

АКАДЕМИЯ НАУК СССР



ОРДЕНА ЛЕНИНА

ФИЗИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

имени П. Н. Лебедева

Оптика и спектроскопия

Оптическая лаборатория

Препринт № 15

Н.С.Абдуляев, В.С.Горелик, Б.С.Умаров

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИСПЕРСИИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ
ПРОНИЦАЕМОСТИ КРИСТАЛЛА НИОБАТА ЛИТИЯ
МЕТОДОМ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

Москва - 1982

ВВЕДЕНИЕ

Кристаллы ниобата лития (LiNbO_3) находят широкое применение в приборах квантовой электроники. Наличие значительного двойного лучепреломления в видимой и инфракрасной областях спектра и большая величина нелинейных коэффициентов в этих кристаллах обеспечивает высокую выходную мощность второй гармоники, а также генерирование суммарных и разностных частот оптического излучения в широком диапазоне. Параметрический генератор на кристалле LiNbO_3 в настоящее время позволяет получить перестраиваемое излучение в диапазоне от 1 до 25 мкм и параметрическое усиление в инфракрасном диапазоне.

Создание лазеров, работающих в ИК области спектра поставило ряд проблем, связанных с управлением параметрами такого излучения. Поэтому значительный интерес представляет исследование оптических свойств ниобата лития в широком интервале частот и температур.

Исходя из современных теоретических представлений, диэлектрические / 1, 2 / и электрооптические / 3 / свойства кристаллов непосредственно связаны с их колебательными спектрами. В частности, в работе / 2 / аномальное поведение статической диэлектрической проницаемости сегнетоэлектриков вблизи фазового перехода связывается с существованием в колебательном спектре этих кристаллов дипольно-активных (полярных) колебаний, сильно зависящих от температуры. Так как ниобат лития в обычных условиях является нецентросимметричным кристаллом, то оказывается возможным изучать дипольно-активные колебания этого кристалла методом комбинационного рассеяния (КР).

Спектры КР кристалла ниобата лития изучались ранее рядом авторов / 4-9 /. При этом проводилось отнесение наблюдаемых линий по типам симметрии и устанавливалась связь температурных изменений в

спектрах КР с температурной зависимостью статической диэлектрической проницаемости / 5-7 /.

В настоящей работе сообщаются результаты исследования дисперсии диэлектрических и оптических характеристик, полученные на основе анализа спектров КР этого кристалла.

1. ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ

Простейшим соотношением, связывающим сегнетоэлектрические свойства кристалла с параметрами колебательного спектра, является соотношение Лиддана - Сакса - Теллера. Для кристалла имеющего N колебательных мод определенного типа симметрии в спектре КР это соотношение записывается в виде:

$$\frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty} = \prod_{j=1}^N \frac{\nu_{ej}^2}{\nu_{oj}^2} \quad (1)$$

Здесь ν_{ej} - частоты продольных колебаний, ν_{oj} - частоты поперечных колебаний проявляющихся в спектре КР при больших углах рассеяния, ϵ_0 - статическая диэлектрическая проницаемость, ϵ_∞ - высокочастотная проницаемость.

В квазигармоническом приближении для одноосного кристалла диэлектрическая проницаемость может быть рассчитана по формуле:

$$\epsilon_\alpha(\nu) = \epsilon_{\infty\alpha} + \sum_{j=1}^N \frac{\nu_{oj\alpha}^2 \cdot S_{j\alpha}}{\nu_{oj\alpha}^2 - \nu^2 + i \delta_{j\alpha} \nu} \quad (2)$$

где $\nu_{oj\alpha}$, $\delta_{j\alpha}$ - значения соответствующих частот и констант затухания, измеряемых по спектрам КР; $S_{j\alpha}$ - соответствующие силы осцилляторов, определяемые из условия $\epsilon_\alpha(\nu_{ej\alpha}) = 0$. $\nu_{ej\alpha}$ - частоты соответствующих продольных колебаний. Индекс α нумерует направления координатных осей (X Y Z).

Для действительной и мнимой частей диэлектрической проницае-

ности имеет место соответственно:

$$\begin{aligned} \epsilon'_{\alpha}(\nu) &= \epsilon_{\infty\alpha} + \sum_{j=1}^N \frac{\nu_{0j\alpha}^2 \cdot S_{j\alpha} (\nu_{nj\alpha}^2 - \nu^2)}{(\nu_{0j\alpha}^2 - \nu^2)^2 + \gamma_{j\alpha}^2 \nu^2} \\ \epsilon''_{\alpha}(\nu) &= - \sum_{j=1}^N \frac{\nu_{nj\alpha}^2 \cdot S_{j\alpha} \cdot \gamma_{j\alpha} \nu}{(\nu_{0j\alpha}^2 - \nu^2)^2 + \gamma_{j\alpha}^2 \nu^2} \end{aligned} \quad (3)$$

Диэлектрическая проницаемость связана с комплексным показателем преломления и модулем коэффициента отражения известными из классической оптики соотношениями. Таким образом, имея значения частот и ширины линий продольных и поперечных компонент фундаментальных колебаний данного типа симметрии и зная величину $\epsilon_{\infty\alpha}$ можно рассчитать закон дисперсии (зависимость от частоты) показателя преломления и коэффициента отражения в широкой области частот.

В области высоких температур, как показывают эксперименты / 5-7 /, колебательный спектр кристалла LiNbO_3 существенно видоизменяется. При этом значительную роль играют эффекты сильного ангармонизма, а квазигармоническое приближение становится мало оправданным. В целом спектр приобретает континуальный характер и состоит из нескольких размытых, взаимно перекрывающихся полос интенсивности. В этом случае соотношения / 3 / плохо описывают дисперсию диэлектрической проницаемости и более корректным является рассмотрение диэлектрических свойств кристалла на основе соотношений Крамера-Кронига. Одно из этих соотношений, связывающее действительную часть $\epsilon'(\nu_0)$ диэлектрической проницаемости на частоте ν_0 , с мнимой частью $\epsilon''(\nu)$ записывается в виде:

$$\epsilon'_{\alpha}(\nu) = \epsilon_{\infty\alpha} + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\nu \epsilon''_{\alpha}(\nu) d\nu}{\nu^2 - \nu_0^2} \quad (4)$$

Мнимая часть диэлектрической проницаемости, согласно работе / 10 /, связана со спектральной интенсивностью в области одного во-

лярного колебания следующим соотношением:

$$I(\nu) \sim K [m(\nu) + 1] \varepsilon_{\alpha}^{\text{II}}(\nu) \quad (5)$$

Здесь K - некоторый коэффициент не зависящий от температуры, а $m(\nu)$ - бозе-фактор.

Находя спектральную интенсивность в области частот одного полярного колебания можно рассчитать дисперсию диэлектрической проницаемости и её зависимость от температуры по формуле:

$$\varepsilon_{\alpha}(\nu_0) = \varepsilon_{\infty\alpha} + K \int_0^{\infty} \frac{\nu(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}})}{\nu^2 - \nu_0^2} I(\nu) d\nu \quad (6)$$

В частном случае $\nu_0 = 0$ соотношения (4) и (5) позволяют восстановить температурную зависимость статической диэлектрической проницаемости $\varepsilon_0(T)$, которая в рамках квазигармонического приближения задается обобщенным соотношением ЛСТ:

$$\varepsilon_{\alpha}(T) = \varepsilon_{\infty\alpha} \prod_{j=1}^N \frac{\nu_{2j}^2(T)}{\nu_{0j}^2(T)} \quad (1a)$$

2. СТРУКТУРА КРИСТАЛЛА LiNbO_3 И ТЕНЗОР КР

Кристаллы ниобата лития имеют структуру псевдоильменита. Ниже точки Кюри она характеризуется точечной группой симметрии $C_{3v}(3m)$ / II /. При температуре $1210^{\circ} \pm 5^{\circ}$ С ниобат лития претерпевает сегнетоэлектрический фазовый переход / I2 /. В параэлектрической фазе этот кристалл описывается точечной группой симметрии D_{3d} . Параметры ячейки при комнатной температуре равны $a = 5,150 \text{ \AA}$, $c = 13,816 \text{ \AA}$ / I3 /.

На рис. I. представлено расположение атомов в единичной ячейке в направлении оптической оси / 001 /. Кристаллы LiNbO_3 состоят

из слоев кислородных атомов расположенных в слегка искаженной гексагональной упаковке. Отличие от структуры вольфрамита состоит в последовательности чередования заселенных и незаселенных октаэдров вдоль гексагональной оси.

Примитивная ячейка содержит две формульные единицы LiNbO_3 . Таким образом, имеется 30 колебательных ветвей, из которых три относятся к акустическим, а остальные к оптическим ветвям. Колебания при $K = 0$ классифицируются по трем неприводимым представлениям группы C_{3v} ; A_1 , A_2 , E. Типы колебаний A_1 и E активны в спектрах ИК поглощения и в спектрах КР. Колебания типа A_2 неактивны как в спектрах КР, так и в ИК-спектрах. Матрицы компонент тензора КР для этих типов колебаний записываются в виде / 6 /:

$$A_1(Z) = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix} \quad E(X) = \begin{pmatrix} 0 & -c & d \\ -c & 0 & 0 \\ -d & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad E(Y) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & -c & d \\ 0 & d & 0 \end{pmatrix}$$

3. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Нами были получены спектры КР кристалла ниобата лития в интервале температур 77-1220 К при неизменных внешних условиях эксперимента (мощность лазера, чувствительность установки и т.д.). При этом исследовались геометрии рассеяния $Y(ZY)X$ и $Y(XY)X$, при которых в соответствии с видом тензора рассеяния должны проявляться T_0 и L_0 -фононы E-типа. Анализ спектров КРС для $A_1(T_0)$ фононов проводился на основе известных в литературе / 6,7 / данных, полученных при $X(ZZ)Y$ - геометрии рассеяния.

В эксперименте использовались ориентированные монокристаллы LiNbO_3 выращенные методом Чохральского и вырезанные в виде параллелепипедов с размерами $6 \times 8 \times 10$ мм. Направление оптической оси соответствовало большому ребру параллелепипеда. Спектр КР возбуждался

аргоновым лазером ($\lambda = 514,5$ нм) с мощностью в линии 0,5 Вт. Регистрация проводилась на модернизированном спектрометре ДФС-12, щели которого на протяжении всех измерений составляли $1,7 \text{ см}^{-1}$.

Для получения спектров КР при высоких температурах образец на платиновой подложке помещался в оптическую печь, позволяющую проводить измерения до 1400 К. Температура образца измерялась термопарой хромель-алюмель. Точность измерений составляла 6 К. Спектр КР был записан в интервале частот $10-900 \text{ см}^{-1}$.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И АНАЛИЗ НАБЛЮДАЕМЫХ СПЕКТРОВ КР

Исходя из вида спектров КР, полученных для $X(ZZ)Y$ -геометрии рассеяния / 6-8 /, можно рассчитать дисперсию диэлектрической проницаемости. В рамках квазигармонического приближения следует исходить из формулы (2), в которой $\alpha = Z$ и $N = 4$. При этом мы использовали значения $\epsilon_{\text{соз}} = 5,3$ и частоты $\nu_e(A_1)$, приведенные в /8/.

На рис. 2 показана зависимость коэффициента отражения от частоты для A_1 -колебаний (Z - поляризация), (сплошная кривая). На этом же рисунке приводятся результаты прямых измерений коэффициента отражения / 14 /. Как видно, имеет место хорошее согласие прямых измерений с результатами, полученными методом КР. Отличие наблюдается лишь в области 700 см^{-1} .

Таким образом, учет четырех фундаментальных колебаний типа A_1 в рамках квазигармонического приближения удовлетворительно описывает дисперсию коэффициента отражения для рассматриваемого кристалла при невысоких температурах. Наблюдаемое расхождение результатов в области 700 см^{-1} может быть обусловлено проявлением двухчастичных состояний или нарушением квазигармонического приближения.

Для расчета дисперсии диэлектрической проницаемости использовались данные по спектрам КР, записанным при $Y(ZY)X$ и $Y(XY)X$ -геометриях рассеяния.

Как видно из рис. 3,4, при низких температурах в спектре ИР проявляются 8 поперечных колебаний E-типа, значения частот которых приведены в табл. I. Максимумы при частотах 338 см^{-1} и 632 см^{-1} (помеченные звездочкой) соответствуют колебаниям A_1 -типа и проявляются в спектре из-за неточностей в ориентации кристалла и поляризационных устройств. В низкочастотной области спектра присутствуют два характерных максимума ν_1 и ν_2 , наиболее сильно сдвигающиеся с повышением температуры. Максимум ν_1 смещается с температурным коэффициентом $0,029 \text{ см}^{-1}/\text{град}$, максимум ν_2 - с коэффициентом $0,014 \text{ см}^{-1}/\text{град}$. Линии ν_2 и ν_3 , ν_4 и ν_5 с повышением температуры сливаются в одну широкую полосу. Слабо сдвигаются с температурой линии ν_6 , ν_7 и ν_8 . На рис. 5 представлены зависимости полуширин от температуры для линий с частотами 165 см^{-1} , 238 см^{-1} .

При $T = 80 \text{ К}$ в спектре удается выделить 5 продольных колебаний из девяти, предсказываемых теорией. Для расчета дисперсии $\epsilon_{\text{ок}}(\nu)$ по формуле (2) нами были использованы значения восьми частот поперечных и продольных колебаний E-типа. Недостающие значения частот продольных колебаний были взяты из спектров ИК поглощения / 16 /. На рис. 6,7,8 представлены графики зависимости функций $\epsilon'_{\text{ок}}(\nu)$, $\epsilon''_{\text{ок}}(\nu)$, $R(\nu)$, $\chi(\nu)$ и $R(\nu)$. На рис. 8 пунктиром нанесены результаты прямых измерений дисперсии коэффициента отражения полученные в работе / 16 / из данных по ИК отражению. Сплошной линией нанесены результаты расчета $R(\nu)$ по формуле (2) из данных по спектрам ИР. Наблюдается удовлетворительное согласие расчетных данных с экспериментальными результатами. Расхождение имеется лишь в области 700 см^{-1} , что можно объяснить неучетом всех осцилляторов в соотношении (3).

Нами была предпринята попытка проверить выполнимость ЛСТ-соотношения в области высоких температур для X-компоненты статической

диэлектрической проницаемости $\epsilon_{ox}^9(T)$. Для этого случая в формуле (1а) $N = 9$ и $\alpha = 1$.

Из сравнения полученной температурной зависимости $\epsilon_{ox}(T)$ с результатами прямых измерений (рис. 9) видно, что согласие имеет место лишь в области низких температур.

В связи с этим был проведен дополнительный расчет температурной зависимости $\epsilon_{ox}(T)$ на основе соотношения Крамерса-Кронига (4), (6).

Значения спектральной интенсивности $I(\nu)$ были получены для самого низкочастотного пика ν_1 в интервале $0+200 \text{ см}^{-1}$. На рис. 10 приведены спектры КР двух низкочастотных максимумов поперечных колебаний Е-типа. Спектры были записаны при одной мощности возбуждения, что является необходимым условием применения анализа Крамерса-Кронига. Как видно из рис. 12 наблюдается хорошее согласие результатов расчета с прямыми измерениями $\epsilon_{ox}(T)$ / 15 /.

По формулам (5,6) была рассчитана также температурная зависимость дисперсии действительных и мнимых частей диэлектрической проницаемости в области частот первого полярного колебания. В формуле (7) коэффициент был выбран так, чтобы максимум функции $\epsilon'(\nu)$ совпадал с максимумом этой функции измеренной экспериментально для комнатной температуры.

Правая часть формулы (6) оценивалась суммированием с шагом $\Delta\nu = 5 \text{ см}^{-1}$. Кривая $I(\nu)$ интерполировалась для обхода полюсов; при этом максимальное приближение к полюсу составляло $0,5 \text{ см}^{-1}$. На рис. 11 приведен график зависимости $\epsilon_{ox}'(\nu, T)$. Из расчетных значений $\epsilon_{ox}'(\nu, T)$ и $\epsilon_{ox}''(\nu, T)$ была рассчитана температурная зависимость дисперсии коэффициента отражения $R(\nu, T)$ (рис. 12). На этом рисунке кружками обозначены результаты прямых измерений дисперсии коэффициента отражения в интервале $0+200 \text{ см}^{-1}$ при комнатной температуре.

Сплошные линии соответствуют расчетным значениям $R(\nu, T)$ на основе анализа Крамерса-Кронига спектра КР. Рассчитанная при комнатной температуре функция $R(\nu)$ удовлетворительно согласуется с данными работы / 16 /. Это позволяет сделать вывод о правомерности применения формулы (6) для исследования температурной зависимости дисперсии диэлектрической проницаемости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из полученных результатов следует, что по спектрам КР, записанным при низких температурах кристалла, можно достаточно надежно восстановить дисперсию диэлектрической проницаемости и других характеристик кристаллов типа LiNbO_3 при использовании квазигармонического закона дисперсии (2). В области высоких температур квазигармоническое приближение оказывается неприменимым и более правильные результаты получаются при использовании соотношения Крамерса-Кронига.

Предложенная методика открывает возможности для исследования дисперсии диэлектрических характеристик широкого класса нелинейных кристаллов при различных внешних условиях на основе использования лазерной спектроскопии КР.

II

ЛИТЕРАТУРА

- / 1/. В.Л.Гинзбург. УФН, 77, 621, 1962
- / 2/. W. Cochran. Adv. Phys, 9, 387, 1970; 10, 401, 1961
- / 3/. R.L. Kelly. Phys. Rev. 161, 721, 1966
- / 4/. R.F. Shaufele and M.J. Weber. Phys. Rev. 152, 705, 1966
- / 5/. I. P. Kaminov, W.P. Johnston. Phys. Rev. 168, 1045, 1967
- / 6/. В.С.Горелик, С.В.Иванова, И.П.Кучерук, Б.А.Струков, А.А.Халезов. ФТТ, 18, 2297, 1976
- / 7/. С.В.Иванова, В.С.Горелик, Б.А.Струков. Препринт ФИАН, № 124, Москва, 1978
- / 8/. R. Claus, G. Borsel, E. Wiesendanger, L. Steffan, Z. Naturforschung 27a, 1187, 1972
- / 9/. Sakomoto Akihiko, Joshino Katsumi, Jap. J. Appl. Phys. 15, № 12, 2487, 1976
- /10/. I.P. Kaminov, T.C. Damen. Phys. Rev. Lett. 20, 1105, 1968
- /11/. S.C. Abrahams, J.M. Reddy and J.L. Bernstein, Phys. Chem. Solids. 27, 997, 1966
- /12/. И.Я.Захаров, Ю.С.Кузьминов. Изв. АН СССР, сер. неорганические материалы 5, 1086, 1969
- /13/. А.В.Лапицкий, Д.П.Симанов. ЖФХ, 29, 1207, 1955
- /14/. J. L. Servcin, F. Gervais. 5-ая Европейская конференция по теплофизическим свойствам твердых веществ при высоких температурах. Тезисы докладов. М., 1976, с. 57
- /15/. G. A. Smolenskii. Phys. Stat. Sol. 13, 309, 1966
- /16/. A. S. Barker, Jr. and R. Loudon. Phys. Rev. 158, 433, 1967.

Таблица I
 Частоты максимумов комбинационных линий LiNbO_3 для
 геометрии У(ХУ)Х при различных температурах

№ № П/П	Т К							
	80		300		373		680	
	ν см^{-1}	γ см^{-1}	ν см^{-1}	γ см^{-1}	ν см^{-1}	γ см^{-1}	ν см^{-1}	γ см^{-1}
I	155	7	153	10	152	13	148	22
2	198	-	197	-	192	-	-	-
3	238	6	238	9	237	10	236	18
4	238	-	-	-	-	-	-	-
5	265	12	264	13	262	15	257	17
6	296	-	-	-	-	-	-	-
7	325	9	321	15	320	17	319	23
8	333	-	333	-	-	-	-	-
9	373	16	371	20	370	23	368	23
10	-	-	-	-	-	-	-	-
11	435	14	432	18	432	22	428	28
12	-	-	-	-	-	-	-	-
13	581	15	579	25	578	29	575	47
14	-	-	-	-	-	-	-	-
15	665	-	-	-	-	-	-	-
16	-	-	-	-	-	-	-	-
17	-	-	-	-	-	-	-	-
18	880	-	-	-	-	-	-	-

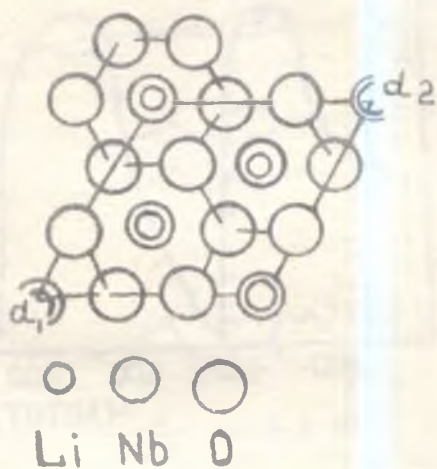


Рис. 1. Идеализированное расположение атомов в элементарной ячейке LiNbO_3 в направлении оси С

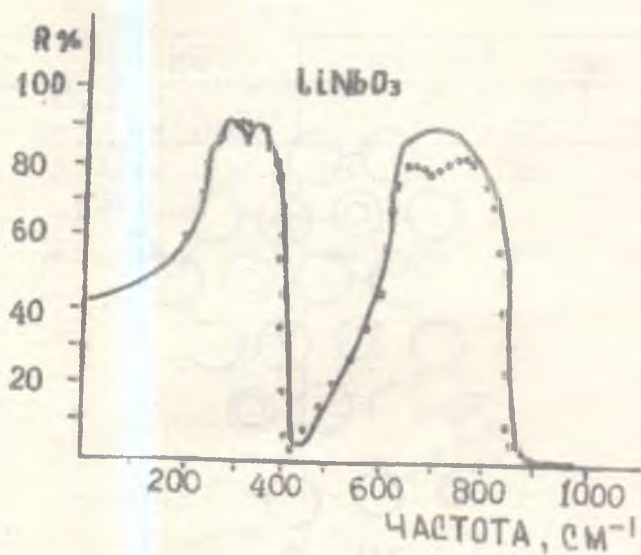


Рис. 2. Рассчитанная зависимость коэффициента отражения от частоты (сплошная кривая) для нитрата лития и результаты прямых измерений (кружки)

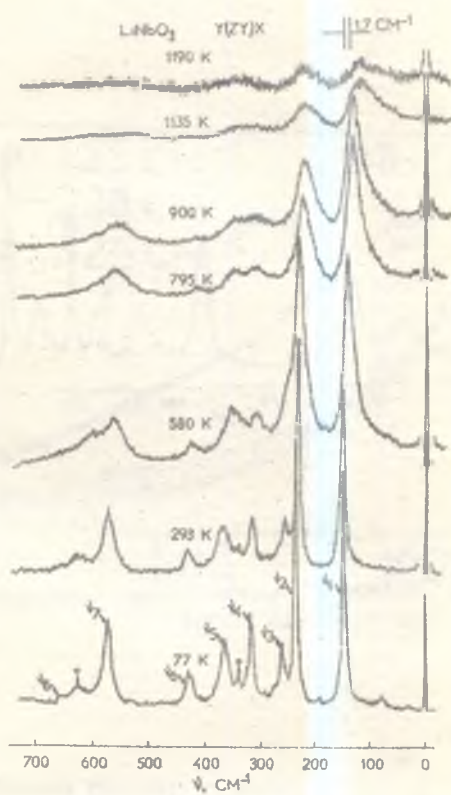


Рис. 3. Температурная зависимость спектров КР ниобата лития для геометрии $Y(Z)X$

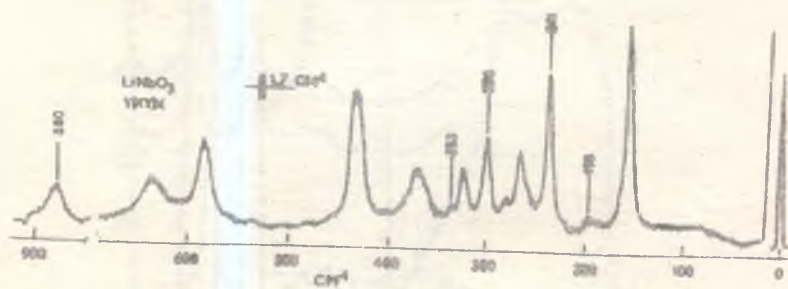


Рис. 4. Спектры КР ниобата лития полученные при геометрии У(ХУ)Х

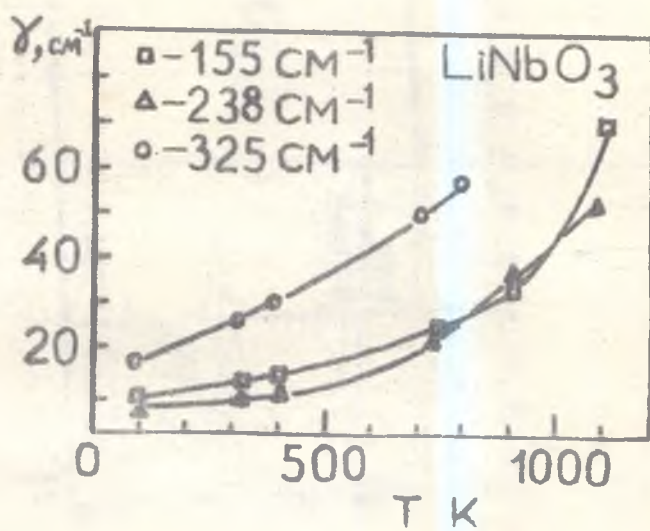


Рис. 5. Температурная зависимость ширины линий КР; геометрия $Y(ZY)X$

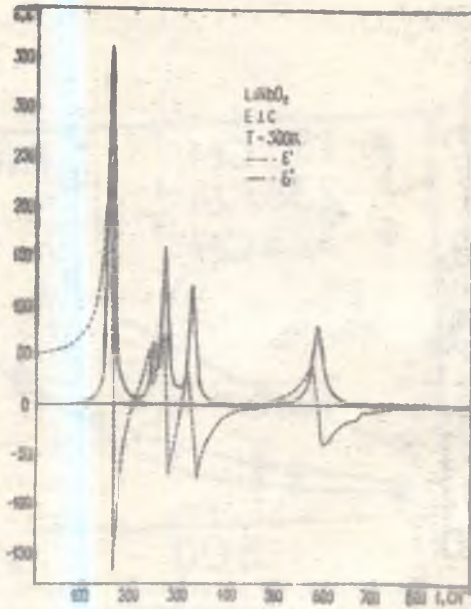


Рис. 6. Дисперсия действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости LiNbO_3 .

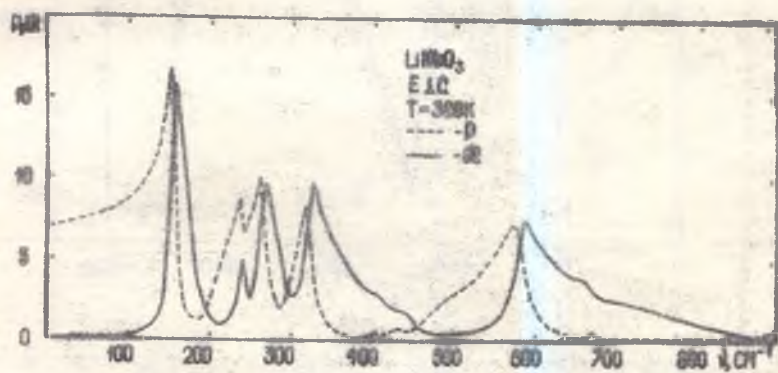


Рис. 7. Дисперсия действительной и мнимой частей показателя преломления LiNbO_3

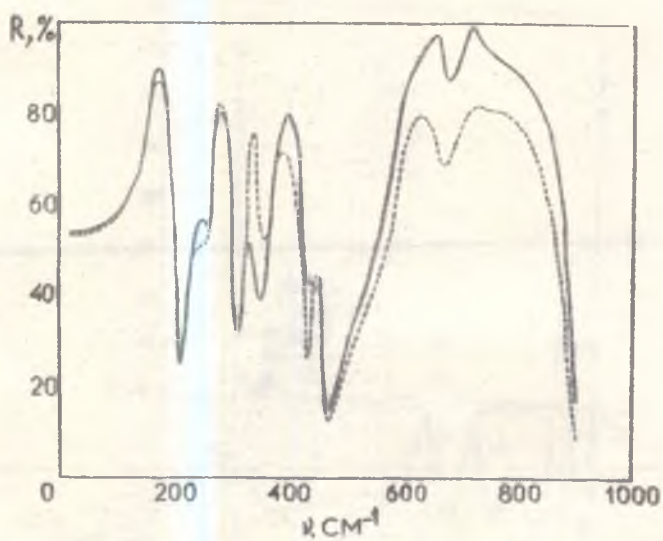


Рис. 8. Рассчитанная зависимость коэффициентов отражения от частоты (сплошная кривая) и результаты прямых измерений (пунктир)

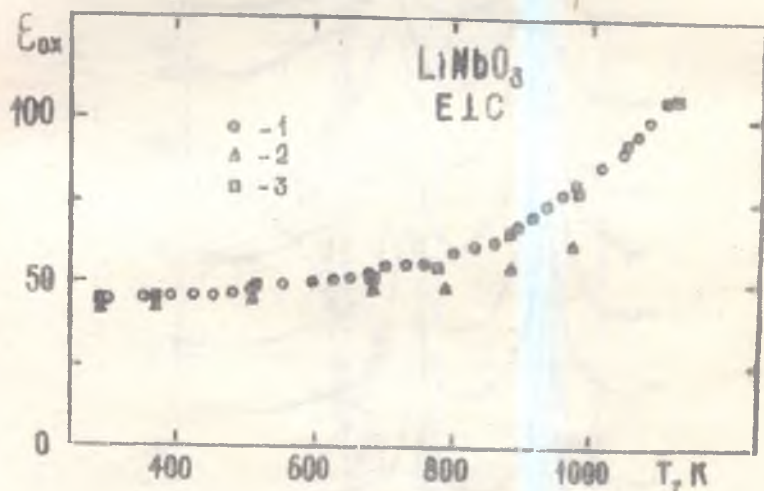


Рис. 9. Температурная зависимость $\epsilon'_{ох}(T)$.

- 1 - результаты прямых измерений
- 2 - расчет по ЛСТ-соотношению
- 3 - расчет по формуле Крамерса-Кроннга

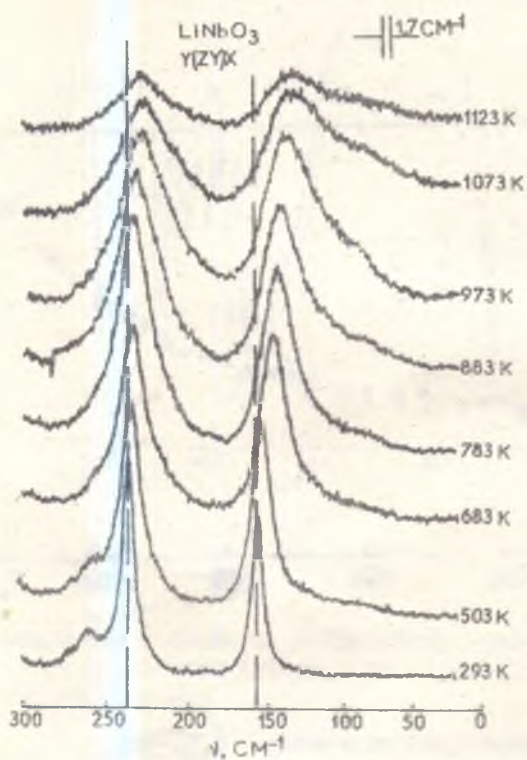


Рис. 10. Спектры ИР при геометрии Y(ZY)X
в низкочастотной области

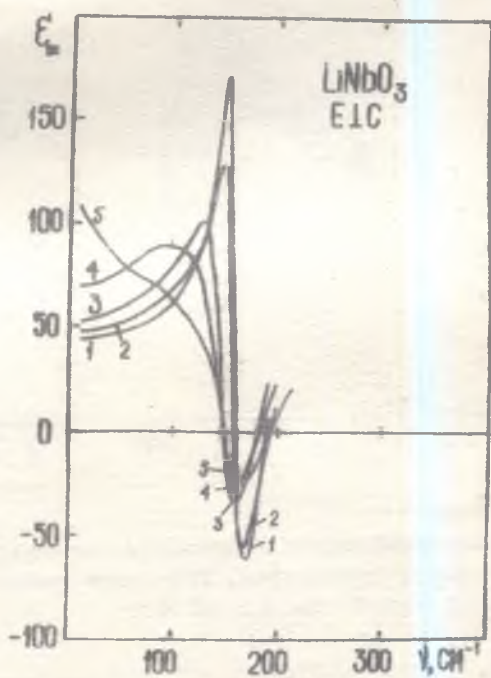


Рис. 11. Температурная зависимость дисперсии действительной части диэлектрической проницаемости LiNbO_3
 $T = 300 \text{ K}$ (1); 503 K (2); 783 K (3); 986 K (4);
 1073 K (5)

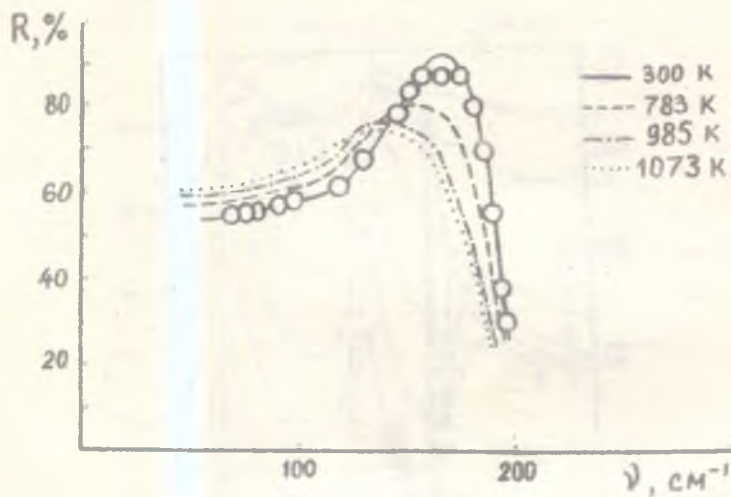


Рис. 12. Дисперсия коэффициента отражения рассчитанная при различных температурах. Результаты прямых измерений (кружки) при $T = 300$ К