

АКАДЕМИЯ НАУК СССР



ОРДЕНА ЛЕНИНА

ФИЗИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

ИМЕНИ П. Н. ЛЕБЕДЕВА

ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ

Оптическая лаборатория

Препринт № 16

Н.С.Абдуллов, В.С.Горелик, Б.С.Умаров

ЭФФЕКТИВНАЯ МЯГКАЯ МОДА В КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ
СПЕКТРАХ НИОБАТА И ТАНТАЛАТА ЛИТИЯ.

Москва - 1982

Оптика и спектроскопия

Препринт № 16

Н.С.Абдуллоев, В.С.Горелик, Б.С.Умаров

ЭФФЕКТИВНАЯ МЯГКАЯ МОДА В КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ
СПЕКТРАХ НИОБАТА И ТАНТАЛАТА ЛИТИЯ.

Москва - 1982

ВВЕДЕНИЕ

Согласно современным теоретическим представлениям / 1-3 / диэлектрические аномалии вблизи температуры Кюри T_C в сегнетоэлектрических кристаллах связаны с "размятчением" (уменьшением частоты) одного или нескольких поперечных оптических колебаний кристаллической решетки.

В кристаллах типа ниобата лития для $T < T_C$ такой вывод может быть проиллюстрирован с помощью известного соотношения:

$$\frac{\epsilon_{0z}}{\epsilon_{\infty z}} = \prod_{j=1}^4 \frac{\nu_{0j}^2(A_1)}{\nu_{0j}^2(A_1)}; \quad (I)$$

Здесь ϵ_{0z} , $\epsilon_{\infty z}$ - значения статической ($\nu = 0$) и высокочастотной ($\nu \gg \nu_{0j}$, ν_{0j}) диэлектрической проницаемости в направлении оптической оси Z кристалла; ν_{0j} и ν_{0j} - частоты продольных и поперечных колебаний полносимметричного типа A_1 , соответствующих осцилляциям дипольного момента примитивной ячейки в направлении оси Z . При этом значения частот ν_{0j} , связанные с эффективными продольными рядами, должны мало изменяться при приближении к температуре T_C , а возрастание ϵ_{0z} (в I) обусловлено уменьшением ν_{0j} .

Экспериментальные исследования колебательных спектров ниобата и танталата лития проводились ранее во многих работах / 4-10 /. В частности, работы / 6-10 / посвящены исследованиям колебаний кристаллических решеток этих кристаллов методом комбинационного рассеяния (КР). При этом вдали от точки Кюри были однозначно отождествлены фундаментальные колебания, которые в дальнейшем мы будем обозначать $1A_1$, $2A_1$, $3A_1$ и $4A_1$. Однако, как выяснилось, в спектре КР не обнаруживается обращения в нуль ни одного из фундаментальных A_1 -колебаний при приближении температуры кристалла к T_C . Изменения в наблюдаемых спектрах при этом носят довольно сложный характер. Обнаруживается сильное увеличение ширины и изменение контуров

следовать низочастотные A_1 -спектры КР ниобата и танталата лития и выяснить вклад дополнительных колебательных состояний в статическую диэлектрическую проницаемость ϵ_{0z} .

2. Методика эксперимента

В эксперименте использовались ориентированные монокристаллы ниобата и танталата лития, вырезанные в виде параллелепипедов с размерами $3 \times 6 \times 9 \text{ мм}^3$. Регистрация спектров КР проводилась по обычной схеме, с использованием геометрии рассеяния $X(ZZ)Y$, для которой в соответствии с правилами отбора должны проявляться A_1 -колебания. Температурные измерения проводились с помощью высокотемпературной оптической кюветы, позволявшей проводить измерения до 1400 К при точности измерения температуры 1 К при низких температурах и 3–5 К при высоких температурах кристалла.

Возбуждение спектров КР осуществлялось с помощью линии генерации $\lambda = 5145 \text{ \AA}$ аргонового лазера. Запись спектров КР проводилась на спектрометре ДФС-12 с использованием усилителя переменного тока с синхронным детектором. Применение синхронного детектирования в данном случае имеет принципиальное значение, так как это позволяет устранить сплошной фон теплового излучения, возникающего за счет свечения кристаллов при высоких температурах. Спектральная ширина щели при регистрации спектров составляла $1\text{--}2 \text{ см}^{-1}$. В случае LiNbO_3 спектры были записаны в интервале температур 300–1225 К. При более высоких температурах сильно возрастало поглощение возбуждающего и рассеянного излучения в кристалле, что затрудняло регистрацию спектров. Для кристаллов LiTaO_3 спектры КР записывались в диапазоне температур 300–925 К, включая точку фазового перехода кристалла ($T_0 = 898 \text{ К}$).

3. Результаты эксперимента

На рис. 1 и 2 приводятся полученные спектры обсуждаемых кристаллов в области частот $0\div 300 \text{ см}^{-1}$. Как видно из этих рисунков, спектры КР для обоих кристаллов оказываются весьма похожими.

Остановимся на анализе наблюдаемых изменений в спектрах КР танталата лития. При комнатной температуре в спектре КР этого кристалла присутствуют два фундаментальных колебания ($1A_1$ и $2A_1$) с частотами 206 и 256 см^{-1} соответственно. На рис. 1 они отмечены сплошными стрелками. Кроме того, при этом в области более низких частот обнаруживаются два слабых дополнительных максимума, а также пик 142 см^{-1} (отмечен звездочкой), обусловленный E-колебанием и возникающий за счет неточности установки кристалла и поляризационных устройств.

С повышением температуры обсуждаемого кристалла обнаруживается сильное уширение всех наблюдаемых комбинационных спутников и небольшое уменьшение частот фундаментальных колебаний. При этом для низких температур температурный сдвиг $2A_1$ -колебания оказывается больше, чем $1A_1$, так что соответствующие максимумы КР начинают приближаться друг к другу (см. рис. 1). При дальнейшем повышении температуры ($T=673 \text{ K}$) температурный сдвиг максимума $2A_1$ резко уменьшается, а $1A_1$ - увеличивается.

Что касается дополнительных максимумов, то их интенсивность быстро увеличивается с повышением температуры кристалла, затем становится сравнимой с интенсивностью фундаментальных колебаний, а потом и превышает ее.

Сдвиг частоты дополнительного состояния сначала является незначительным, а затем (начиная с $T=550 \text{ K}$) становится гораздо более сильным. При высоких температурах обнаруживается также "передача"

температурного сдвига от одного дополнительного состояния к другому.

В непосредственной близости от точки фазового перехода владение сильным перекрытия дополнительные максимумы оказываются едва различимыми на низкочастотном "крыле", простирающимся в широкой области спектра ($0 \pm 200 \text{ см}^{-1}$).

Аналогичная картина наблюдается также в случае кристалла ниобата лития (см. рис. 2).

4. Обсуждение полученных результатов и выводы

Основываясь на полученных экспериментальных результатах, мы построили температурные зависимости частот фундаментальных и дополнительных колебаний. На рис. 3 и 4 приводятся соответствующие графики для кристаллов ниобата и танталата лития. Как видно из этих рисунков, частоты фундаментальных колебаний в ниобате и танталате лития не обращаются в нуль при приближении температуры кристалла к T_C . В то же время обнаруживается неравномерный сдвиг частот с температурой для обсуждаемых колебаний. Из приведенных зависимостей можно заключить, что сначала (при низких температурах) роль мягкой моды принимает на себя $2A_1$ -колебание, затем это колебание передает эстафету "мягкости" $1A_1$ -колебанию, а при более высоких температурах роль мягкой моды поочередно приобретают дополнительные колебания, проявляющиеся в области низких частот. Таким образом, в определенном смысле можно говорить об эффективной мягкой моде, частота которой изменяется от 256 см^{-1} в случае танталата лития и от 273 см^{-1} в случае ниобата лития при комнатной температуре до малых значений вблизи температуры T_C .

На рис. 3 и 4 пунктирными линиями показаны графики температурной зависимости эффективной мягкой моды, построенные с использованием соотношения вида:

$$\nu_{0j}^2 = A(T_c - T)^{\gamma} \quad (2)$$

где ν_{0j} - частота соответствующей эффективной мягкой моды, A и γ - коэффициенты. Значения коэффициентов A и γ были получены из экспериментальных значений частот (рис. 3 и 4). При этом решалась система двух уравнений (2) с двумя неизвестными A и γ . В случае танталата лития имеет место ($T_c = 898$ К); $\nu_{01} = 256$ см⁻¹; $T_1 = 300$ К; $\nu_{02} = 103$ см⁻¹; $T_2 = 773$ К. Для ниобата лития соответственно имеет место ($T_c = 1400$ К): $\nu_{01} = 273$ см⁻¹; $T_1 = 300$ К; $\nu_{02} = 143$ см⁻¹; $T_2 = 1050$ К. Найденные значения коэффициентов равны: $A = 25,24$, $\gamma = 1,23$ для танталата лития и $A = 20,70$, $\gamma = 1,17$ для ниобата лития. Как видно из рис. 3 и 4, пунктирные кривые, построенные на основе (2) могут рассматриваться как огибающие к экспериментальным кривым (сплошные линии) в области низких частот.

В соответствии с (1) и (2) выражение для статической диэлектрической проницаемости может быть записано в виде:

$$\epsilon_{0z} = \epsilon_{\infty z} + \frac{C}{(T_c - T)^{\gamma}} \quad (3)$$

где $\epsilon_{0z} = 46$, $\epsilon_{\infty z} = 4,9 / 15$ для танталата лития и $\epsilon_{0z} = 26$, $\epsilon_{\infty z} = 5,3 / 6$ для ниобата лития при комнатной температуре ($T = 300$ К). С использованием различных значений коэффициента γ были вычислены соответствующие значения величин C при комнатной температуре. При этом было получено: $\gamma = 0,80$, $C = 0,06 \cdot 10^5$; $\gamma = 0,90$, $C = 0,13 \cdot 10^5$; $\gamma = 1,00$, $C = 0,24 \cdot 10^5$; $\gamma = 1,11$, $C = 0,5 \cdot 10^5$; $\gamma = 1,23$, $C = 1,14 \cdot 10^5$; $\gamma = 1,40$, $C = 3,17 \cdot 10^5$ - для танталата лития и при: $\gamma = 0,90$, $C = 0,11 \cdot 10^5$; $\gamma = 1,00$, $C = 0,22 \cdot 10^5$; $\gamma = 1,17$, $C = 0,75 \cdot 10^5$; $\gamma = 1,25$, $C = 1,3 \cdot 10^5$ - для ниобата лития. Затем были построены кривые температурной зависимости статической диэлектрической проницаемости $\epsilon_{0z}(T)$ по формуле (3) для различных

коэффициентов χ . Соответствующие кривые представлены на рис. 5 и 6 в виде сплошных линий. Как видно из этих рисунков, наилучшее согласие результатов расчета $\epsilon_{0z}(T)$ с прямыми измерениями / I5, I6 / получается для значений χ , равных 1,23 для танталата лития и 1,17 для ниобата лития совпадающих со значениями, соответствующими пунктирной кривой рис. 3 и 4.

Заключение

Выполненное исследование показывает, что температурная зависимость статической диэлектрической проницаемости в широком интервале температур, включающем температуру сегнетоэлектрического фазового перехода, может быть представлена в виде простого соотношения (3). Такое соотношение совпадает с аналогичной зависимостью, характерной для двухатомного кубического кристалла с одной мягкой модой. Таким образом, в рассматриваемом случае можно говорить об эффективной мягкой моде, ответственной за сегнетоэлектрический фазовый переход. Температурная зависимость параметров эффективной мягкой моды получается из анализа температурного сдвига частот A_T -колебаний в рассматриваемых кристаллах.

Литература

1. В.Л.Гинзбург. УФН, 38, 490, 1949
2. В.Л.Гинзбург, А.П.Левандк. ЭТФ, 39, 192, 1960
3. W. Cochran. Adv. Phys. 9, 384, 1960.
4. J. P. Kaminov, W. D. Johnston. Phys. Rev. 160, 519, 1967.
5. A.S. Barker, Jr., A.A. Ballman, J.A. Ditzenberger. Phys. Rev. B2, 4233, 1970.
6. R. Claus, G. Borstel, E. Wiesendanger, L.Z. Steffan. Naturforschung. 27a, 1187, 1972.
7. A.F. Penna, A.S. Chaves, R da P. Andrade, S.P.S. Porto. Phys. Rev. B 13, 4907, 1976.
8. A.F. Penna, S.P.S. Porto, A.S. Chaves. Proc. of the third. Intern. Conf. on Light Scatt. in Solids. Campinas. Brazil. 1975, p.890.
9. С.В.Иванова, В.С.Горелик, Б.А.Струков. Препринт ФИАН № 124, ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ, М., 1978, 17 с.
10. В.С.Горелик, С.В.Иванова, М.П.Кучерук, Б.А.Струков, А.А.Халезов. ФТТ, 18, 2297, 1976
11. W. D. Johnston, J. P. Kaminov. Phys. Rev. 160, 1046, 1967.
12. В.М.Агранович, И.И.Лалов. ФТТ, 13, 1032, 1971
13. J. Ruvalds, A.K. Zavadovski. Phys. Rev. B2, 1687, 1970.
14. В.С.Горелик. Дисс. доктора физ.-мат. наук, М., 1976
15. T. Yamada, N. Niizeki, H. Touda. J. Appl. Phys. 7, 292, 1968.
16. G. A. Smolenski, N.N. Krainik, N. P. Khuchua, V. V. Zhdanova, and I. E. Mylnikova. Phys. Stat. Sol. 13, 309, 1966.

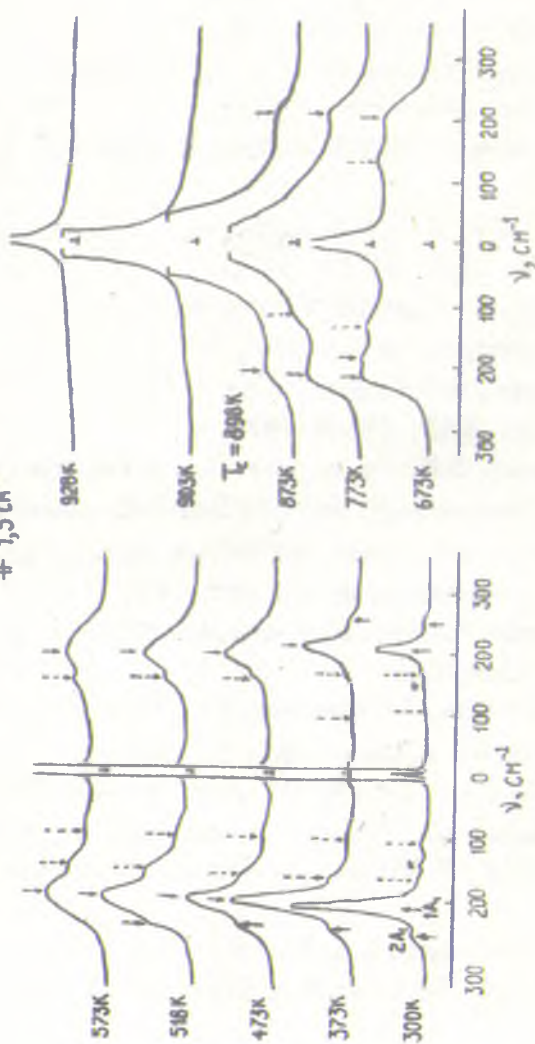
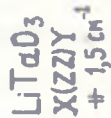


Рис. 1. Спектры ИР тантала для геометрии рассеяния $Y(ZZ)X$, нанесенные в области частот $0-300 \text{ cm}^{-1}$ при различных температурах. Сильными стрелками показаны положения максимумов фундаментальных колебаний $A_1(T)$ -типа, пунктирными стрелками — максимумы дополнительных колебаний. Звездочки соответствуют колебаниям E -типа.

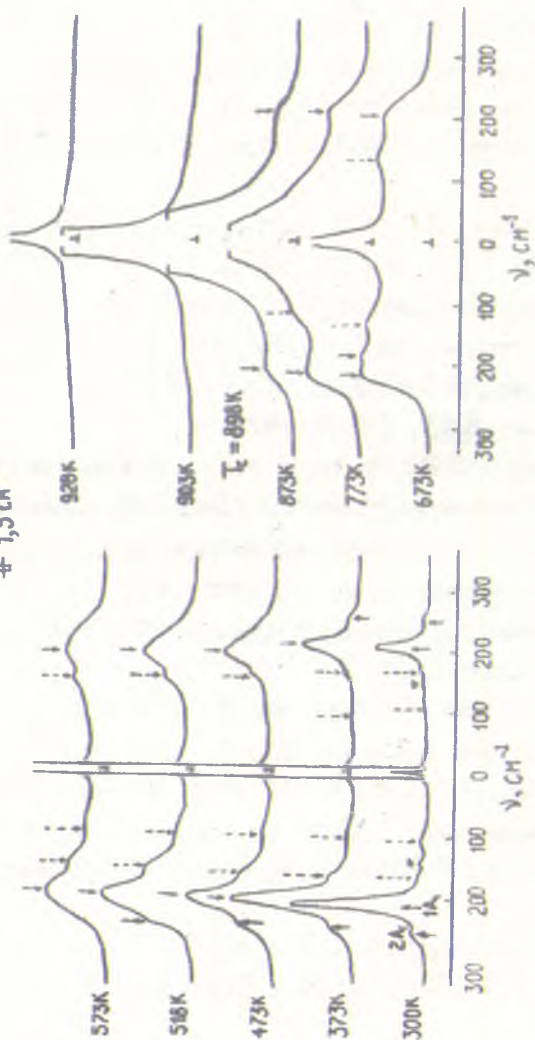
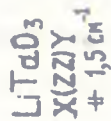


Рис. 1. Спектры РР таптата лкта дла геометрла ресселла $Y(ZZ)X$, лаллоелла в областа частот $0-300 \text{ cm}^{-1}$ при различнлх температурах. Сплошнел стрелкел показлу полужелл максламуел фундаментальнлх колебанел $A_1(T)$ -тла, пункларел стрелкел-мал-сллуел дополнелтелнх колебанел. Звездочкел соотелстлуел колебанел E -тла.

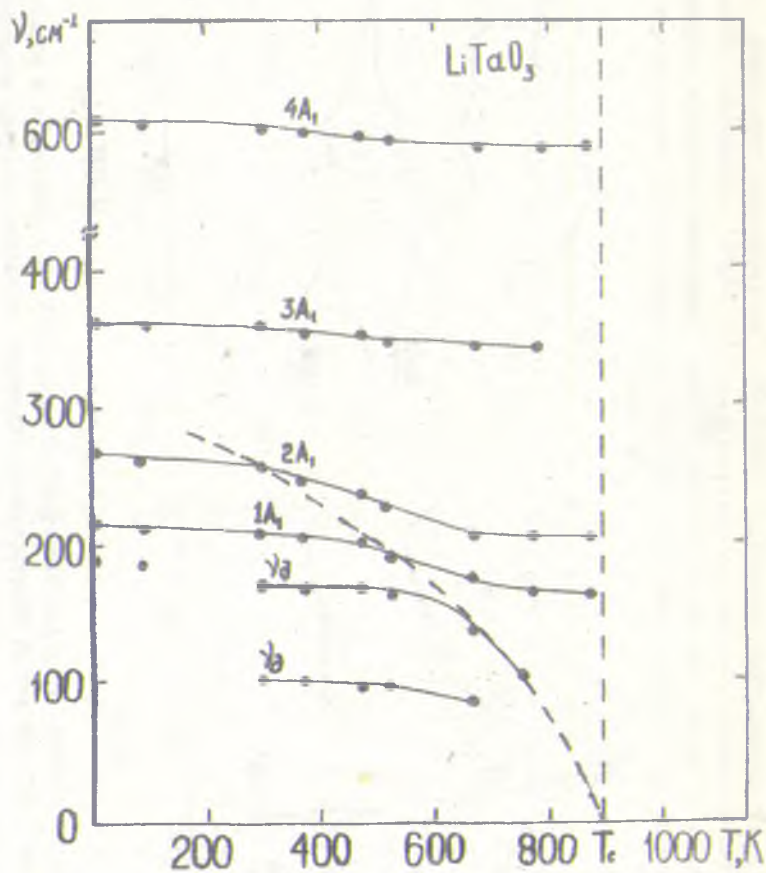


Рис. 3. Температурная зависимость частот фундаментальных колебаний и дополнительных максимумов танталата лития (пунктирной линией показан ход эффективной мягкой моды).

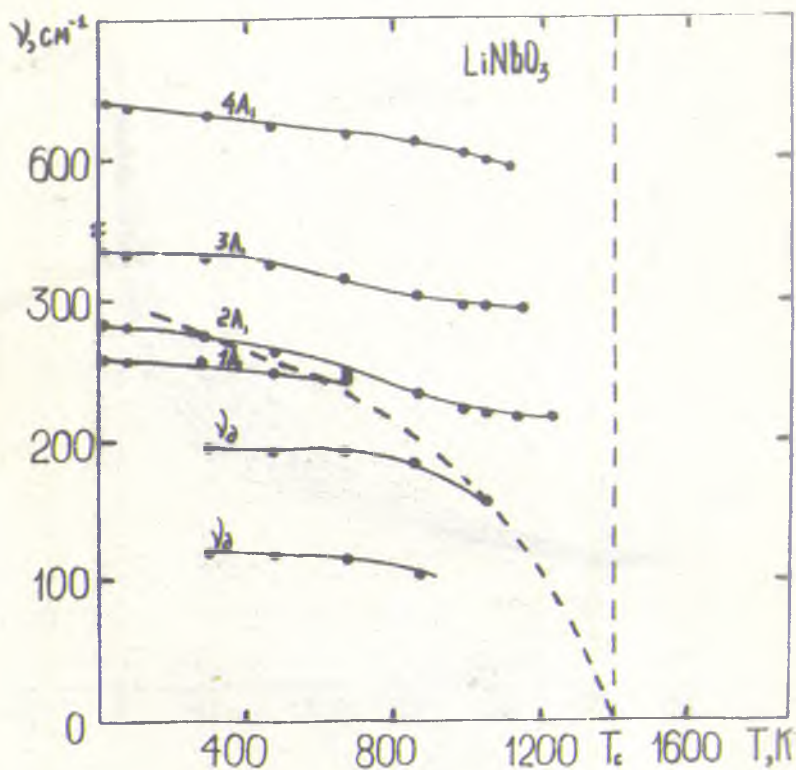


Рис. 4. Температурная зависимость частот фундаментальных колебаний и дополнительных максимумов ниобата лития (пунктирной линией показан ход эффективной мягкой моды).

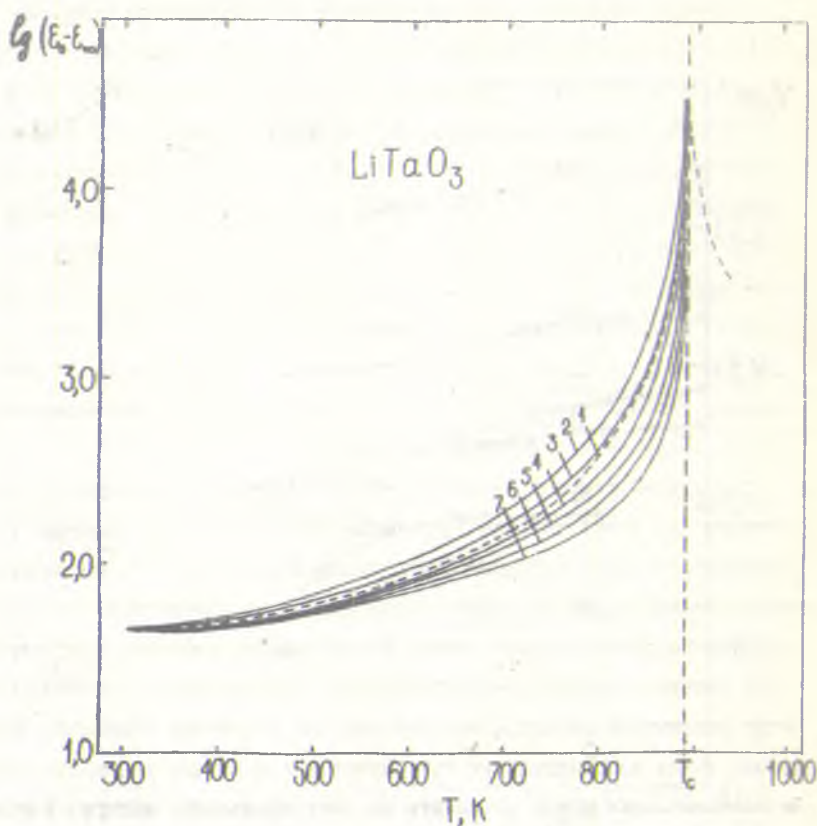


Рис. 5. Температурная зависимость статической диэлектрической проницаемости танталата лития. Пунктирная линия (I) соответствует прямым измерениям / 15 /, сплошные линии соответствуют расчету для: $\gamma = 1,40(2)$; $1,23(3)$; $1,11(4)$; $1,00(5)$; $0,90(6)$; $0,80(7)$.

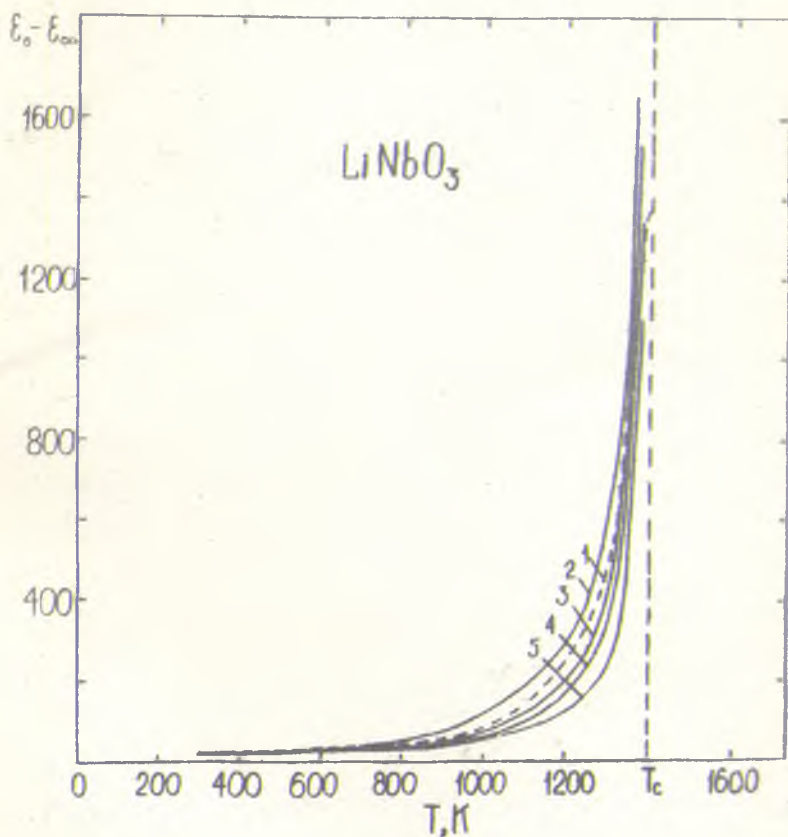


Рис. 6. Температурная зависимость статической диэлектрической проницаемости ниобата лития. Пунктирная линия (1) соответствует прямым измерениям / 16 /, сплошные линии соответствуют расчету для: $\gamma = 1,25$ (2); 1,17 (3); 1,00 (4); 0,90 (5).