

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

ФИЗИЧЕСКИЙ
ИНСТИТУТ
имени
П.Н.Лебедева



Ф И А Н

ПРЕПРИНТ

Л.П.АВАКЯНЦ, В.С.ГОРЕЛИК,
П.П.СВЕРБИЛЬ, А.В.ЧЕРВЯКОВ

14

**НЕУПРУГОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА
ВБЛИЗИ ТОЧКИ СЕГНЕТОЭЛАСТИЧЕСКОГО
ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА
В КРИСТАЛЛЕ ВАНАДАТА ВИСМУТА**

МОСКВА 2004

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

ФИЗИЧЕСКИЙ институт им. П.Н. Лебедева

**НЕУПРУГОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА ВБЛИЗИ ТОЧКИ
СЕГНЕТОЭЛАСТИЧЕСКОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА
В КРИСТАЛЛЕ ВАНАДАТА ВИСМУТА**

Л.П. Авакянц¹⁾, В.С. Горелик²⁾, П.П. Свербиль²⁾, А.В. Червяков¹⁾

1) Московский Государственный университет им. М.В. Ломоносова

2) Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН

Аннотация

Выполнены исследования спектров комбинационного рассеяния света и рассеяния Мандельштама-Бриллюэна вблизи точки сегнетоэластического фазового перехода в кристаллах ванадата висмута. Установлено присутствие в спектрах рассеяния света максимума интенсивности, соответствующего мягкой моде, ответственной за неустойчивость кристаллической решетки ванадата висмута в области сегнетоэластического фазового перехода. На основе анализа наблюдаемых спектров комбинационного рассеяния света и рассеяния Мандельштама-Бриллюэна сделан вывод о сильном взаимодействии мягкой оптической моды с акустической модой соответствующей симметрии. Развита теория рассеяния света на связанных модах кристаллической решетки на основе модели двух сильно взаимодействующих осцилляторов. Показано, что введение дополнительного осциллятора, сильно взаимодействующего с фундаментальной мягкой модой, приводит к сдвигу температуры структурного фазового перехода в сторону высоких температур.

Полученные результаты о возможности изменения температуры фазовых переходов при модификации колебательного спектра за счет введения дополнительных колебательных степеней свободы или путем размельчения макроскопического образца с формированием упорядоченной ультрадисперсной структуры – глобулярного кристалла – носят общий характер и могут быть использованы в дальнейшем для повышения температуры фазовых переходов в сегнетоэластиках, сегнетоэлектриках и сверхпроводниках.

Работа поддержана РФФИ (гранты 04-02-16237 и 02-02-16221).

Введение

Современные достижения в оптической электронике, акустике, и акустооптике во многом определяются тем, что в качестве материалов используются новые синтетические монокристаллы, проявляющие электрооптические, пьезооптические и акустооптические свойства, необходимые для приложений. Наряду с традиционно используемыми сегнетоэлектрическими кристаллами, такими как LiNbO_3 , $\text{KH}_2(\text{PO}_4)$ (KDP), LiTaO_3 и др., весьма перспективными для применений являются новые сегнетоэластические материалы (TeO_2 , Hg_2Cl_2 , BiVO_4 , $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$ и др.), обладающие аномально большими показателями преломления, малыми скоростями звука и, как следствие, высокой акустооптической эффективностью и сегнетоэлектрическими свойствами.

Исследование в этих материалах сегнетоэластического фазового перехода имеет как фундаментальное (связанное с исследованием общих механизмов структурных фазовых переходов), так и прикладное значение, состоящее в перспективе использования возникающей в области фазового перехода высокой лабильности решетки для создания новых, высокочувствительных технических устройств и приборов. При этом термостабильность параметров конкретных устройств, работающих при температурах, даже далеких от области фазового перехода, во многом определяются характером и величиной аномалий физических свойств в области фазового перехода.

Согласно современной теории структурных фазовых переходов в конденсированных средах диэлектрические, упругие и упругооптические аномалии кристаллов обусловлены нестабильностью кристаллической решетки относительно определенного колебания – так называемой мягкой моды, сильно взаимодействующей с другими модами. Взаимодействие мягкой моды с другими колебаниями кристаллической решетки может быть исследовано на основе анализа спектров ИК-поглощения, комбинационного рассеяния (КР) света и рассеяния Мандельштама-Бриллюэна (РМБ).

Такое взаимодействие приводит к перенормировке термодинамических характеристик фазового перехода. Это дает возможность изменения температуры фазового перехода за счет изменения параметров низкочастотных колебаний кристалла, посредством введения примесей, интеркалирования и т.д.

Необходимо отметить, что исследования влияния связи колебательных мод кристалла на упругие и упругооптические свойства ранее проводились в основном для сегнетоэлектриков. Для сегнетоэластических кристаллов, не обладающих пьезоэффектом, но с разрешенной симметрией линейным взаимодействием параметра порядка и деформации, следует ожидать аналогичных результатов.

В связи с этим в данной работе была поставлена задача исследования колебательных спектров в сегнетоэластическом кристалле ванадата висмута - BiVO_4 . Этот кристалл испытывает сегнетоэластический фазовый переход второго рода при $T_c = 522 \text{ K}$ и обладает высокой акустооптической эффективностью, малым затуханием звука и хорошим оптическим качеством, что делает его перспективным материалом для акустооптики.

Однако практическое применение этого материала было затруднено вследствие того, что до настоящей работы отсутствовали данные о показателях преломления, упругих модулях и их температурных зависимостях. Кроме того, отсутствие этих данных затрудняет сопоставление результатов эксперимента и теории фазового перехода в ванадате висмута.

Основная цель данной работы состоит в исследовании особенностей рассеяния света на акустических и оптических модах сегнетоэластического кристалла BiVO_4 при условии сильного взаимодействия между этими модами в диапазоне температур, включающем точку фазового перехода ($T_c = 522 \text{ K}$).

1. ТЕОРИЯ РАССЕЙЯНИЯ СВЕТА В ОБЛАСТИ СЕГНЕТОЭЛАСТИЧЕСКОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА.

1.1. Теория рассеяния света колебаниями кристаллической решетки при наличии связи между осцилляторами.

Детальное изучение фазовых переходов методами рассеяния света началось после того, как Гинзбург и Леванюк [1-3], а также

Кокрен [4] указали на особенности рассеяния света так называемыми мягкими модами вблизи точек фазового перехода второго рода.

Как известно [5-6], условием устойчивости кристаллической решетки является вещественность и отличие от нуля всех характеристических частот ω определяемых секулярным уравнением

$$|\Phi_{ij}^{\mu\nu} - m_{\mu} \omega^2 \delta_{\mu\nu} \delta_{ik}| = 0 . \quad (1.1)$$

Здесь Φ - матрица силовых констант, m - масса, δ - символ Кронекера.

Условие существования только положительных решений выполняется, если все главные миноры определителя матрицы Φ положительны, т.е.

$$\det|\Phi| > 0 \quad (1.2)$$

Очевидно, что для получения температурных зависимостей, входящих в матрицу Φ величин, в результате которых при определенной температуре будет нарушено условие (1.2), нельзя ограничиться чисто гармоническим приближением в исходных уравнениях. Однако, введение в эти уравнения даже малой ангармоничности, приводит к значительному усложнению всей задачи. В этом случае целесообразно искать нарушение условий (1.2) применительно к каким-либо отдельным (мягким) модам [7], определяющим изменение симметрии кристалла, а ангармоничность других мод учитывать через их взаимодействие с мягкими модами. При этом среднее значение нормальной координаты мягкой моды может служить параметром порядка, а рассмотрение диэлектрических, упругих и упругооптических аномалий можно попытаться провести с единой точки зрения в терминах стабильности кристаллической решетки.

Результаты взаимодействия колебательных мод кристалла наглядно проявляются в спектрах ИК поглощения, КРС и РМБ в виде характерных эффектов "расталкивания" линий и перераспределения ("перекачки") интенсивности от одной моды к другой [8, 9]. Особенности рассеяния света связанными колебательными состояниями в сегнетоэлектрических кристаллах детально исследованы в работах Горелика [8, 10]. В обзорах [8-11] приведена обширная литература, посвященная мягким сегнетоэлектрическим модам.

Для того чтобы понять суть процессов, происходящих при взаимодействии мягкой моды с другими фундаментальными колебаниями, обратимся к идеализированной модели двух связанных гармонических осцилляторов, рассмотренной в работе [8] (рис.1).

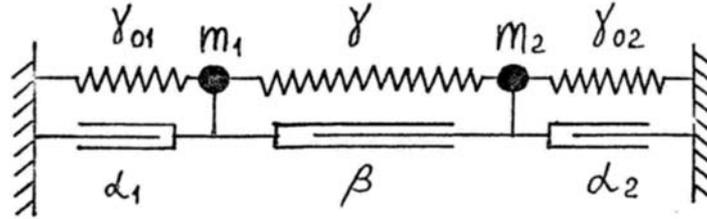


Рис. 1. Система двух связанных осцилляторов.

Уравнения движения для такой системы имеют вид:

$$m_1 \ddot{u}_1 = -\gamma - \gamma(u_1 - u_2) - \alpha_1 \dot{u}_1 - \beta(\dot{u}_1 - \dot{u}_2) \quad (1.3)$$

$$m_2 \ddot{u}_2 = -\gamma_{02} u_2 - \gamma(u_2 - u_1) - \alpha_2 \dot{u}_2 - \beta(\dot{u}_2 - \dot{u}_1) \quad (1.4)$$

Используя формализм функций Грина автором [8] было показано, что в системе возможно существование двух нормальных колебаний с частотами

$$\Omega_{\pm}^2 = \frac{1}{2}(\Omega_1^2 + \Omega_2^2) \pm \frac{1}{2} \sqrt{(\Omega_1^2 - \Omega_2^2)^2 + 4\Delta_{12}^2 \Delta_{21}^2}, \quad (1.5)$$

где

$$\Omega_{\pm}^2 = \frac{\gamma_{01} + \gamma}{m_1}, \quad \Omega_2^2 = \frac{\gamma_{02} + \gamma}{m_2}, \quad \Delta_{12}^2 = \frac{\gamma}{m_1}, \quad \Delta_{21}^2 = \frac{\gamma}{m_2}$$

$$\Gamma_1 = \frac{\alpha_1 + \beta}{m_1}, \quad \Gamma_2 = \frac{\alpha_2 + \beta}{m_2}, \quad \Gamma_{12} = -\frac{\beta}{m_1}, \quad \Gamma_{21} = -\frac{\beta}{m_2}$$

Спектральный состав неупруго рассеянного света для такого типа системы будет иметь вид

$$I(\Omega) = \left(\frac{\partial \alpha}{\partial u} \right)^2 \chi''(\Omega) |m(\Omega) + 1|, \quad (1.6)$$

где $\frac{\partial \alpha}{\partial u}$ - производная поляризуемости по нормальной координате, характеризующая интенсивность КР, $[m(\Omega) + 1]$ - фактор Бозе-Эйнштейна, $\chi''(\Omega)$ - мнимая часть восприимчивости

$$\chi(\Omega) = \sum_{i,j=1,2} p_i p_j G_{ij}(\Omega). \quad (1.7)$$

Коэффициенты p_i и p_j характеризуют вклад в интенсивность КР каждого из осцилляторов, $G_{ij}(\Omega)$ - функция Грина:

$$\|G_{ij}^{-1}\| = \left\| \begin{pmatrix} \Omega^2 - \Omega_1^2 + i\Gamma_1 \Omega & (\Delta_{12}^2 + i\Gamma_{12} \Omega) \\ (\Delta_{21}^2 + i\Gamma_{21} \Omega) & \Omega^2 - \Omega_2^2 + i\Gamma_2 \Omega \end{pmatrix} \right\| \quad (1.8)$$

Расстояние между значениями частот взаимодействующих осцилляторов определяется соотношением:

$$\Omega_+^2 + \Omega_-^2 = \sqrt{(\Omega_1^2 - \Omega_2^2)^2 + 4\Delta_{12}^2 \Delta_{21}^2} \quad (1.9)$$

Если парциальная частота одного из связанных осцилляторов сильно изменяется в зависимости от какого-либо внешнего параметра (температура, давление и т.д.) $\gamma_{01}/m_1 = f(p)$, а соответствующая частота другого осциллятора при этом остается неизменной $\gamma_{02}/m_2 = const$ (такой случай может реализоваться вблизи точки фазового перехода в кристалле), то при определенных значениях параметра наступает сильное взаимодействие между модами, сопровождающееся радикальной перестройкой частот в соответствии с (1.5). При равенстве частот $\Omega_1 = \Omega_2$ происходит их "расталкивание" на величину

$$\Delta_0 = \sqrt{2\Delta_{12}\Delta_{21}} = \gamma \sqrt{2/m_1 m_2} \quad (1.10)$$

Изменения в спектре при таком взаимодействии показаны на рис.2.

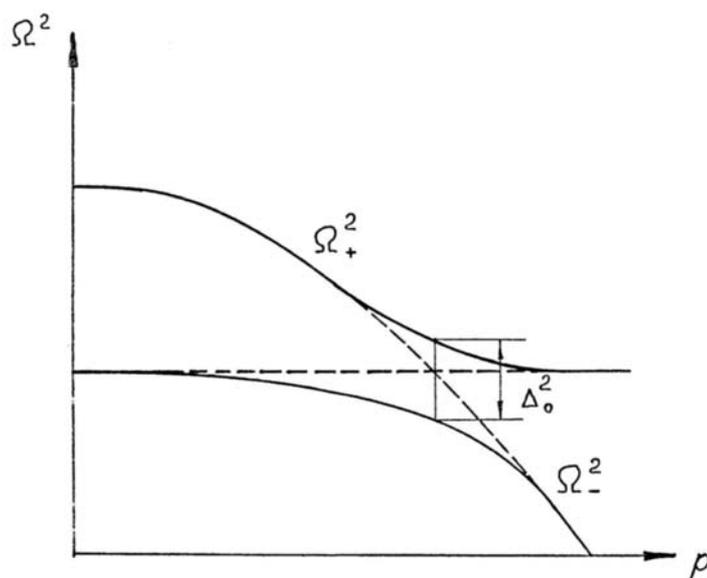


Рис. 2. Эффект "расталкивания частот" при взаимодействии двух осцилляторов.

При включении взаимодействия мягкой моды с каким-либо дополнительным колебанием, расположенным в области низких частот, происходит изменение характеристик фазового перехода. Предположим, что парциальная частота одной моды $\Omega_{01}^2 = \gamma_{01}/m_1 = a(\theta - T)$, а другой - $\Omega_{02}^2 = \gamma_{02}/m_2 = const$ ($\Omega_{02}^2 < \Omega_{01}^2$, θ - температура перехода). Используя соотношения (1.5) для перенормированной частоты мягкой моды, получаем

$$\Omega_-^2 = a'(\theta' - T) = \frac{1}{2} \left[a(\theta - T) + \frac{\gamma}{m_1} + \Omega_2^2 \right] - \frac{1}{2} \sqrt{\left[a(\theta - T) + \frac{\gamma}{m} - \Omega_2^2 \right]^2 + \frac{4\gamma^2}{m_1 m_2}} \quad (1.11)$$

При этом выражения для величин a' и θ' имеют вид

$$a' = a \frac{m_1(\gamma_{02} + \gamma)}{2\gamma\gamma_{02}} \left[\left(\frac{\gamma}{m_1} + \frac{\gamma_{02} + \gamma}{m_2} \right) - \sqrt{\left(\frac{\gamma_{02} + \gamma}{m_2} - \frac{\gamma}{m} \right)^2 + \frac{4\gamma^2}{m_1 m_2}} \right] \quad (1.12)$$

$$\theta' = \theta + \frac{1}{a} \cdot \frac{\gamma\gamma_{02}}{m_1(\gamma_{02} + \gamma)} \quad (1.13)$$

Из соотношений (1.12, 1.13) видно, как перенормируются характеристики фазового перехода за счет взаимодействия мягкой моды с низкочастотными модами кристалла и каким образом можно "управлять" этими характеристиками. В частности, при наличии взаимодействия мягкой оптической моды и деформации фазовый переход всегда происходит при температуре T_c , которая больше температуры T_0 фазового перехода системы без взаимодействия [12, 13]. Это дает возможность изменения температуры фазового перехода T_0 за счет изменения параметров низкочастотных колебаний кристалла, посредством введения примесей, интеркалирования, размельчения и различных внешних воздействий [8].

Важно отметить, что такого рода эффекты должны иметь место не только для структурных (в частности, сегнетоэлектрических и сегнетоэластических), но и для других фазовых переходов, характеризующихся наличием мягкой моды, т.е. описываемых теорией типа Гинзбурга - Ландау. Особый интерес с этой точки зрения представляет собой возможность повышения температуры сверхпроводящего фазового перехода вблизи поверхности сверхпроводника за счет контакта сверхпроводника с материалом, характеризующимся наличием высокодобротных решеточных мод в

области сверхпроводящей щели ($10 - 20 \text{ см}^{-1}$ для обычных сверхпроводников и $200 - 300 \text{ см}^{-1}$ для высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП)), а также за счет размельчения материала и реализации мелкодисперсной среды типа глобулярного фотонного кристалла.

Наиболее полно указанные эффекты исследованы для сегнетоэлектрических кристаллов. Как показано в [14] на примере сегнетоэлектрика KN_2PO_4 (KDP), взаимодействие акустических колебаний с оптической мягкой модой существенно влияет на акустические и акустооптические параметры сегнетоэлектрических кристаллов с линейной связью параметра порядка (спонтанная поляризация) и деформации через пьезоэффект. Так для KDP за счет перекачки энергии от мягкой оптической моды к акустической моде значение упругооптической постоянной $P_{эфф}$ в области фазового перехода возрастает в 6 раз, а в целом акустооптическая эффективность $M_2 = P_{эфф} / \rho v^2$ возрастает в 10 раз, так как фазовый переход в этом случае является сегнетоэластическим. При этом заметим, что разность температур $\Delta T = T_c - T_0$ характеризует величину этого взаимодействия и для KDP оставляет $\Delta T = 4,7 \text{ К}$ [15].

Указанная связь флуктуаций параметра порядка и деформации приводит также к специфической анизотропии акустических аномалий в одноосных сегнетоэлектриках, природа которой широко обсуждается в настоящее время в литературе [16-21].

Следует отметить, что исследование влияния связи колебательных мод кристалла с флуктуациями параметра порядка на упругие и упругооптические свойства проводились в основном для сегнетоэлектриков [14-19], в то время как для сегнетоэластиков, не обладающих пьезоэффектом, но с разрешенным симметрией линейным взаимодействием параметра порядка и деформации, следует ожидать аналогичных результатов.

1.2. Двухосцилляторная модель фазового перехода в ванадате висмута.

Впервые о фазовом переходе в BiVO_4 сообщалось в работах [22,23], где было показано, что данный кристалл является сегнетоэластиком, т.е. при $T_c = 523$ К ванадат висмута испытывает сегнетоэластический фазовый переход второго рода с изменением пространственной группы симметрии $I4_1/a \leftrightarrow I2/a$ или в терминологии Айзу $4/mF2/m$ [24]. Так как кристалл BiVO_4 является centrosymmetric в обеих фазах и для него отсутствует аномалия температурной зависимости диэлектрической проницаемости $\varepsilon(T)$ [22] при температуре фазового перехода T_c , то он относится к «чистым» сегнетоэластикам.

Температурные исследования отдельных линий комбинационного рассеяния света в ванадате висмута [25] привели к обнаружению температурно-зависимой мягкой оптической моды B_g - симметрии в высокотемпературной фазе, квадрат частоты которой линейно уменьшался с понижением температуры $\omega^2 \sim (T - T_c)$, не достигая нуля при температуре фазового перехода. Для анализа полученных из спектров КР данных авторы работ [25,26] предположили, что параметром порядка в этом случае является среднее значение нормальной координаты Q этого колебания и изменение симметрии кристалла при фазовом переходе связано с неприводимым представлением B_g исходной группы C_{4h} ($4/m$). В этом случае симметрия кристалла допускает линейное по Q взаимодействие параметра порядка и упругой деформации, компоненты которой преобразуются так же, как параметр порядка. Вследствие этого взаимодействия оптическая мода индуцирует сегнетоэластический фазовый переход. Упругий модуль связанный с координатой Q акустической моды стремится к нулю при температуре T_c , которая оказывается больше температуры фазового перехода (T_0) системы без учета обсуждаемого взаимодействия. Возникающая при этом спонтанная деформация ε_B^0 искажает элементарную ячейку высокотемпературной фазы и понижает симметрию кристалла.

Сильная связь оптических и акустических колебаний в ванадате висмута подтверждается результатами нейтронографических исследований [27] и наличием мягкой акустической моды, проявляющейся в спектрах РМБ [28 - 32]. Однако эти исследования были выполнены только для одной геометрии рассеяния, что не позволило достаточно полно исследовать динамику акустических свойств кристалла ViVO_4 . Более того, до настоящей работы отсутствовали экспериментальные данные о значениях упругих модулей обсуждаемых кристаллов и их температурной зависимости.

В работах [33-36] наиболее полно систематизированы и проанализированы экспериментальные и теоретические результаты работ по исследованию структурного сегнетоэластического фазового перехода в ванадате висмута и построен термодинамический потенциал типа Ландау. Разложение в ряд по степеням параметра порядка Q разности свободной энергии Гиббса между двумя фазами ванадата висмута имеет вид:

$$\Delta G = \Delta G_{opt} + \Delta G_{ak} + \Delta G_{int} + \Delta G_{ext} . \quad (1.14)$$

Здесь
$$\Delta G_{opt} = \frac{1}{2} m \omega_0^2 Q^2 + \frac{1}{4} B Q^4, \quad m \omega_0^2 = A_0 (T - T_0); \quad (1.15)$$

$$\begin{aligned} \Delta G_{ac} = & \frac{1}{2} C_{11}^0 (\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2) + \frac{1}{2} C_{33}^0 \varepsilon_3^2 + \frac{1}{2} C_{44}^0 (\varepsilon_4^2 + \varepsilon_5^2) + \\ & + \frac{1}{2} C_{66}^0 \varepsilon_6^2 + C_{12}^0 \varepsilon_1 \varepsilon_2 + C_{13}^0 \varepsilon_3 (\varepsilon_1 + \varepsilon_2) + C_{12}^0 \varepsilon_6 (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) \end{aligned} \quad (1.16)$$

- вклад акустических мод, определяемый упругой энергией $\frac{1}{2} C_{\mu\nu}^0 \varepsilon_\mu \varepsilon_\nu$ [37];

$$\begin{aligned} \Delta G_{int} = & -k_1 Q [m' (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) + n' \varepsilon_6] - \\ & - k_2 Q^2 [m'' (\varepsilon_1 + \varepsilon_2) + n'' \varepsilon_3] - \frac{1}{2} k_3 Q (\varepsilon_4^2 - \varepsilon_5^2) - k_4 Q \varepsilon_4 \varepsilon_5 \end{aligned} \quad (1.17)$$

- энергия взаимодействия мягкой оптической и акустических мод;

$$\Delta G_{ext} = - \sum_{\mu=1}^6 \sigma_\mu \varepsilon_\mu = - \sum_{i,j=1}^3 \sigma_{ij} \varepsilon_{ij} \quad (1.18)$$

- результат влияния приложенных извне напряжений.

Используя термодинамический потенциал, содержащий выражения (1.14 - 1.17) (без учета внешних воздействий), в работе [34] были рассчитаны теоретические зависимости величин различных спонтанных деформаций от температуры и давления, а

также аналогичные зависимости для матрицы упругих модулей. Предсказано аномальное поведение акустических свойств ванадата висмута в окрестности точки фазового перехода.

Особый интерес представляет исследование доменной структуры BiVO_4 , теоретические и экспериментальные аспекты которой обсуждаются в работах [38-44]. Как показано в [7], акустической мягкой модой с волновым вектором $\vec{q} = 0$ является поперечная волна акустической деформации с направлением распространения, коллинеарным доменным границам кристалла. Поэтому температурные исследования параметров доменной структуры дают информацию об изменении направления распространения мягких акустических мод в кристалле при изменении температуры. Кроме того, данный кристалл является примером необычного типа двойникования, при котором плоские доменные границы не только не совпадают с выделенными симметрией направлениями, но и вообще не являются кристаллографическими плоскостями с рациональными индексами Миллера. При этом, как отмечается авторами работы [38], должно наблюдаться зависящее от температуры изменение ориентации доменных стенок, которые лишь при $T = T_c$ являются 90 - градусными.

На основании работ [36, 39 - 43] в работе [38] была построена теория двойникования в ванадате висмута. Авторами работы [36] были рассчитаны температурные зависимости параметров доменной структуры. Однако, прямых измерений этих величин, позволяющих проверить выводы работ [36, 38], проведено не было.

Дискуссионным является также вопрос о количестве типов доменов в кристаллах BiVO_4 . В ряде работ, например в [42, 44], предполагается наличие только двух типов доменов. Однако, в работах [38, 43] предсказывается существование четырех типов доменов в ванадате висмута и получены условия совместности кристаллической структуры на границах соседних доменов. Из этих условий следует, что домены должны разворачиваться друг относительно друга, поскольку в каждом типе доменов кристаллический базис изменяется таким образом относительно базиса параэластической фазы кристалла, чтобы кристаллическая

На рабочем столике гониометра был установлен термостат. При этом столик термостата был жестко связан с поворотным столиком гониометра, а корпус термостата был жестко связан с неподвижной частью гониометра, что обеспечивало неподвижность оптического окна термостата по отношению к автоколлимационной трубе гониометра. Температура в термостате устанавливалась и поддерживалась постоянной в течение времени, необходимого для измерения при помощи терморегулятора с точностью не хуже 0,1 К. В качестве источника света использовался He-Ne лазер ЛГ-56 ($\lambda = 6328 \text{ \AA}$). Контрольные измерения проводились для плавленого кварца и дали значение показателя преломления $n = 1,4572 \pm 0,0002$ при $T = 293 \text{ K}$), что хорошо согласуется с данными работы [48]: $n = 1,45729 \pm 0,00004$.

2.2. Установка для измерения продольной деформации.

Измерение продольной деформации ε_3 проводилось на установке, блок-схема которой приведена на рис. 4. Основу установки представляет интерференционный дилатометр, который построен по модифицированной схеме интерферометра Майкельсона с использованием в качестве делительного зеркала призмы Кастерса. В качестве источника света применялся He-Ne лазер ЛГ-78 ($\lambda = 6328 \text{ \AA}$).

Луч света лазера 4 падал на одну из боковых граней призмы Кастерса 3 и делился на ее полупрозрачной границе S на два одинаковых по интенсивности луча 1 и 2. Луч 1, отражаясь от границы S и входной боковой грани призмы, выходил через основание призмы нормально к его поверхности и падал нормально на одну из параллельных граней измеряемого образца. Отражаясь от поверхности образца, луч 1 шел обратно по тому же пути до границы S, где снова делился пополам. Часть излучения направлялась обратно к лазеру, а другая часть (луч 1'), пройдя границу S, была перпендикулярна поверхности другой боковой грани призмы. Луч 2 проходил через прозрачную границу S, отражался от второй боковой грани призмы, выходил нормально к основанию призмы и падал нормально на зеркальную поверхность, с которой была совмещена другая из плоскопараллельных граней измеряемого образца.

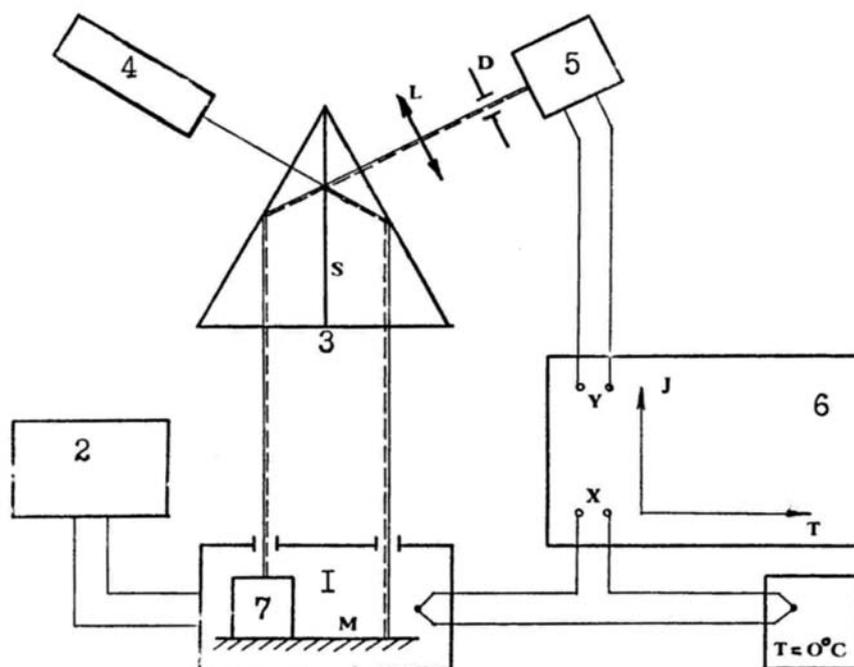


Рис. 4. Блок-схема установки для измерения продольных деформаций: 1 - оптический термостат, 2 - терморегулятор, 3 - призма Кастера, 4 - лазер, 5 - фотоприемник, 6 - двухкоординатный самописец, 7 - образец.

Отражаясь от зеркала, луч 2 шел обратно по тому же пути до границы S, где делился пополам. Часть излучения, проходя через границу S, возвращалась к лазеру, а другая часть (луч 2') падала нормально к поверхности другой боковой грани призмы. Лучи 1' и 2', пройдя почти одинаковый оптический путь, собирались линзой и давали устойчивую интерференционную картину. Плавное изменение одного из оптических путей (удлинение образца вследствие температурного расширения или сжатия) приводило к движению интерференционной картины. Такая оптическая схема позволяла измерять изменение дифференциальной разности хода лучей, отраженных от параллельных граней плоскопараллельной пластины, и обеспечивала высокую стабильность интерференционной картины из-за малого пространственного разнесения плеч интерферометра.

Для изучения температурной зависимости продольных деформаций образец BiVO_4 и зеркало помещались в оптический термостат. Необходимая для исследований температура в термостате задавалась и поддерживалась постоянной с точностью не хуже 0,1 К. В качестве датчика температуры использовалась дифференциальная

хромель-алюмелевая термопара. Напряжение с термопары подавалось на X-вход самописца. Изменение интенсивности света, обусловленное движением интерференционной картины регистрировалось фотоприемником, сигнал от которого поступал на Y-вход самописца. В результате на планшете самописца получалась температурная зависимость относительного удлинения кристалла. Величина деформации ε_3^0 рассчитывалась по формуле $\varepsilon_3 = \Delta l/l = m\lambda/2l$, где Δl - изменение длины l кристалла вдоль оси Z ($l = 4$ мм); m - число порядков интерференции, пересекших входную щель D фотоприемника; $\lambda = 6328 \text{ \AA}$ - длина волны источника света.

2.3. Установка для изучения температурных зависимостей параметров доменной структуры и измерения компонентов тензора спонтанной деформации.

Получение температурных зависимостей $p(T)$ - тангенс угла наклона доменной границы W' к кристаллографическому направлению $[010]$ и $\mu(T)$ (μ - величина, на которую отличается угол между доменными стенками от 90°) и измерения компонентов тензора спонтанной деформации кристалла проводились на установке, которая использовалась для измерения главных показателей преломления. Для этой цели установка была дополнена микроскопом МБС-1, который был укреплен на неподвижной части гониометра ГС-5. На рабочем столике гониометра устанавливался термостат с тремя оптическими окнами O_1 , O_2 , O_3 (рис. 5). Столик термостата, на который устанавливался исследуемый кристалл, был жестко связан с рабочим столом гониометра, а корпус термостата и микроскоп МБС-1 были жестко связаны с неподвижной частью гониометра. Это обеспечивало неподвижность окна O_1 по отношению к автоколлиматору, в то время как исследуемый образец мог быть повернут на любой угол. Такой способ позволяет измерять изменение углов между участками боковых граней призмы, относящихся к различным доменам с точностью $10''$ - $20''$. Одновременно через окна O_2 и O_3 можно было наблюдать доменные границы исследуемого образца с помощью микроскопа и подсветки S, L, M (см. рис. 5).

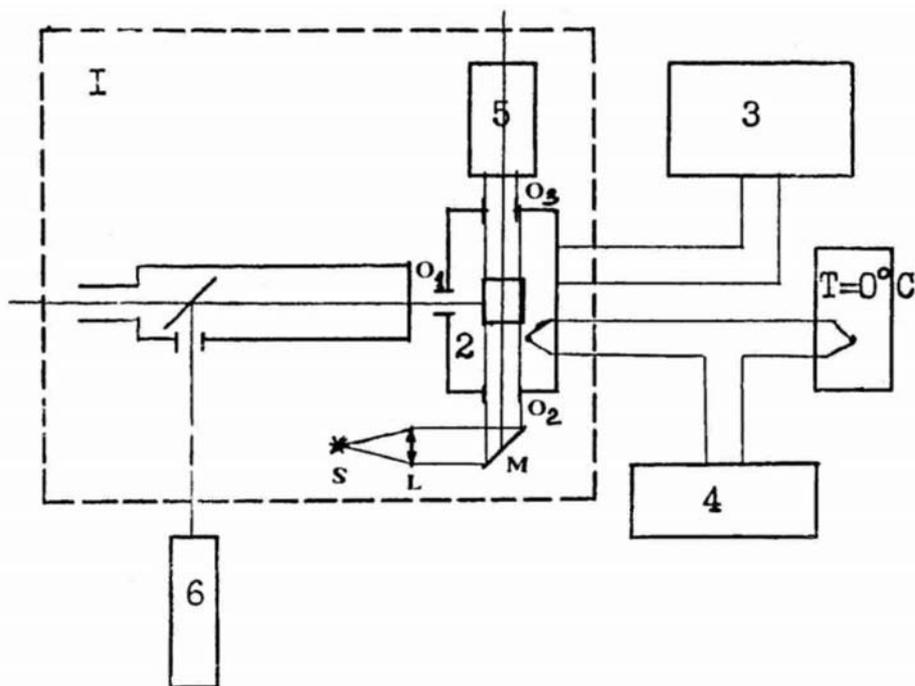


Рис. 5. Блок-схема установки для измерения сдвиговых деформаций и изучения параметров доменной структуры кристалла BiVO_4 . 1 - гониометр ГС-5, 2 - оптический термостат, 3 - терморегулятор, 4 - измеритель температуры, 5 - микроскоп МБС-1, 6 - лазер, S, L, M - подсветка (S - лампа, L - линза, M - поворотное зеркало).

Измерение зависимостей $p(T)$ и $\mu(T)$ проводилось следующим образом: терморегулятором устанавливалась и поддерживалась постоянной в течение времени, необходимого для измерения, определенная температура с точностью не хуже 0,1 К. Затем поворотом столика гониометра осуществлялось последовательное совмещение нитей перекрестия окуляра микроскопа с измеряемыми направлениями и по разности показаний гониометра находился угол между ними. Ошибка измерений определялась точностью совмещения нити окуляра с изображением доменной границы или ребра призмы и составляла $\pm 5'$. Определение температурной зависимости компонентов тензора спонтанной деформации монокристалла ванадата висмута проводилось путем измерения температурной зависимости изменения угла призмы, использовавшейся ранее для исследования температурной зависимости главных показателей преломления. Измерение углов призмы проводилось автоколлимационным методом через

оптическое окно O_1 . Точность измерения углов при этом составляла $10''$ - $20''$.

2.4. Установка для исследования температурных зависимостей спектров КР в кристаллах ванадата висмута.

Исследование оптической мягкой моды проводилось на автоматизированном КР-спектрометре, блок-схема которого приведена на рис. 6.

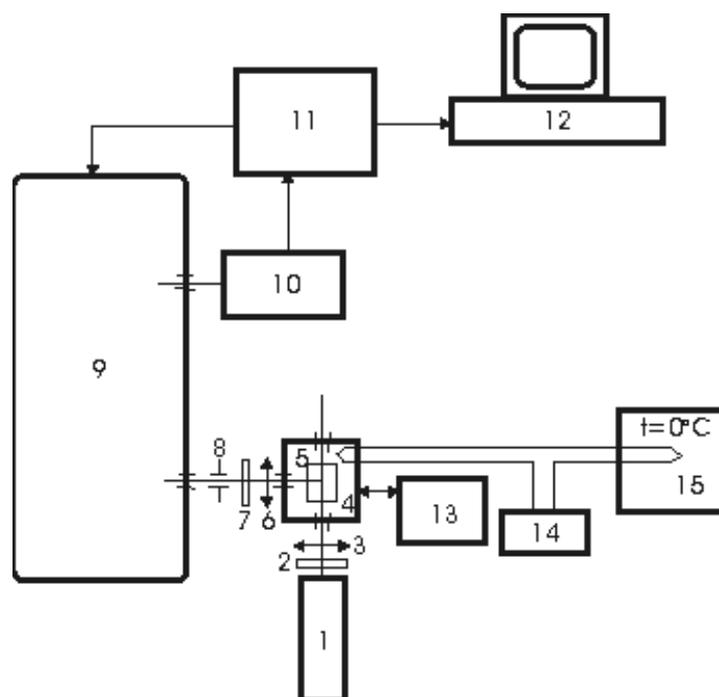


Рис. 6. Блок-схема автоматизированного КР – спектрометра: 1 – лазер ЛГ-38, 2 - поляризатор, 3, 6 - объективы, 4 - оптический термостат, 5 - образец, 7 - анализатор, 8 - диафрагма, 9 – спектрометр ДФС –12, 10 – ФЭУ и формирователь счётных импульсов, 11 - блок сопряжения, 12 – компьютер, 13 - терморегулятор, 14 – измеритель температуры, 15 –термос с тающим льдом.

Исследуемый образец 5 помещался в оптический термостат 4. Температура в термостате устанавливалась и поддерживалась терморегулятором 13 постоянной в течении времени необходимого для снятия спектра с точностью $0,1$ К. Измерение температуры проводилось с помощью хромель-алюмелевой дифференциальной термопары, холодный спай которой находился при температуре $T = 0^\circ \text{C}$. КР в образце возбуждалось излучением гелий-неонового лазера

1 ($\lambda = 6328 \text{ \AA}$, мощность – 20 мВт). Изображение рассеивающего объема формировалось объективом 3 на входной щели автоматизированного спектрометра 9, управляемого с компьютера 12 через блок сопряжения 11. С помощью поляроидов 1 и 6 реализовывалась необходимая поляризационная геометрия КР. Диафрагма 8 убирала блики, связанные с диффузным рассеянием света на границах образца. Спектры КР регистрировались фотоэлектронным умножителем ФЭУ-79, работающем в одноэлектронном режиме. Импульсы с ФЭУ преобразовывались формирователем счетных импульсов 10 и поступали на счетчик в блок сопряжения 11. Время счета задавалось программно. Регистрируемый спектр отображался на экране монитора, с последующей записью в память компьютера 12.

2.5. Установка для исследования температурных зависимостей параметров акустических мод ванадата висмута.

Для исследования акустических мягких мод использовалась установка, блок-схема которой представлена на рис.7. Установка состояла из пьезосканируемого интерферометра Фабри-Перо (ИФП) 11, управляемого с компьютера 18 через блок сопряжения 14, оптического термостата 6 с системой стабилизации и измерения температуры (на рисунке не показаны), оптического модулятора 4-7-7'-8-9, лазера ЛГ-38 ($\lambda = 6328 \text{ \AA}$, мощность 20 мВт) 1 и устройства счета фотонов 17. Образец 5 устанавливался в оптическом термостате 6, снабженном системой стабилизации и измерения температуры, устройство, работа и характеристики которой описаны выше. Излучение лазера 1 фокусировалось линзой 2 так, что перетяжка проходила через исследуемый кристалл, и находилась в фокусе линзы 10. Рассеянный свет трижды проходил ИФП (11), отражаясь от уголковых отражателей 12 и 13. Изображение колец равного наклона фокусировалось объективом 15 и через диафрагму 16 и интерференционный фильтр попадало на фотокатод ФЭУ-136, работающего в режиме счета фотонов. Импульсы с ФЭУ, преобразованные формирователем счетных импульсов 17, поступали на счетчик в блок сопряжения 14. Время счета задавалось программно.

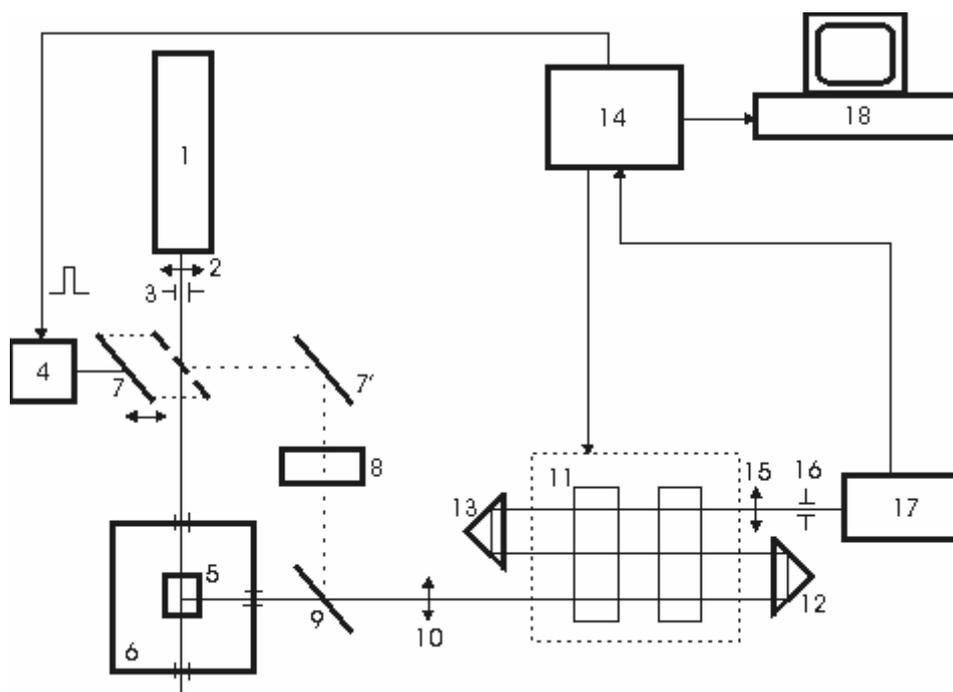


Рис. 7. Блок-схема автоматизированного РМБ – спектрометр: 1 - лазер, 2 - фокусирующая линза, 3 - диафрагма, 4 - электромагнитный переключатель 5 - образец, 6 - термостат, 7 - подвижное зеркало, 7' – поворотное зеркало, 8 – фильтр-рассеиватель, 9 - стеклянная пластина, 10,15 – собирающая свет оптика, 11 – интерферометр Фабри – Перо (ИФП), 12,13 - уголковые отражатели, 14 - блок сопряжения с блоком управления ИФП, 16 - выходная диафрагма, 17 – ФЭУ и формирователь счетных импульсов, 18 - компьютер.

Записываемый спектр отображался на экране монитора компьютера 18. Сканирование и автоматическая подстройка ИФП осуществлялась цифроаналоговым преобразователем (ЦАП), находящимся в блоке сопряжения, через специально разработанный трехканальный высоковольтный усилитель (блок управления ИФП). Для того, чтобы иметь возможность настраивать ИФП (а также осуществлять автоматическую подстройку), не изменяя положения образца, в установку был введен оптический модулятор, управляемый программно и состоящий из электромеханического модулятора 4 с подвижным зеркалом 7, поворотного зеркала 7', фильтра-рассеивателя 8 и плоско-параллельной стеклянной пластины 9. При помощи этого модулятора свет проходит через интерферометр, минуя образец, когда необходима ручная настройка

и автоподстройка ИФП и на время прохождения центральных максимумов и обратного хода. Это позволяло выбрать оптимальную для программы настройки величину интенсивности центральных максимумов при помощи фильтра 8.

3. СВЯЗЬ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КРИСТАЛЛА BiVO_4 С ИЗМЕНЕНИЯМИ ПАРАМЕТРА ПОРЯДКА.

3.1. Исследования спонтанной деформации моноклинного кристалла BiVO_4 .

Для количественного описания характеристик рассеяния света в кристаллах необходимы данные о температурных зависимостях показателей преломления и параметра порядка, т.е. спонтанной деформации. Методики измерения этих величин для кристаллов BiVO_4 были описаны ранее в работах [49-55].

В случае собственного сегнетоэластического фазового перехода параметром порядка является спонтанная деформация. Как отмечалось выше, фазовый переход в ванадате висмута индуцируется мягкой оптической модой, нормальная координата которой, как следует из работы [36], связана со смещением ионов Bi^{3+} и преобразуется по B_g - представлению исходной группы симметрии C_{4h} . Взаимодействие этой моды с акустической модой ε_B той же симметрии приводит к "конденсации" этой моды [26]. Это приводит к появлению при $T < T_c$ спонтанной деформации ε , которая искажает элементарную ячейку высокотемпературной (параэластической) фазы, превращая ее из тетрагональной (с параметрами a_T, c_T) в моноклинную (с параметрами a_M, b_M, c_M, γ) [36]:

$$\varepsilon_s = \begin{pmatrix} -a & b & 0 \\ b & a & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \text{ где } a = \frac{a_M - b_M}{a_T}, \quad b = \text{tg} \left[\frac{90^\circ - \gamma}{2} \right] \quad (3.1)$$

При этом спонтанная деформация низкотемпературной (сегнетоэластической) фазы имеет форму $\varepsilon_B = m(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) + n\varepsilon_6$, а акустическая мягкая мода в параэластической фазе содержит комбинации $(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)$ и ε_6 , которые преобразуются по B_g -представлению группы симметрии C_{4h} [32,34] и соответствуют сдвиговой деформации кристалла [37].

Предложенный механизм фазового перехода в BiVO_4 предполагает также наличие сильного взаимодействия мягкой оптической моды с акустической модой ε_A , компоненты деформации которой преобразуются по единичному представлению A_g исходной группы симметрии C_{4h} и имеют вид $\varepsilon_A = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3$.

Исследование температурных зависимостей спонтанных деформаций проводились нами на монокристаллах и поликристаллах ванадата висмута. На монокристаллах BiVO_4 измерялись: а) сдвиговые деформации B_g - симметрии $\varepsilon_B = m(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) + n\varepsilon_6$ по изменению угла призмы, вырезанной из монокристалла BiVO_4 ; б) продольные деформации A_g - симметрии ε_A . На поликристалле ванадата висмута проводились температурные измерения некоторых компонентов тензора спонтанной деформации.

Для определения $\delta\theta$ изменения угла θ между направлением $[\cos\theta, \sin\theta, 0]$ в кристалле и осью X под действием спонтанной деформации рассмотрим линейный элемент $\delta\vec{r} = PQ$ (рис. 8).

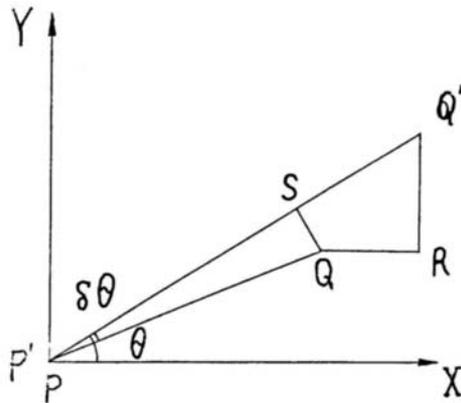


Рис. 8. Изменение угла θ при деформации кристалла.

Если смещение точки P определяется вектором \vec{u} , то смещение точки Q будет равно $\vec{u} + \frac{\partial \vec{u}}{\partial \vec{r}} \cdot \delta\vec{r} = \vec{u} + \hat{\omega} \cdot \delta\vec{r} + \hat{\varepsilon} \cdot \delta\vec{r}$, где $\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right)$ - тензор малых деформаций, а $\omega_{ik} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_k} - \frac{\partial u_k}{\partial x_i} \right)$ - тензор малых вращений.

$$\text{Учитывая, что } QR = \sum_k (\omega_{1k} + \varepsilon_{1k}) \cdot \delta x_k, \quad RQ' = \sum_k (\omega_{2k} + \varepsilon_{2k}) \cdot \delta x_k,$$

$QS = -QR \cdot \sin \theta + RQ' \cdot \cos \theta$, получим:

$$\delta\theta = \frac{QS}{\delta r} = \omega_{21} + \frac{1}{2}(\varepsilon_{22} - \varepsilon_{11})\sin 2\theta + \varepsilon_{12} \cos 2\theta . \quad (3.2)$$

Выражение (3.2) справедливо как для моноклинических, так и для полимоноклинических кристаллов.

Для измерения сдвиговой спонтанной деформации B_g - типа симметрии $\varepsilon_B^0 = m \cdot (\varepsilon_1^0 - \varepsilon_2^0) + n \cdot \varepsilon_6^0$ использовался моноклинический образец BiVO_4 , представляющий собой прямую призму, боковые грани которой были нормальны плоскости симметрии кристалла (001) и составляли углы $\theta_1 = 105^\circ$ и $\theta_2 = 114^\circ$ с положительным направлением оси X. Исследование изменения угла призмы, образованного этими гранями, в зависимости от температуры проводилось на установке, которая использовалась для измерения показателей преломления и описана в [55]. Используя (3.2) можно показать, что изменение угла призмы, вызванное деформацией ε_B^0 равно:

$$\Delta\varphi = a \cdot (\sin 2\theta_2 - \sin 2\theta_1) + b \cdot (\cos 2\theta_2 - \cos 2\theta_1), \quad (3.3)$$

где $a = \frac{a_M - b_M}{2a_T}$, $b = \text{tg}\left(\frac{90^\circ - \gamma}{2}\right)$.

При значениях параметров тетрагональной ячейки a_T и моноклинической ячейки a_M , b_M , γ при $T = 300$ К, установленных в [36], получаем $\Delta\varphi = 3,1 \cdot 10^{-3}$, что удовлетворительно совпадает с измеренным нами значением $\Delta\varphi = 3,5 \cdot 10^{-3}$ [50]. На рис. 9 приведены полученные экспериментально температурные зависимости $\Delta\varphi \sim \varepsilon_B^0$. Видно, что температурная зависимость деформации ε_B^0 в интервале температур 300 – 522 К может быть аппроксимирована функцией $(T_c - T)^{1/2}$.

Измерение температурной зависимости продольной деформации ε_3^0 , относящейся к A_g – типу симметрии, проводилось на установке, принцип действия которой представлен в [50]. Полученная экспериментально температурная зависимость деформации ε_3 приведена на рис. 9.

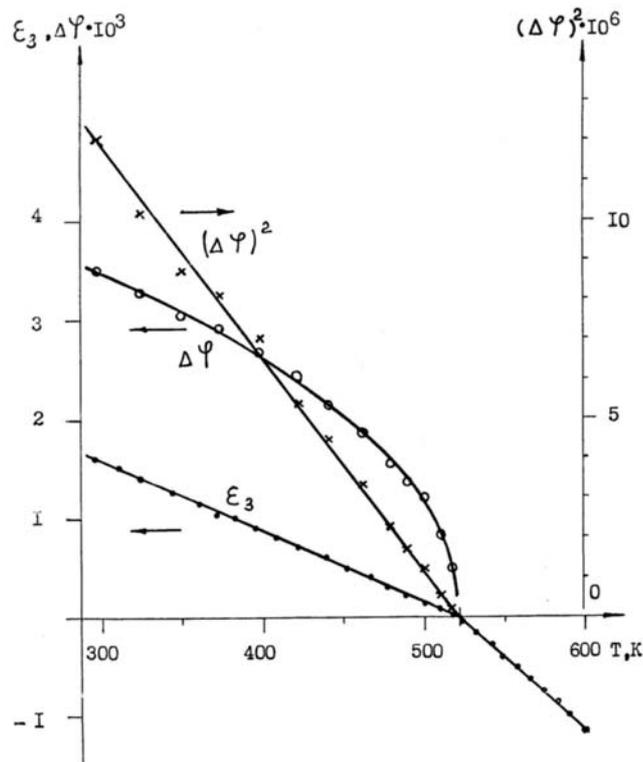


Рис. 9. Температурная зависимость деформации ε_3 и величин $\Delta\varphi$ и $(\Delta\varphi)^2$.

Относительное удлинение кристалла при изменении температуры от 295 до 566 К составляет $1,8 \cdot 10^{-3}$ [50], что удовлетворительно согласуется с величиной $1,5 \cdot 10^{-3}$, рассчитанной по данным работы [51]. Коэффициент линейного расширения кристалла изменяется скачком при $T = T_c$ от значения $\alpha_1 = (18,9 \pm 0,6) \cdot 10^{-6}$ град $^{-1}$ до $\alpha_2 = (5,3 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$ град $^{-1}$ за счет спонтанной деформации ε_3^0 , возникающей при $T < T_c$.

Для анализа полученных результатов воспользуемся разложением по Q , ε_B и ε_3 той части плотности свободной энергии кристалла, которая зависит от этих переменных:

$$F - F_0 = \frac{1}{2} A_0 (T - T_0) Q^2 + \frac{1}{4} B Q^4 + k_B \varepsilon_B Q + k_3 \varepsilon_3^0 Q^2 + \frac{1}{2} C_B \varepsilon_B^2 + \frac{1}{2} C_{33}^0 \varepsilon_3^2. \quad (3.4)$$

Здесь константы A_0 , B , k_B , k_3 , C_B , C_{33}^0 предполагаются не зависящими от температуры. Первые и последние два члена разложения (3.4) соответствуют энергии оптического и акустических фононов симметрии B_g и A_g , а третий и четвертый члены разложения характеризуют связь соответствующих мод. Используя условия

равновесия $\frac{\partial F}{\partial Q} = 0$, $\frac{\partial F}{\partial \varepsilon} = 0$, получаем равновесные значения деформации и параметра порядка

$$Q_0^2 = \begin{cases} 0, & \text{при } T \geq T_c \\ -\frac{A(T - T_c)}{B(1-x)}, & \text{при } T < T_c \end{cases}, \quad \varepsilon_B^0 = -\frac{k_B}{C_B} Q_0, \quad \varepsilon_3^0 = -\frac{k_3}{C_{33}^0} Q_0^2. \quad (3.5)$$

Здесь $x = \frac{2k_3^2}{BC_{33}^0}$, $T_c - T = \frac{k_A^2}{AC_B}$ - параметры, характеризующие связь

акустических мод ε_B и ε_3 с оптической мягкой модой. Наблюдаемые экспериментально температурные зависимости спонтанных деформаций ε_B^0 и ε_3^0 (рис. 9) подтверждают предсказываемую теорией линейную и квадратичную зависимость равновесных значений деформаций B_g - и A_g -типов симметрии и параметра порядка. Линейные зависимости $(\Delta\varphi)^2$ и ε_3^0 (см. рис. 9) соответствуют предполагаемой температурной зависимости деформаций ε_A и ε_B и показывают, что поведение параметра порядка в BiVO_4 в интервале температур 300 – 600 К согласуется с теорией Ландау. Полученные нами [50] экспериментальные данные свидетельствуют о сильной связи между упругой деформацией ε_A и ε_B и параметром порядка. Это подтверждает механизм фазового перехода в BiVO_4 , предложенный в работе [26].

3.2. Температурная зависимость параметров доменной структуры и спонтанной деформации полидоменного кристалла BiVO_4 .

В работе [35] было показано, что акустические мягкие моды распространяются в кристаллах BiVO_4 по направлениям, коллинеарным направлениям доменных границ. Для того, чтобы получить информацию об изменении направления распространения акустических мод в кристалле в зависимости от температуры, достаточно исследовать температурное поведение доменных границ.

Кроме того, как уже отмечалось выше, доменная структура ванадата висмута является примером необычного типа двойникования, при котором образование доменных границ

происходит не по выделенным симметрией кристаллографическим направлениям, а определяется величиной спонтанной деформации кристалла. Как было показано в [38,40], вследствие температурной зависимости спонтанной деформации ε_s ориентация доменных границ и угол между ними должны быть температурно-зависимыми. Исходя из макроскопических условий совместности деформации на границе доменов [40], в работе [38] было показано, что при $T = T_c$ в BiVO_4 возможно образование двух типов (S_1 и S_2) доменов с образованием 90-градусных плоских границ, ориентация которых $(p,1,0)$, $(1,-p,0)$ относительно кристаллографической системы координат прототипа определяется величиной компонентов спонтанной деформации

$$p = \left[b + (a^2 + b^2)^{1/2} \right] \cdot a^{-1}, \quad (3.6)$$

где

$$a = \frac{a_M - b_M}{2a_T}, \quad b = \text{tg} \left(\frac{90^\circ - \gamma}{2} \right) \quad (3.7)$$

Соотношение (3.6) получено в предположении, что при $T = T_c$ компоненты спонтанной деформации возможных ориентационных состояний S_1 и S_2 связаны поворотом на угол $\pi/2$ (C_4 - теряемый при фазовом переходе элемент симметрии). При $T < T_c$ это не имеет места, и для нахождения ориентации доменных стенок следует использовать микроскопическое условие когерентности доменной границы [38]. При этом соотношение (3.6) остается справедливым, если его рассматривать по отношению к неортогональной кристаллографической системе координат моноклинной сингонии. При этом для совместности доменов необходим дополнительный поворот граничащих доменов на угол $\pm \mu/2$, величина которого также определяется спонтанной деформацией [38,41,43]:

$$\text{tg} \mu = 2(a^2 + b^2)^{1/2} \quad (3.8)$$

Таким образом, вследствие температурной зависимости спонтанной деформации, ориентация доменных границ (определяемая величиной p) и угол между ними (равный $\pi/2 \pm \mu$) также должны зависеть от температуры.

С учетом взаимного поворота соседних доменов на угол $\mu/2$, тензор спонтанной деформации может быть записан следующим образом [38,41,43]:

$$\varepsilon^s(S) = \pm \begin{pmatrix} -a & b \\ b & a \end{pmatrix} \pm \begin{pmatrix} 0 & \mu/2 \\ -\mu/2 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.9)$$

Так как доменные границы параллельны оси симметрии кристалла и задачу можно рассматривать как двумерную, здесь и в дальнейшем опущены несущественные компоненты ε^s . Различные комбинации знаков в (3.9) отвечают четырем возможным ориентационным состояниям, которые обозначены как S_1^+ , S_2^+ , S_1^- , S_2^- . При этом совместными будут состояния, для которых верхние индексы, указывающие направления поворота доменов, различны.

Для измерения температурных зависимостей $p(T)$, $\mu(T)$ и их сравнения с теоретически предсказанными [38], нами использовался образец BiVO_4 , который представлял собой прямую призму с основанием, параллельным плоскости симметрии кристалла (001). Образец был разбит на несколько крупных доменов, причем наблюдались оба типа доменных границ (рис. 10). Измерение угла между доменными границами, а также угла θ между направлением доменной границы W_1 и ребром призмы (направление 010), проводились нами на установке, описанной ранее [52].

При $T = 300$ К наши измерения дали значения $\mu = 1,2^\circ$, $\theta = 35,0^\circ$, $p = 0,70 \pm 0,02$ [52], которые находятся в хорошем согласии с рассчитанными $\mu = 1,2^\circ$, $\theta = 35,7^\circ$, $p = 0,72$ и найденными в работах [43] $\mu = 1^\circ$, $\theta = 37,4^\circ$, $p = 0,78$ и [42] $p = 0,735$. Основная ошибка при определении величины p связана с невысокой точностью ($\sim 1^\circ$) ориентации образца относительно кристаллографической системы координат. При расчетах параметров p , μ и их температурных зависимостей использовались значения компонентов тензора спонтанной деформации, полученные при рентгеноструктурных исследованиях [36]. Для построения температурных зависимостей $p(T)$ и $\mu(T)$ температура в термостате изменялась и фиксировалась с точностью 0,1 К. С ростом температуры до 160°C характер доменной структуры кристалла не

изменялся. При $T > 160^\circ\text{C}$ начинался процесс образования более мелких доменов. С увеличением температуры их число быстро возрастало, а размеры уменьшались. Идентифицировать наблюдаемые при комнатной температуре доменные стенки W_1 и W_2 удавалось вплоть до температуры 243°C , при которой весь образец разбивался на столь мелкие домены, что измерения становились невозможными. При остывании наблюдалась обратная картина, и при комнатной температуре кристалл возвращался в первоначальное состояние, что свидетельствовало о закреплении доменов на дефектах кристалла.

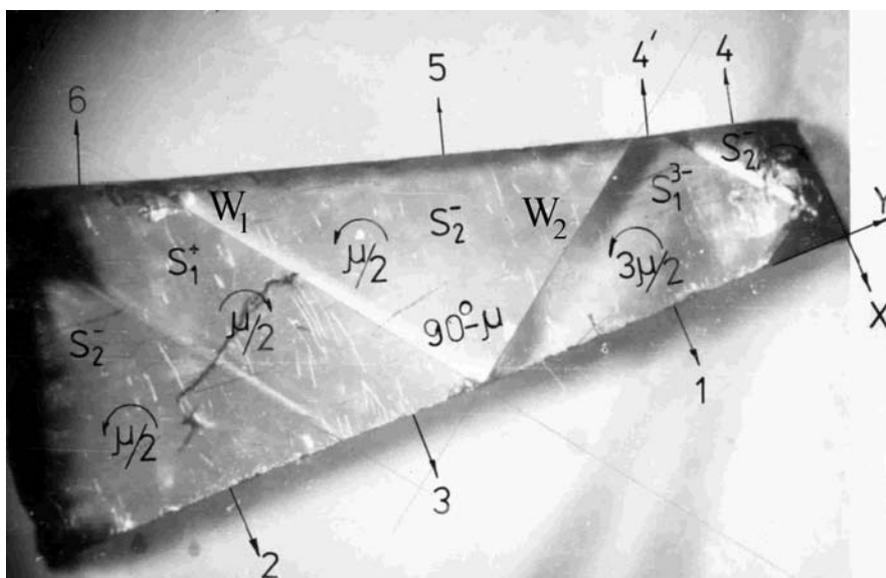


Рис. 10. Вид полидоменного кристалла BiVO_4 в плоскости (001) при $T = 300 \text{ K}$. Цифрами 1-6 обозначены нормали к внешним граням доменов.

На рис. 11 приведены температурные зависимости $\rho(T)$ и $\mu(T)$, полученные в результате усреднения трех серий измерений. Совпадение экспериментальных точек [52] с рассчитанными кривыми (сплошные линии на рис. 11) свидетельствуют о хорошем согласии теории и эксперимента. Небольшой сдвиг зависимости $\rho(T)$, по-видимому, связан с систематической ошибкой вследствие неточности ориентации образца.

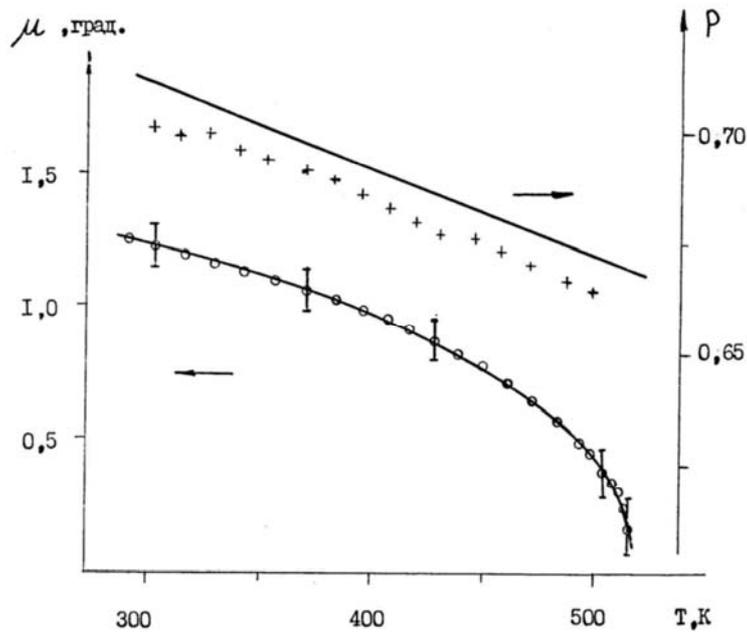


Рис. 11. Температурные зависимости параметров доменной структуры BiVO_4 $\rho(T)$ и $\mu(T)$. Сплошные линии соответствуют зависимостям, рассчитанным по соотношениям (3.6, 3.7).

3.3. Спонтанная деформация в полидоменном кристалле BiVO_4 .

Как будет показано ниже, предложенный нами [53,54] метод исследования спонтанной деформации полидоменного кристалла ванадата висмута дает возможность измерения как симметричной, так и антисимметричной части компонентов тензора дисторсии.

Исследованный кристалл ванадата висмута представлял собой прямую призму размерами в несколько миллиметров, основание которой было параллельно плоскости симметрии кристалла (001). Призма была вырезана из монодоменного образца BiVO_4 , отполирована и использовалась в предварительных экспериментах по измерению температурной зависимости показателей преломления кристалла [55]. Во время одного из циклов измерений, в результате быстрого охлаждения при $T = T_c$ кристалл полидоменизировался с образованием при $T = 300$ К шести крупных доменов, включающих в себя все типы возможных доменов. На рис. 10 представлен вид образца в плоскости (001) и взаимное расположение доменов. Как видно из этого рисунка, в образце имеют место два типа квазиперпендикулярных доменных стенок. Первый тип соответствует границе ориентационных состояний S_2^- и S_1^+ . Второй

тип доменной границы, включающей ориентационные состояния S_2^- и S_1^{3-} , соответствует доменной стенке, почти перпендикулярную к доменной стенке первой системы. При этом для совместности домена S_1^{3-} необходимо, чтобы он был повернут на угол $-3\mu/2$. Это состояние, обозначенное S_1^{3-} , совместно с состоянием S_2^- и не совместно с состоянием S_1^+ , так как они повернуты друг относительно друга на угол 2μ .

Подставляя в (3.2) тензор дисторсии для различных ориентационных состояний (3.9), найдем углы между участками боковой грани призмы, относящихся к соответствующим доменам. Используя для этих углов те же обозначения, что и на рис. 10, получаем для доменов S_1^+ и S_2^- :

$$\Psi_{32} = \delta\theta_1(S_1^+) - \delta\theta_1(S_2^-) = -\mu + 2a \sin 2\theta_1 + 2b \cos 2\theta_1 \quad (3.10)$$

$$\Psi_{56} = \delta\theta_2(S_1^+) - \delta\theta_2(S_2^-) = -\mu + 2a \sin 2\theta_2 + 2b \cos 2\theta_2 \quad (3.11)$$

Аналогично для доменов S_1^+ и S_1^{3-} находим

$$\Psi_{31} = \delta\theta_1(S_1^+) + \delta\theta_1(S_1^{3-}) = 2\mu \quad (3.12)$$

Боковые грани исследованного кристалла определялись углами $\theta_1 = 90^\circ$ и $\theta_2 = -108^\circ$, что дало возможность вычислить величины a , b , μ измеряя углы Ψ_{31} , Ψ_{32} , $\Psi_{44'} = \Psi_{56}$. Измеренные при $T = 300$ К значения углов $\Psi_{31} = 2^\circ 28'$, $\Psi_{32} = 1^\circ 38'$, $\Psi_{44'} = 51'$, $\Psi_{56} = 52'$ хорошо совпадают со значениями $\Psi_{31} = 2^\circ 25'$, $\Psi_{32} = 1^\circ 35'$, $\Psi_{44'} = \Psi_{56} = 50'$, рассчитанными по формулам (3.10 - 3.12). Для расчета величин компонентов тензора деформации a , b , μ были использованы значения параметров решетки BiVO_4 , полученные при рентгеноструктурных исследованиях [36].

Измерение температурной зависимости углов Ψ_{31} , Ψ_{32} , Ψ_{56} дало возможность вычислить температурную зависимость угла μ , характеризующего отклонение угла между доменными стенками от 90° , (антисимметричная часть тензора деформации) и температурные зависимости компонентов спонтанной деформации $a(T)$ и $b(T)$. Полученные температурные зависимости указанных углов и вычисленные значения $a^2(T)$, $b^2(T)$ и $(\mu/2)^2(T)$ приведены на рисунках 12 и 13.

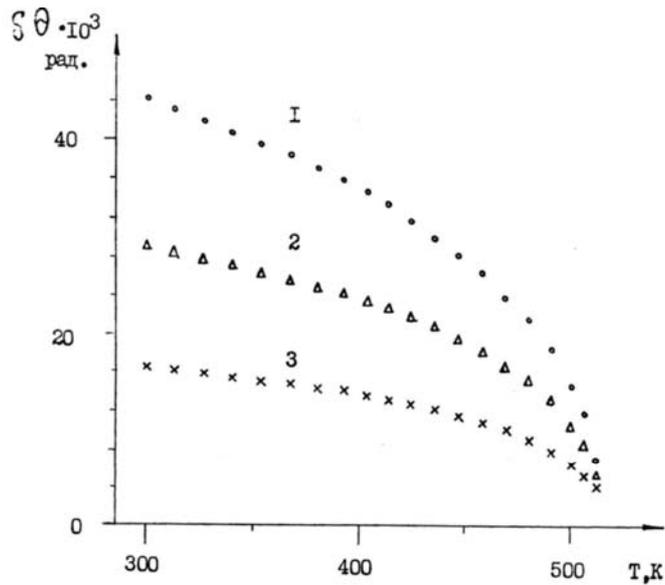


Рис. 12. Температурные зависимости углов $\Psi_{31}(1)$, $\Psi_{32}(2)$, $\Psi_{56}(3)$ полидоменного кристалла BiVO_4 .

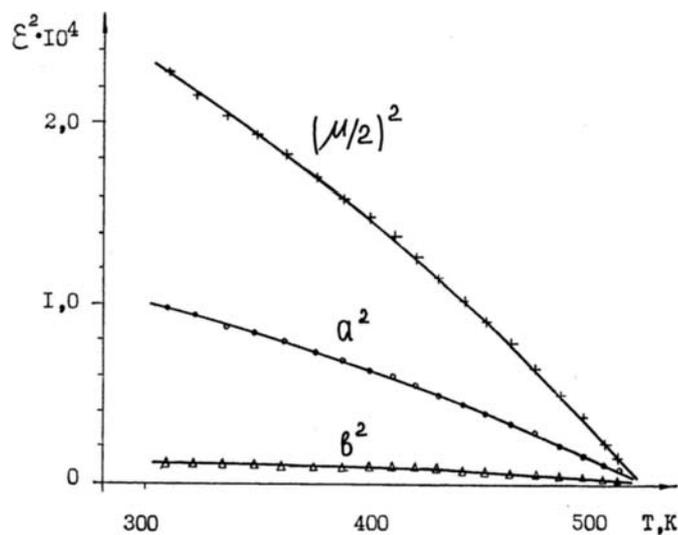


Рис. 13. Температурные зависимости величин a^2 , b^2 , $(\mu/2)^2$. Сплошными линиями показаны результаты, полученные из рентгеноструктурных измерений монодоменных образцов [36].

При расчетах использовались значения углов, полученные в результате усреднения трех серий температурных измерений, причем средние отклонения составляли 0,2%, 2%, 10% при температурах 300 К, 470 К, 510 К соответственно. Результаты наших [53,54] измерений $(\mu/2)^2(T)$, $a^2(T)$ и $b^2(T)$ хорошо совпадают с результатами рентгеноструктурных измерений (показаны на рис. 13 сплошными линиями), полученных на монодоменных образцах [36].

Следует отметить, что рентгеноструктурные измерения не позволяют определить антисимметричную часть тензора спонтанной деформации.

3.4. Температурные зависимости главных показателей преломления BiVO_4 .

Для исследований температурной зависимости главных показателей преломления использовался монокристалл ванадата висмута, представляющий собой четырехгранную прямую призму $4 \times 4 \times 6 \text{ мм}^3$ с основанием, параллельным плоскости симметрии кристалла (001). Направления осей оптической индикатрисы определялись из поляризационных измерений, которые показали, что оси N_1 и N_2 повернуты в плоскости симметрии кристалла (001) на угол $24^\circ \pm 1^\circ$ относительно кристаллографических осей a и b . По этой причине призма была вырезана так, чтобы две смежные грани (угол между ними 90°) совпадали с направлениями осей N_1 и N_2 , а углы призмы между противоположными гранями были $< 18^\circ$. Это сделано для того, чтобы избежать полного внутреннего отражения лучей, поскольку угол Брюстера при величине показателя преломления 2,8 порядка 72° .

Значения главных показателей преломления ванадата висмута, измеренные при 293 К, были равны: $N_1 = 2,971 \pm 0,002$, $N_2 = 2,842 \pm 0,002$, $N_3 = 2,555 \pm 0,002$. Отсюда следует, что кристалл был оптически отрицателен и угол между его оптическими осями составлял $2V = 118^\circ$.

Результаты температурных измерений главных показателей преломления BiVO_4 приведены на рис. 14. При этих измерениях не учитывалось малое ($< 2^\circ$) изменение угла поворота осей оптической индикатрисы в плоскости (001) [33]. При $T < T_c$ с повышением температуры показатели преломления N_1 и N_2 изменялись нелинейно до значения $N_o = 2,962$, в то время как N_3 линейно возрастал до значения $N_e = 2,623$. При $T > T_c$ показатели преломления слабо зависели от температуры: их температурные коэффициенты составляли: $\alpha_o = -1,5 \cdot 10^{-4} \text{ град}^{-1}$, $\alpha_e = -6 \cdot 10^{-5} \text{ град}^{-1}$. При повышении температуры образца наблюдалось резкое

увеличение поглощения света, поляризованного в плоскости (001). При $T > 600$ К интенсивность света, прошедшего через кристалл, резко уменьшалась.

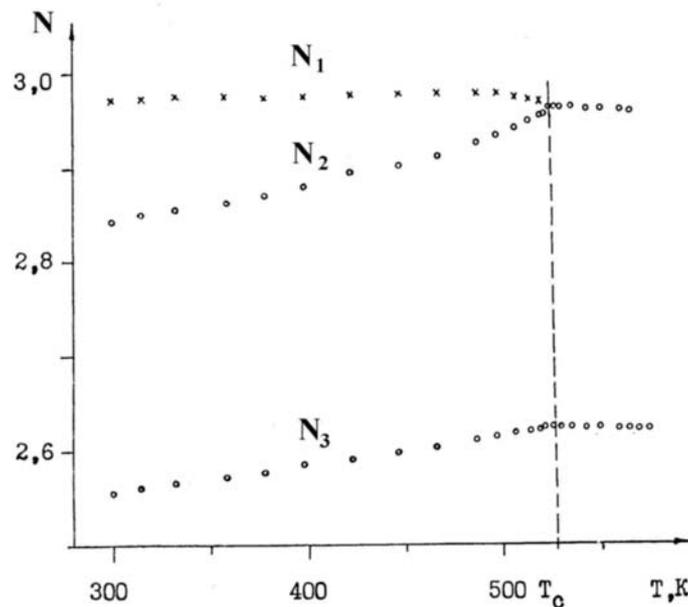


Рис.14. Температурные зависимости главных показателей преломления $BiVO_4$.

Температурную зависимость показателей преломления N_i можно связать с изменением тензора диэлектрической непроницаемости δB_α под действием температурнозависимой спонтанной деформации вследствие упругооптического эффекта $\delta B_\alpha = P_{\alpha\beta} \cdot \varepsilon_\beta$. Приводя к диагональному виду тензор δB_α , находим его главные значения δb_i и определяем изменение главных показателей преломления $\delta N_i = -N_i^2 \delta b_i / 2$:

$$\delta N_{1,2} = -\frac{N_o^3}{4} \left[(p_{11} + p_{22})(\varepsilon_1^0 + \varepsilon_2^0) + p_{13}\varepsilon_3^0 \pm \left\{ [(p_{11} - p_{22})(\varepsilon_1^0 - \varepsilon_2^0) + 2p_{12}\varepsilon_6^0]^2 + 4[p_{61}(\varepsilon_1^0 - \varepsilon_2^0) + p_{66}\varepsilon_6^0]^2 \right\}^{1/2} \right] \quad (3.13)$$

$$\delta N_i = -\frac{N_e^3}{2} [p_{31}(\varepsilon_1^0 + \varepsilon_2^0) + p_{33}\varepsilon_3^0] \quad (3.14)$$

Анализ экспериментальных результатов удобно проводить для величин $\Delta N_- = \delta N_1 - \delta N_2$ и $\Delta N_+ = \delta N_1 + \delta N_2$, изменяющихся с температурой так же, как и равновесные спонтанные деформации ε_B^0 и ε_A^0 . Экспериментально полученные зависимости ΔN_- и ΔN_+ от температуры показаны на рис.15.

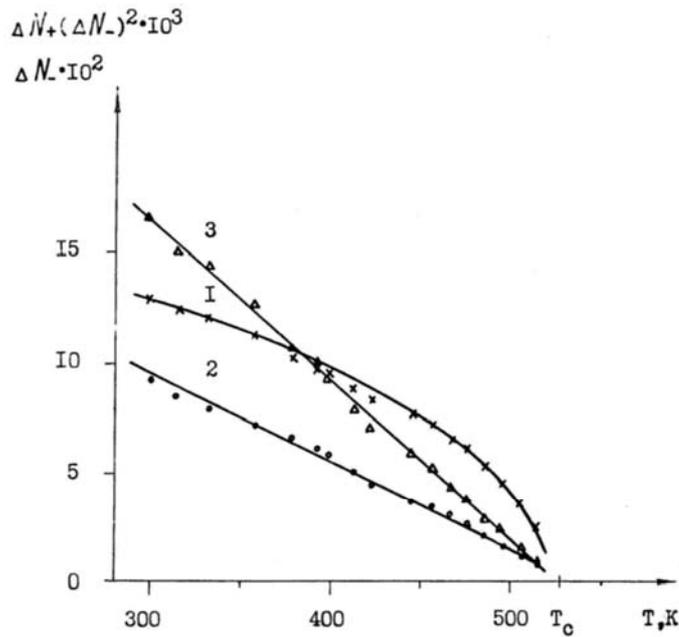


Рис. 15. Температурные зависимости 1 - ΔN_- , 2 - ΔN_+ , 3 - $(\Delta N_-)^2$.

Результаты для ΔN_- согласуются с данными работ [33, 47], в которых были исследованы температурные зависимости двулучепреломления BiVO_4 методом вращающегося анализатора. Однако, в отличие от [33], в выражения (3.13) и (3.14) была включена деформация ε_3^0 , равновесное значение которой отлично от нуля. Таким образом, наблюдаемую температурную зависимость главных показателей преломления ванадата висмута можно объяснить температурной зависимостью спонтанной деформации кристалла с учетом упрягооптического эффекта.

4. НЕУПРУГОЕ РАССЕЙЯНИЕ СВЕТА НА ОПТИЧЕСКИХ И АКУСТИЧЕСКИХ МОДАХ.

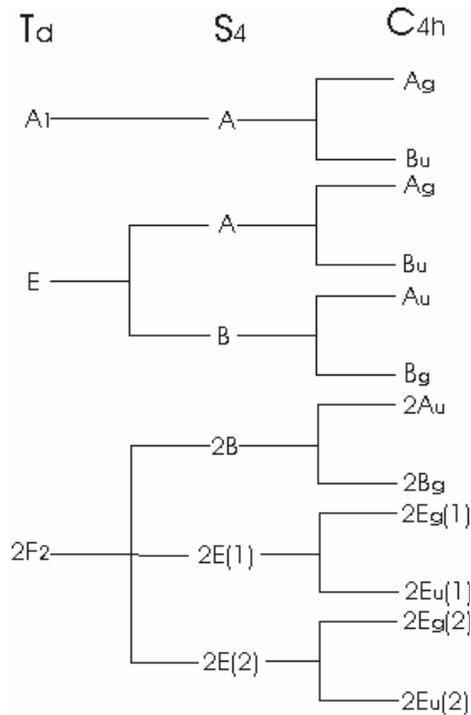
4.1 Комбинационное рассеяние света в BiVO_4 .

В данном разделе представлены результаты экспериментального исследования методами КР и РМБ динамики решетки сегнетоэластического кристалла BiVO_4 в широком диапазоне температур, включающем точку фазового перехода $T_c=522$ К, и проведено сопоставление полученных экспериментальных данных с выводами теории фазового перехода в этом кристалле.

Для установления правил отбора в спектрах КР применялись методы теоретико-группового анализа фундаментальных колебаний в кристаллах. Использовался метод позиционной симметрии (ПС) [56], основанный на соотношениях корреляции между типами симметрии колебаний пространственной группы свободных структурных единиц (молекул, ионов, атомов и др.) и позиционной симметрии, зависящей от местонахождения этих частиц в решетке кристалла.

Проведем теоретико-групповой анализ спектра КР для ванадата висмута при $T > T_c$. В этом случае пространственной группой симметрии кристалла BiVO_4 является группа C_{4h}^6 . Ей соответствует точечная группа C_{4h} . Элементарная ячейка ванадата висмута содержит две примитивные ячейки, в каждую из которых входит две формульные единицы [27,42], т.е. в элементарную ячейку входят по 4 атома висмута и ванадия и 16 атомов кислорода. При этом можно выделить две структурные единицы: одночастичный ион Bi^{3+} и многочастичный ион VO_4^{3-} . Известно [57], что для такого типа кристаллов, содержащих в примитивной ячейке p отдельных частиц и m изолированных структурных групп (многочастичных ионов), полный колебательный спектр содержит три акустических колебания, $6m + 3p - 3$ внешних (оптических) колебаний (из них $3m$ ориентационных и $3m + 3p - 3$ трансляционных) и $3N - 6m - 3p$ внутренних (оптических) колебаний (N - число атомов в примитивной ячейке). Таким образом, полный колебательный спектр BiVO_4 должен содержать 36 колебаний: 18 внутренних, 15 внешних и 3 акустических. Следуя работам [56,58], определяем, что в парафазе для соединения BiVO_4 группой ПС является S_4 .

Остановимся на анализе внутренних колебаний структурной группы VO_4^{3-} . Как следует из [56], ионам со структурной формулой XY_4 соответствует точечная группа T_d . В этом случае оптические колебания классифицируются следующими неприводимыми представлениями: A_1 , E и $2F_2$. Используя стандартную методику, изложенную в [56], построим корреляционную диаграмму для внутренних колебаний иона VO_4^{3-} .



Отсюда полное представление внутренних колебаний имеет вид:

$$\Gamma_{VO_4^{3-}} = 2A_g + 3B_g + 3A_u + 2B_u + 2E_g + 2E_u$$

Перейдём к анализу внешних колебаний ионов Bi^{3+} и VO_4^{3-} . Для анализа внешних колебаний в кристалле $BiVO_4$ проводится корреляция типов симметрии групп S_4 и C_{4h} . Таким образом, представление внешних колебаний (без учета акустических мод) имеет вид:

$$\Gamma_{Bi-VO_4} = A_g + 2B_g + 3E_g + A_u + B_u + 2E_u$$

В соответствии с правилами отбора [59]) в спектре КР ванадата висмута при $T > T_c$ проявляются следующие типы колебаний: $3A_g$, $5B_g$, $5E_g$.

Условия проявления компонентов тензора КР в спектрах при различных поляризационных геометриях определяются видом [56] этого тензора:

$$A_g \Rightarrow \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix}; B_g \Rightarrow \begin{pmatrix} c & d & 0 \\ d & -c & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}; E_g(1) \Rightarrow \begin{pmatrix} 0 & 0 & e \\ 0 & 0 & f \\ e & f & 0 \end{pmatrix}; E_g(2) \Rightarrow \begin{pmatrix} 0 & 0 & f \\ 0 & 0 & e \\ -f & e & 0 \end{pmatrix}.$$

Аналогичным образом анализируется спектр КР ванадата висмута при $T < T_c$ (группа C_{2h}). При этом для внутренних колебаний VO_4^{3-} получаем:

$$\Gamma_{VO_4^{3-}} = 5A_g + 5A_u + 4B_g + 4B_u$$

Соответственно для внешних колебаний ($Bi^{3+} - VO_4^{3-}$) без учёта акустических мод имеет место:

$$\Gamma_{Bi^{3+}-VO_4^{3-}} = 3A_g + 6B_g + 2A_u + 4B_u$$

Для полного колебательного представления с учетом акустических мод ($\Gamma_{ак} = A_u + 2B_u$) получаем:

$$\Gamma = 8A_g + 10B_g + 8A_u + 10B_u$$

Соответствующие матрицы тензора КР имеют вид:

$$A_g \Rightarrow \begin{pmatrix} a & d & 0 \\ d & b & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix} ; \quad B_g \Rightarrow \begin{pmatrix} 0 & 0 & e \\ 0 & 0 & f \\ e & f & 0 \end{pmatrix}.$$

Таким образом, нами проведен теоретико-групповой анализ спектров КР ванадата висмута для обоих фазовых состояний. Как оказалось, в спектре КР ванадата висмута возможно наблюдение 18 колебаний в низкосимметричной (8 A_g - симметрии и 10 B_g - симметрии) и 13 - в парафазе (3 A_g -, 5 B_g - и 5 E_g - типов симметрии).

Экспериментальные исследования спектров КР в $BiVO_4$ проводились на установке, параметры которой приведены в [60, 61]. На рис. 16 представлены полученные спектры КР ванадата висмута A_g - и B_g - типов симметрии при различных поляризационных геометриях при $T=300K$. Частоты наблюдаемых линий и их отнесение по типам симметрии приведены в таблице 1.