделить два максимума, 26 см^{-1} и 39 см^{-1} . На рис. 9 показана температурная зависимость квадрата частот максимумов выделенных линий. Определение параметров перекрытых контуров производилось с помощью программы SigmaPlot 5.0 с использованием дисперсионной формы контура; учитывалась поправка к температурной зависимости интенсивности рассеяния вида:

$$I_s(\Omega_\alpha) \sim |Q_\alpha|^2 \sim n_\alpha + 1 = \frac{1}{1 - \exp(-\hbar\Omega_\alpha / k_B T)}$$

В пределах тетрагональной фазы заметных сдвигов частот этих линий не наблюдается (ввиду уровня шумов, сравнимого с интенсивностью линий, точность определения их положений, разумеется, невелика); можно отметить лишь некоторую «перекачку» интенсивности в более высокочастотную часть этой полосы с понижением температуры и снижение интенсивности центрального пика, возможно, связанное с перестройкой доменной структуры.

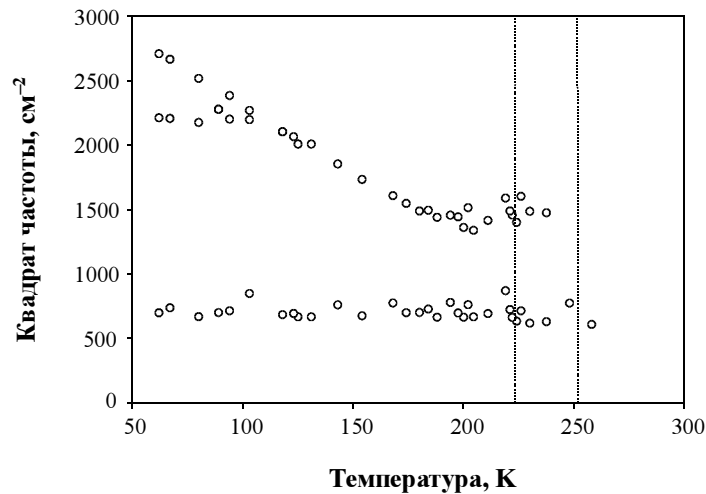


Рис. 9. Температурная зависимость квадратов частот обнаруженных низкочастотных решеточных колебаний.

При достижении точки второго перехода наблюдается скачкообразное возрастание интенсивности упругого рассеяния, и перераспределение интенсивности обнаруженной полосы – заметно возрастает ее высокочастотная часть. Частота этого максимума монотонно растет при охлаждении; температурная зависимость квадрата частоты близка к линейной, что характерно для мягких мод, связанных с фазовыми переходами типа смещения – второго рода, либо первого, близкого ко второму. Ниже 100 К, где, ввиду малого количества мод, наблюдается расщепление этого максимума на два. При дальнейшем понижении температуры высокочастотная компонента образовавшегося дублета продолжает сдвигаться вверх, тогда как низкочастотная остается практически на месте ($47\text{--}48\text{ см}^{-1}$).

Положение самого низкочастотного максимума также остается практически неизменным ($23\text{--}27\text{ см}^{-1}$). Его интенсивность медленно падает, и ниже 100 К его уже с трудом можно выделить на фоне шумов.

Полученные результаты согласуются с правилами отбора для мягких мод исследуемых переходов (см. корреляционную диаграмму на рис. 8). Согласно этой диаграмме, ниже T_1 должны восстанавливаться две моды, образовавшиеся в результате конденсации и частичного расщепления ранее неактивного в спектре фонона F_{1g} . По аналогии с жесткими решеточными модами можно ожидать, что их интенсивность будет достаточно малой. После второго перехода они должны расщепиться далее, образовав триплет ($A_g + 2B_g$). Одновременно должна начать восстанавливаться мягкая мода этого перехода, имеющая в моноклинной фазе также симметрию A_g . Ее резонансное взаимодействие с A_g компонентой триплета приведет к повышению частоты их обеих – до тех пор, пока не приведет к их расталкиванию. Две другие B_g компоненты триплета, очевидно, останутся на месте (с точностью до обычной температурной зависимости). Отметим, что, согласно расчетам динамики моноклинной фазы при $T = 0$ [7], частоты двух нижайших колебаний в спектре равны 21 и 26.6 см^{-1} , что хорошо согласуется с экспериментально полученным положением низкочастотного максимума ($23\text{--}27\text{ см}^{-1}$).

Согласно правилам отбора, обе мягкие моды в высокосимметричной фазе соответствуют поворотам жестких групп ScF_6 без их искажения или участия других структурных элементов, так как в спектре кристалла отсутствуют другие колебания той же симметрии. Однако ниже перехода симметрия допускает их взаимодействие с другими степенями свободы – смещениями ионов рубидия, что должно приводить к перемешиванию собственных векторов восстанавливающихся мод.

Кроме спектра решеточных колебаний, были с высоким разрешением (эффективная ширина щели 0.2 см^{-1}) исследованы спектры внутренних колебаний группы ScF_6 . Изменения спектра в области внутренней моды F_{2g} с температурой показаны на рис. 10. На рис. 11–12 приведены температурные зависимости частот обнаруженных в этой области линий и полуширины самой интенсивной из них.

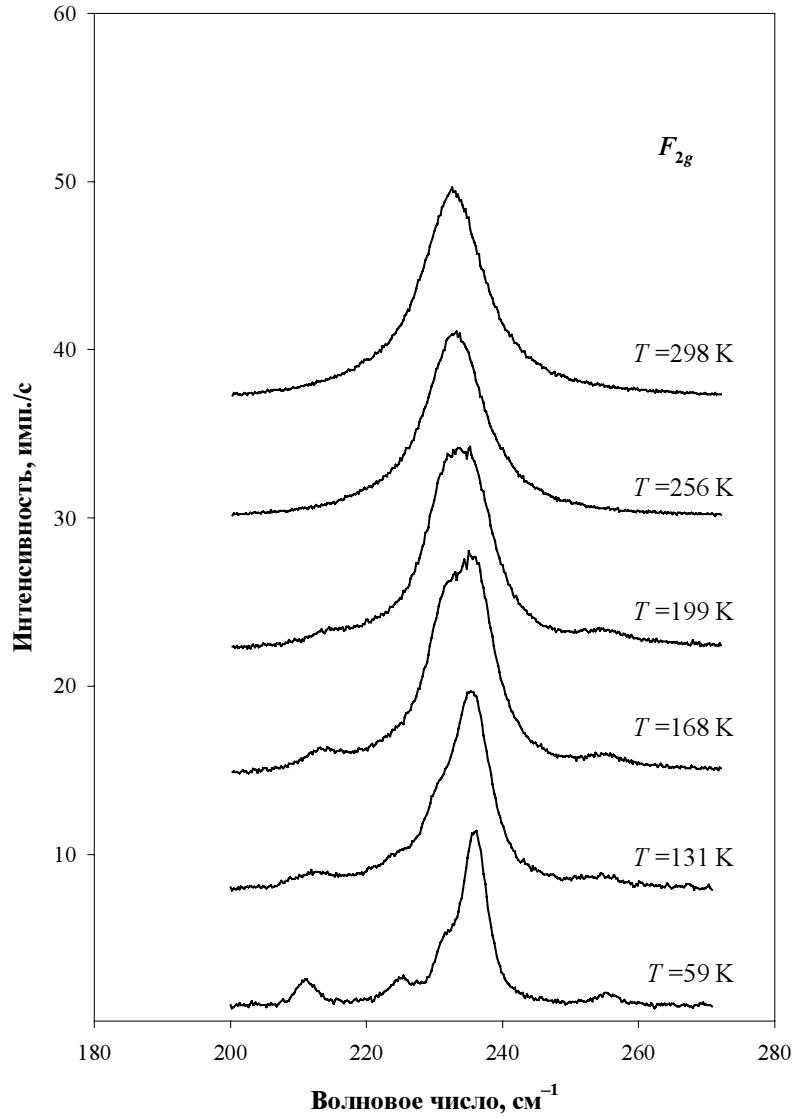


Рис. 10. Трансформация спектра в области внутреннего колебания ν_5 с температурой.

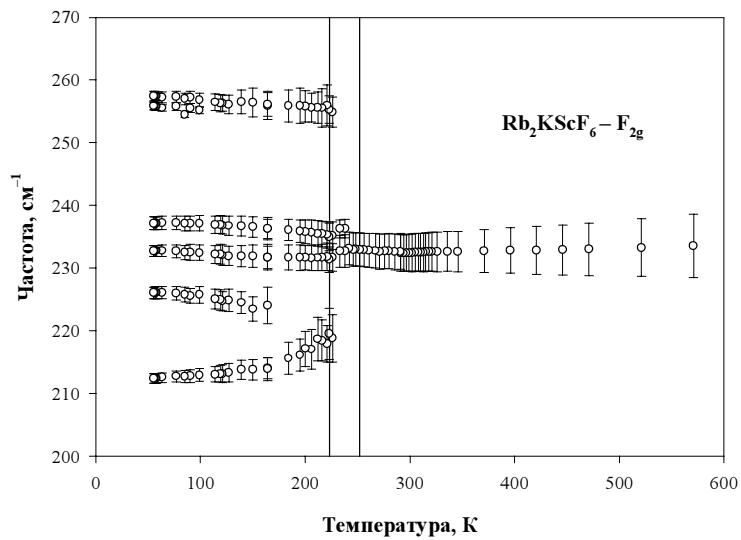


Рис. 11. Температурная зависимость частот линий в области внутреннего колебания ν_5 . Вертикальными линиями показаны их полуширины.

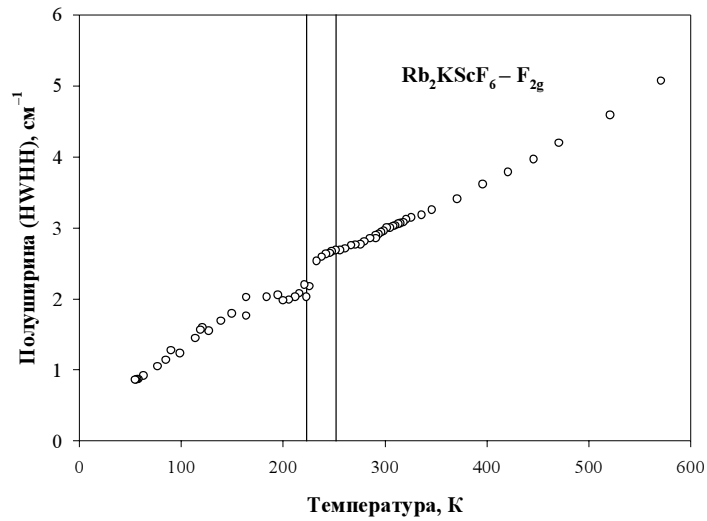


Рис. 12. Температурная зависимость полуширины самой интенсивной линии в области внутреннего колебания ν_5 .

Внутренние колебания ScF_6

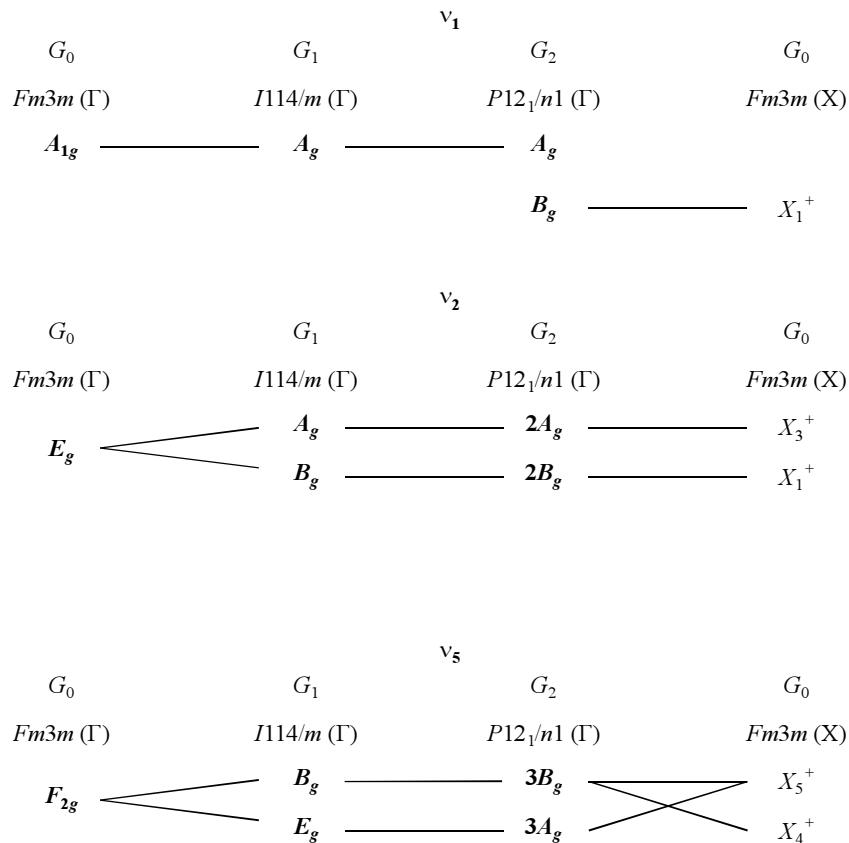


Рис. 13. Корреляционные диаграммы активных в спектрах КР внутренних колебаний.

Выделены колебания, проявление которых в спектре разрешено правилами отбора.

Количество обнаруженных линий соответствует правилам отбора для соответствующих фаз (корреляционные диаграммы для внутренних колебаний группы ScF_6 – на рис. 13). Значение частоты наиболее интенсивной линии

232 см^{-1} в кубической фазе остается практически постоянным, что свидетельствует о компенсации вкладов теплового расширения и фонон-фононного взаимодействия в температурную зависимость частоты. Ниже перехода из кубической в тетрагональную фазу наблюдается непрерывное изменение ее частоты и расщепление в дублет. При достижении перехода в моноклинную фазу частоты изменяются скачком, и происходит их дальнейшее расщепление. Непрерывное изменение спектра при первом переходе и скачкообразное – при втором согласуется с данными [6] по термодинамике этих переходов. Также, как и для решеточных колебаний, интенсивности линий, соответствующих границе зоны Бриллюэна кубической фазы, очень малы и часть из них удается наблюдать только существенно ниже перехода в моноклинную фазу.

Аппроксимация температурного хода полуширины линии 232 см^{-1} зависимостью вида:

$$\sigma(\Omega_\alpha, T) = \sigma(\Omega_\alpha, 0) \left(1 + \frac{1}{\exp(\hbar\Omega_{\beta 1}/k_B T) - 1} + \frac{1}{\exp(\hbar\Omega_{\beta 2}/k_B T) - 1} \right),$$

описывающей уширение линии за счет распада на два фонона [12], дает экстраполированное к $T = 0$ значение 0.1 см^{-1} и частоту фонона, образующегося при распаде 224 см^{-1} , что соответствует распаду на оптический и акустический фононы с границы зоны Бриллюэна. На рис. 12 ясно видно, что вблизи фазовых переходов имеется небольшой дополнительный рост ширины этой линии, что может быть связано с наличием сильных флуктуаций параметра порядка вблизи перехода (пока частота мягких мод остается достаточно низкой).

Как видно на рис. 5, линия, соответствующая внутренней моде ν_2 , является наименее интенсивной в спектре кубической фазы; в связи с этим не удалось наблюдать ее расщепления при фазовых переходах. Температурная зависимость ее частоты показана на рис. 14. Видно резкое изменение хода температурной зависимости при фазовом переходе; в низкотемпературных фазах частота практически не смещается, тогда как в кубической фазе наблюдается заметное понижение частоты с ростом температуры. Экстраполяция температурного хода частоты в кубической фазе зависимостью [12, 13]:

$$\Omega_\alpha(T) = \Omega_\alpha(0) \exp(-3\gamma_\alpha a T),$$

дает произведение параметра Грюнайзена на коэффициент теплового расширения $\gamma_\alpha a \approx 0.4 \times 10^{-4} \text{ К}^{-1}$; экстраполированное к нулю значение частоты равно 407 см^{-1} .

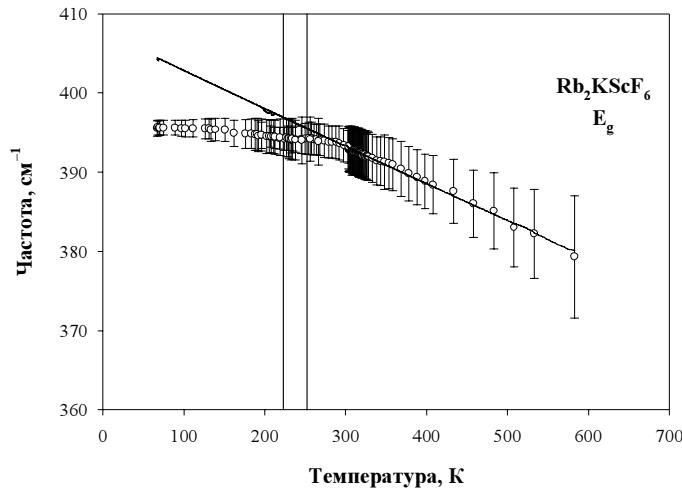


Рис. 14. Температурная зависимость частоты линии, соответствующей внутреннему колебанию ν_2 . Вертикальными линиями показана ее полуширина.

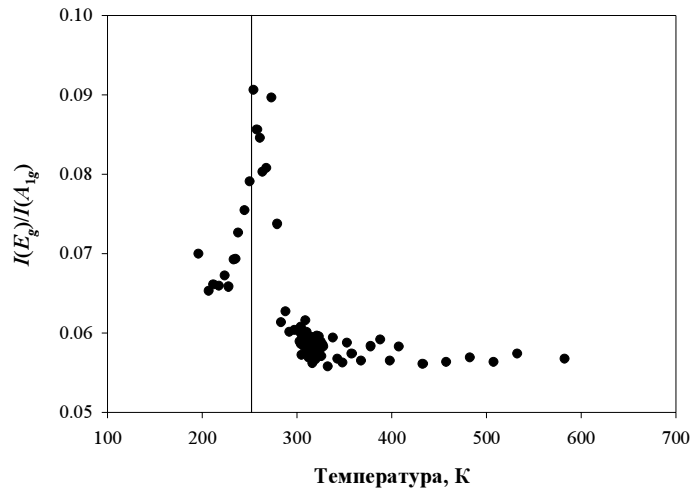


Рис. 15. Температурная зависимость интенсивности линии, соответствующей внутреннему колебанию ν_2 . В качестве эталона использована линия колебания ν_1 .

Благодаря тому, что линии ν_1 и ν_2 расположены достаточно близко, удается получить их спектр одновременно и измерить относительную интенсивность ν_2 , используя линию ν_1 в качестве эталона (как уже упоминалось ранее, образующаяся ниже перехода доменная структура препятствует корректным измерениям интенсивности в тетрагональной и моноклинной фазах). Результат показан на рис. 15. Наблюдается значительное возрастание интенсивности этой линии в предпереходной области.

Температурная трансформация спектра в области внутреннего колебания ν_1 показана на рис. 16. На рисунке ясно видно появление одной дополнительной линии в этой части спектра при низких температурах, что хорошо согласуется с правилами отбора (см. корреляционную диаграмму на рис. 13). Как и в описанных ранее участках спектра, дополнительная линия, соответствующая колебанию на границе зоны Бриллюэна кубической фазы, появляется несколько ниже точки перехода. На рис. 17 приведена температурная зависимость частот линий в этом диапазоне. Полученное в результате экстраполяции значение $\gamma_{\alpha a} \approx 0.2 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$; экстраполированное к нулю значение частоты равно 518 см^{-1} . Полученное в два раза меньшее значение параметра Грюнрайзена, даже с учетом его зависимости от частоты:

$$\gamma_{\alpha} = \frac{B_T}{\Omega_{\alpha}} \left(\frac{d\Omega_{\alpha}}{dP} \right)_T$$

указывает на слабое влияние ангармонизма на это колебание (Ω_{α} – частота данного колебания, B_T – изотермический объемный модуль сжатия, P – гидростатическое давление).

Переход в тетрагональную фазу приводит к заметному изменению температурного хода частоты (сдвиг частоты относительно ее экстраполированной зависимости в кубической фазе показан на рис. 18). Небольшой дополнительный сдвиг частоты появляется еще в кубической фазе, в довольно широкой (порядка 50 K) предпереходной области; он монотонно растет в тетрагональной фазе и становится практически линейным в моноклинной, что соответствует ФП второго рода или близкому к нему. Температурный диапазон проявления предпереходных эффектов хорошо согласуется с наблюдавшимся при измерениях интенсивности колебания ν_2 (рис. 15).

Полуширина этой линии также испытывает аномальные изменения вблизи фазового перехода. Ее температурная зависимость приведена на рис. 19; кривая на рисунке – результат экстраполяции значений полуширины в кубической фазе. Полученное в результате экстраполяции значение частоты фонона, участвующего в распаде этого внутреннего колебания – 413 см^{-1} , что отвечает распаду на два оптических фонона, один из которых близок по частоте к внутреннему колебанию ν_2 ; экстраполированное к нулевой температуре значение полуширины 0.9 см^{-1} .

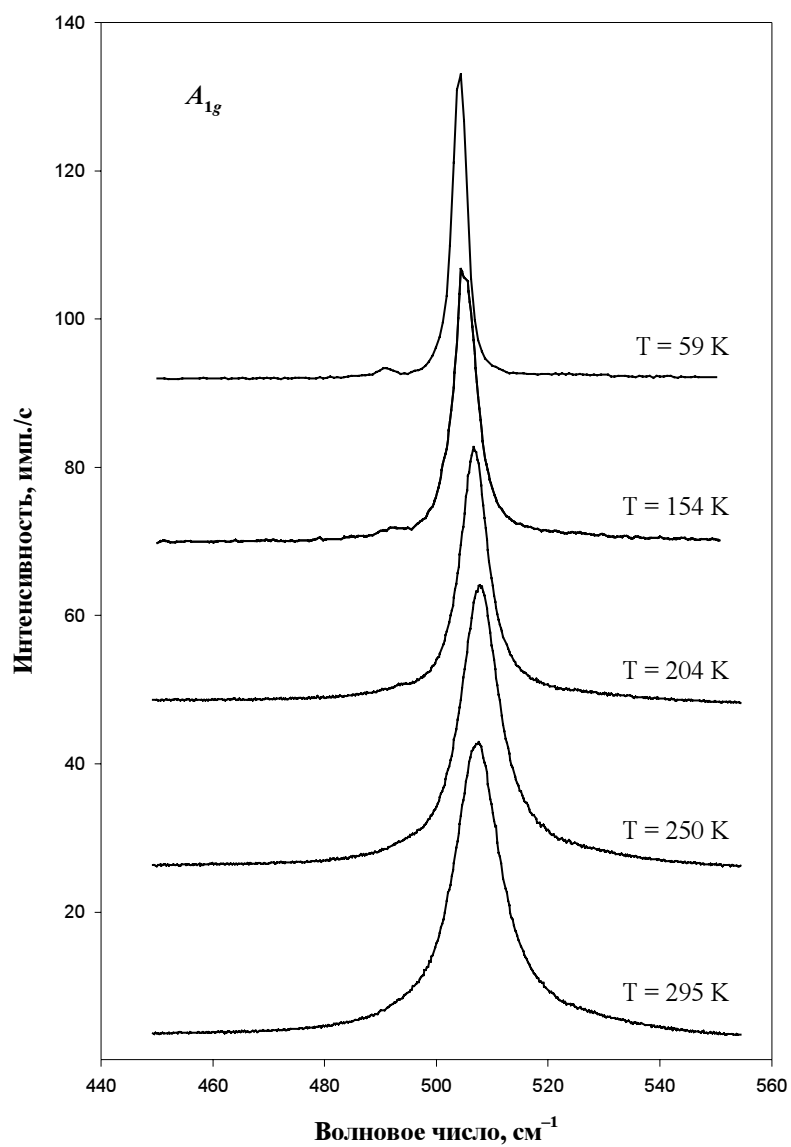


Рис. 16. Трансформация спектра в области внутреннего колебания ν_1 с температурой.

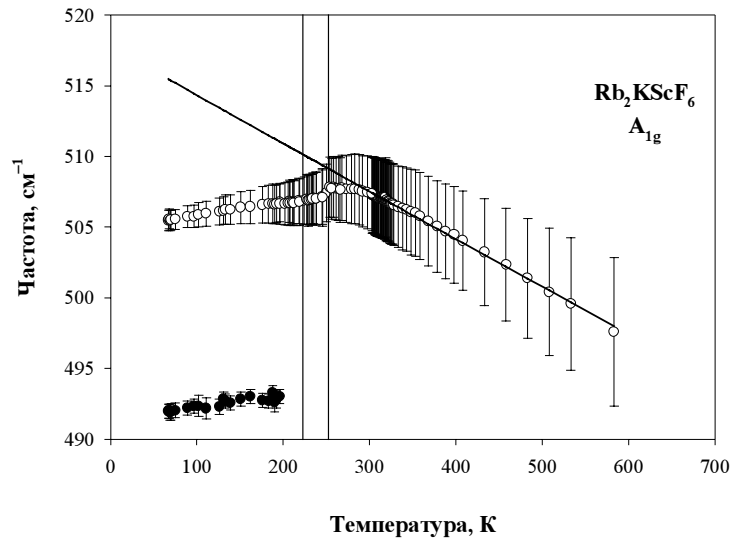


Рис. 17. Температурные зависимости частот линий, соответствующих внутреннему колебанию ν_1 . Вертикальными линиями показаны их полуширины (HWHH).

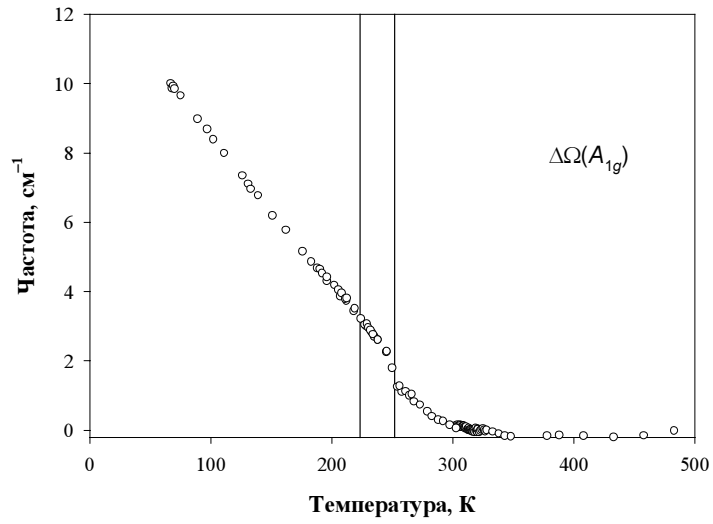


Рис. 18. Температурная зависимость сдвига частоты линии ν_1 относительно ее экстраполированного значения.

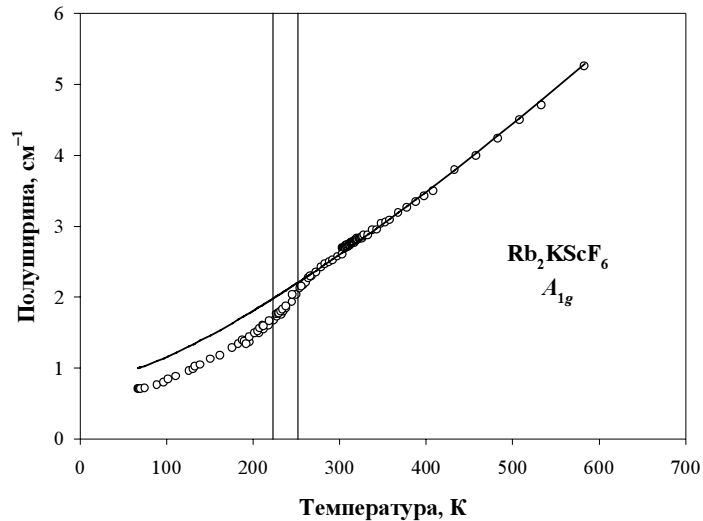


Рис. 19. Температурная зависимость полуширины (HWHH) линии ν_1 .
Кривая – результат экстраполяции.

Наличие двух близко расположенных линий в этой части спектра позволяет измерить их относительную интенсивность – результат показан на рис. 20. Несмотря на значительный разброс полученных величин (что обусловлено сильным перерассеянием света на доменной структуре образца) видно, что температурная зависимость интенсивности появившейся второй компоненты дублета близка к линейной, что характерно для переходов второго рода, либо первого, близкого ко второму. Наблюдается скачок интенсивности при переходе, что соответствует переходу первого рода и согласуется с данными [6].

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что фазовые переходы в Rb_2KScF_6 сопровождаются восстановлением мягких фононных мод; это позволяет отнести их к переходам типа смещения [8,9]. Как показывает теоретико-групповой анализ, собственные вектора обеих мягких мод выше точек перехода связаны с разворотом октаэдрических молекулярных ионов ScF_6^+ (см. табл. 1), тогда как ниже перехода G_1-G_2 симметрия допускает их взаимодействие с другими степенями свободы – в частности, со смещениями ионов рубидия. Обнаружены и интерпретированы аномалии температурных зависимостей параметров жестких решеточных мод и внутренних колебаний групп KScF_6 ; их количественный анализ подтверждает отнесение перехода G_0-G_1 ко второму роду, а G_1-G_2 – к первому роду, близкому ко второму. Малые значения полуширин линий и их температурные зависимости подтверждают, что затухание колебаний в высокосимметричной фазе определяется распадом фононов за счет их ангармонизма и не связано с наличием беспорядка в структуре, за исключением, возможно, предпереходной области.

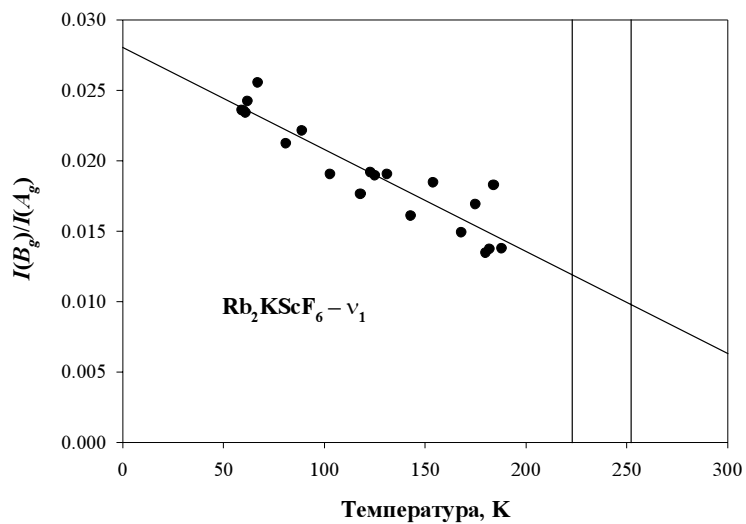


Рис. 20. Температурная зависимость относительной интенсивности компонент дублета в области внутреннего колебания ν_1 .
Прямая – результат линейной экстраполяции.

В заключение авторы выражают глубокую благодарность К. С. Александрову, И. Н. Флерову, В. И. Зиненко за предоставленные образцы и полезное обсуждение результатов. Работа выполнена при поддержке грантов INTAS 97-10177, РФФИ 00-02-17792, ККФН-РФФИ «Енисей-2002» 02-02-97707.

Литература

1. Александров К. С., Безносиков Б. В. Перовскитоподобные кристаллы. Новосибирск: Наука, 1997.
2. Buhner W., Gudel H. U. J. Soft Rotatory Mode and Structural Phase Transition in the Rare-Earth Bromo-Elpasolites $\text{Cs}_2\text{NaReBr}_6$. Phys. C, 1987, v. 20, no 25, pp. 3809–3827.
3. Knudsen G. P. Soft Mode and Structural Phase Transition in the Cubic Elpasolite $\text{Cs}_2\text{NaNdCl}_6$. Solid State Commun., 1984, v. 49, no 7, pp. 1045–1048.
4. Prokert F., Aleksandrov K. Neutron Scattering Studies on the Phase Transition and Phonon Dispersion in $\text{Cs}_2\text{NaBiCl}_6$. S. Phys. Status Solidi, 1984, v. b124, no 2, pp. 503–515.
5. Baldinozzi G., Sciau Ph., Bulou A. Raman Study of the Structural Phase Transition in the Ordered Perovskite Pb_2MgWO_6 . J. Phys. Condens. Matter., 1995, v. 7, no 10, pp. 8109–8117.
6. Флеров И. Н., Горев М. В., Мельникова С. В., Мисюль С. В., Воронов В. Н., Александров К. С. Фазовые переходы в эльпасолите Rb_2KScF_6 . ФТТ, 1992, т. 34, № 7, с. 2185–2195.
7. Зиненко В. И., Замкова Н. Г. Динамика решетки кристалла Rb_2KScF_6 в нестабильной кубической и тетрагональной фазах и стабильной моноклинной фазе. ФТТ, 1999б т. 41, № 7, с. 1297–1305.
8. Зиненко В. И., Замкова Н. Г. Теория структурного фазового перехода $Fm\bar{3}m \rightarrow I4/m$ в кристалле Rb_2KScF_6 . ЖЭТФ, 2000, т. 118, № 2, с. 359–373.
9. Flerov I. N., Gorev M. V., Aleksandrov K. S., Tressaud A., Granec J., Cousi M. Phase Transitions in Elpasolites (Ordered Perovskites). Mater. Sci. Eng., 1998, v. R24, no 3, pp. 79–152.
10. Cousi M., Khairoun S., Tressaud A. Structural Phase Transitions in $\text{Rb}_2\text{KM}^{\text{III}}\text{F}_6$ Elpasolites. Phys. Stat. Sol., 1986, v. a98, no 1, pp. 423–433.
11. Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Wiley, New York etc., 1991.
12. Balkanski M., Wallis R. F., Haro E. Anharmonic Effects in Light Scattering due to Optical Phonons in Silicon. Phys. Rev., 1983, v. B28, no 4, pp. 1928–1933.
13. Gonzalez J., Moya E., Chervin J. C. Anharmonic Effects in Light Scattering Due to Optical Phonons in CuGaS_2 . Phys. Rev., 1996, v. B54, no. 7, pp. 4707–4713.