

УДК 537.226.33

©1995

## ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТАНТАЛАТА СЕРЕБРА В ИНФРАКРАСНОМ ДИАПАЗОНЕ

Г.А.Командин, Я.Петцелт,\* А.А.Волков,  
В.В.Войцеховский, А.Каниа\*\*

Институт общей физики Российской академии наук,  
117942, Москва, Россия

\*Институт физики Чешской академии наук, Прага, Чехия

\*\*Институт физики, Университет Силезии, Катовице, Польша  
(Поступила в Редакцию 24 января 1995 г.)

Выполненные в инфракрасном диапазоне измерения спектров отражения монокристалла  $\text{AgTaO}_3$  в интервале температур 10–523 К выявили структурный фазовый переход из неполярной фазы  $R\bar{3}c$  в полярную  $R3c$ , определяющий аномалию температурной зависимости пироэлектрического коэффициента. Сделано заключение о том, что  $\text{AgTaO}_3$  является несобственным сегнетоэлектриком, поскольку в его спектре отсутствует мягкая мода.

Танталат серебра ( $\text{AgTaO}_3$ ) — соединение, относящееся к известному семейству перовскитов, — представляет интерес как объект для исследования динамики кристаллической решетки, структурных фазовых переходов, пиро- и сегнетоэлектричества [1]. Они обладают склонностью к фазовым превращениям сегнетоэлектрического типа. Система  $\text{AgTaO}_3\text{--GaNbO}_3$  и ИК-спектрах содержит явно выраженные мягкие моды [2].

К настоящему времени подробно изучены структура [3,4], спектры комбинационного рассеяния света (КРС) и диэлектрические свойства  $\text{AgTaO}_3$  на низкой (1 МГц) частоте [5]. В интервале температур от 80 до 650 К структура  $\text{AgTaO}_3$  является ромбоэдрической ( $R\bar{3}c$ ). При температуре выше 770 К танталат серебра обладает кубической структурой. В интервале температур 650–770 К наблюдаются моноклинная и тетрагональная структуры [4,6]. При охлаждении образца от 800 до 80 К диэлектрическая проницаемость увеличивается во всем интервале температур, претерпевая небольшие скачки в области фазовых переходов [5].

В [5] была обнаружена аномалия в спектрах КРС и пироэлектрического коэффициента. На основании этого было сделано заключение о существовании дополнительного фазового перехода вблизи 120 К с температурным гистерезисом 50 К.

В настоящей работе мы провели исследование динамических свойств  $\text{AgTaO}_3$  методом инфракрасной спектроскопии.

## 1. Эксперимент

Инфракрасные диэлектрические измерения проводились на фурье-спектрометре «Bruker» IFS-113v в диапазоне частот  $30\text{--}2000\text{ см}^{-1}$  и температур  $10\text{--}523\text{ К}$ . В связи с тем что в настоящее время не удается синтезировать монокристаллы  $\text{AgTaO}_3$  большого размера без дефектов [7], в нашем распоряжении был монокристалл размером  $4.5 \times 5 \times 1.4\text{ мм}$ . В поляризованном свете в образце наблюдалась полидоменная структура, поэтому при измерениях применялось неполяризованное излучение. В нашем эксперименте измерялись спектры отражения от плоской отполированной поверхности монокристалла, помещенного в криостат или термостат.

На рис. 1 приведены спектры отражения, полученные для температур 100, 300 и 523 К. Сплошные линии — модельный спектр отражения, рассчитанный по аддитивной трехпараметрической модели классических гармонических осцилляторов с затуханием

$$\varepsilon_0 = \varepsilon_\infty + \sum_i \frac{\Delta\varepsilon_i \cdot \nu_i^2}{\nu_i^2 - \nu^2 - i\gamma_i\nu}, \quad (1)$$

где  $\Delta\varepsilon_i$  — вклад осциллятора,  $\nu_i$  — собственная частота,  $\gamma_i$  — затухание осциллятора. Параметры модели подгонялись под эксперимент методом наименьших квадратов.

При высоких температурах максимумы экспериментального спектра ниже расчетного. По-видимому, это связано с теми же эффектами, которые приводят к уменьшению интенсивности в спектрах КРС [5].

## 2. Обсуждение

По данным структурных исследований [4,6,8] сделав теоретико-групповой анализ танталата серебра для полярной и неполярной пространственных групп  $R3c$  и  $R\bar{3}c$  ( $Z = 6$ ).

Для неполярной группы имеются следующие моды:  $1A_{1g} + 2A_{1u} + 3A_{2g} + 4A_{2u} + 4E_g + 6E_u$ . Активными в ИК-спектрах будут моды  $A_{2u}$  и  $E_u$ , т.е. ожидается восемь инфракрасных мод. Таким образом, три исходные ИК-активные моды кубического перовскита расщепляются на три сильных дублета и две новых моды.

Для полярной группы существуют следующие моды:  $5A_1 + 5A_2 + 10E$ . Моды  $A_1$  и  $E$  ИК-активны, следовательно, ожидается тринадцать ИК-мод. Новые пять мод, возникающих из-за отсутствия инверсии, должны быть активны и в спектрах КРС.

Полученные нами спектры коэффициента отражения (рис. 1) показывают, что в дополнение к основным трем, характерным для перовскитов, модам в танталате серебра присутствуют дополнительные моды. Теоретико-групповой анализ предсказывает существенно большее количество мод, чем видно в полученном спектре. Это несоответствие можно объяснить, если учесть, что часть мод является дублетами и они могут перекрываться за счет уширения, а другие неразрешенные моды могут быть затенены на фоне более мощных.

Экспериментальный спектр хорошо описывается моделью гармонического осциллятора, что свидетельствует о малости ангармонизма.

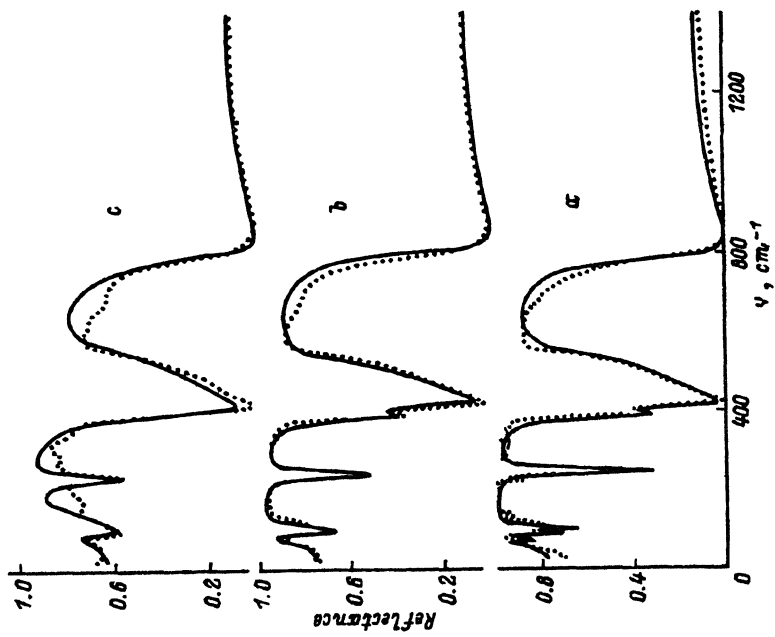


Рис. 1. Спектры отражения монокристалла  $\text{AgTaO}_3$  для температур 100 (а), 300 (б) и 523 К (с). Пунктирные кривые — эксперимент, сплошные — расчетный спектр.

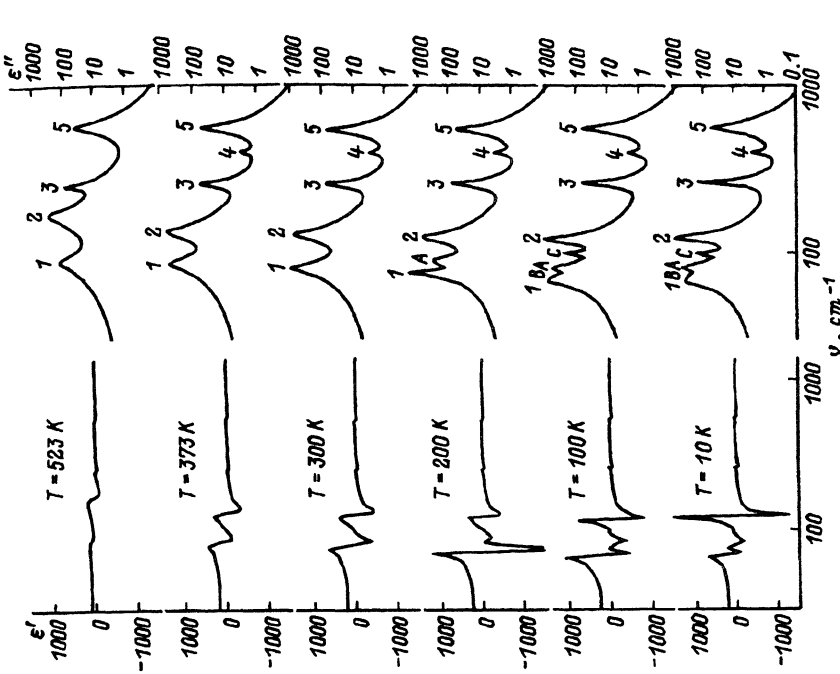


Рис. 2. Спектры действительной и мнимой частей диэлектрической функции, рассчитанные методом дисперсионного анализа, при различных температурах.

Параметры ИК-активных мод (дисперсионный анализ)  
 для различных температур

Осциллятор		T, K					
		10	100	200	300	373	523
1	$\Delta\epsilon$	44.2	91	101	91	70	20
	$\nu$	68	68	75	80	86	89
	$\gamma$	3.5	4	1.5	6.8	10	16
A	$\Delta\epsilon$	18.8	20	30			
	$\nu$	82.9	82.3	88			
	$\gamma$	5.4	5.9	7.9			
B	$\Delta\epsilon$	23.8	23.8				
	$\nu$	79	79.8				
	$\gamma$	5.2	5.5				
C	$\Delta\epsilon$	4.6	5.4				
	$\nu$	99	99				
	$\gamma$	2.8	2.6				
2	$\Delta\epsilon$	63	56	57	70	70	40
	$\nu$	123	120	124	128	134	169
	$\gamma$	2.1	4.2	8.1	9.7	14	24
3	$\Delta\epsilon$	2.9	2.4	3.1	3.1	2.8	4.3
	$\nu$	264	261	258	256	256	252
	$\gamma$	5.7	7.2	10.2	12.4	12.9	12.9
4	$\Delta\epsilon$	0.08	0.08	0.1	0.1	0.11	
	$\nu$	400	397	398	397	401	
	$\gamma$	16	18	18	21	21	
5	$\Delta\epsilon$	2.8	2.85	3.0	3.1	3.1	3.1
	$\nu$	560	553	546	541	551	566
	$\gamma$	27.5	28.5	29.1	25	31	46

Примечание.  $\Delta\epsilon$  — вклад осциллятора,  $\nu(\text{см}^{-1})$  — частота,  $\gamma(\text{см}^{-1})$  — затухание.

Отклонения заметны только для моды  $540\text{ см}^{-1}$ . Поведение такого рода характерно для всего семейства перовскитов и обусловлено связью колебания кислородного октаэдра с низкочастотной модой [8].

Температурная эволюция спектров действительной и мнимой частей диэлектрической функции представлена на рис. 2. Параметры осцилляторов приведены в табл. 1.

Первое, что следует отметить, — это совпадение суммы вкладов  $\Delta\epsilon_i$  и  $\epsilon_\infty$  со статической диэлектрической проницаемостью, измеренной в [5]. Таким образом, вся динамика полярных переходов представлена в ИК-диапазоне, по крайней мере для температур выше  $80\text{ К}$ , где есть данные для низких частот.

Второй интересной особенностью является расщепление низкочастотной моды и появление в спектре дополнительной «жесткой» моды

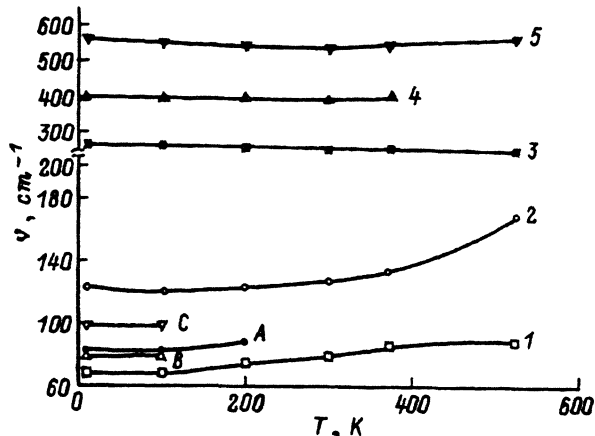


Рис. 3. Температурные зависимости частот оптических фононов.

на  $99 \text{ cm}^{-1}$  ниже 200 К. На рис. 3 показаны температурные зависимости собственных частот ТО-фононов. Частоты мод 1 и 2 уменьшаются при понижении температуры. Однако эти зависимости малы, чтобы считать какую-либо из этих мод «мягкой».

Изменение вклада мод в диэлектрическую проницаемость показано на рис. 4. Рост вклада и снижение частоты моды 1 при уменьшении температуры дают основание утверждать, что это колебание принимает участие в фазовом переходе при 120 К.

Сравнение спектров КРС [5] с нашими ИК-данными показывает наличие одинаковых мод. Небольшое (в пределах 5%) различие частот ИК- и КРС-мод объясняется тем, что в экспериментальных спектрах не разрешены все моды, предсказанные теоретико-групповым анализом. При температуре выше 200 К общие для ИК- и КРС-спектров моды не наблюдаются (табл. 2). Из этого следует, что при охлаждении  $\text{AgTaO}_3$  ниже 20 К происходит фазовый переход в полярную фазу, связанный с

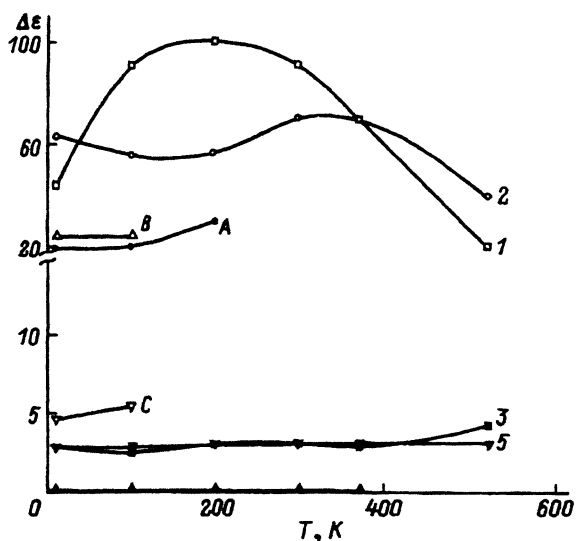


Рис. 4. Температурные зависимости вкладов осцилляторов.

Частоты мод ( $\text{см}^{-1}$ ), полученные из обработки инфракрасных и КРС-спектров

$T = 10 \text{ K}$		$T = 300 \text{ K}$	
КРС	ИК	КРС	ИК
32		65	
65	68		80
76	79	100	
82	82		128
85		200	
100	99		255
152			397
215		420	
420	400		541
544	560	590	
590			

исчезновением инверсии неполярной фазы  $R\bar{3}c$ . Гладкие температурные зависимости  $\Delta\epsilon_i$  указывают на размытый характер этого фазового перехода. Отсутствие выразительной диэлектрической аномалии мягкой моды говорит в пользу несобственной природы этого сегнетоэлектрического перехода.

Таким образом, в работе впервые получены МК-спектры монокристалла  $\text{AgTaO}_3$ . Анализ спектров показывает, что кристалл не является собственным сегнетоэлектриком, поскольку отсутствует явно выраженная критическая динамика, а его полярные свойства при низких температурах обусловлены исчезновением инверсии в неполярной ромбоэдрической фазе.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 93-02-15910).

#### Список литературы

- [1] Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М. (1981). 736 с.
- [2] Волков А.А., Горшунов Б.П., Командин Г.А., Григас И., Кужель Г. ФТТ **36**, 6, 1696 (1994).
- [3] Francombe M.H., Lewis B. Acta Cryst. **11**, 175 (1958).
- [4] Kania A., Ratuszna A. Phase trans. **2**, 7 (1981).
- [5] Kugel G.E., Fontana M.D., Hafid M., Roleder K., Kania A., Pawelczyk M. J. Phys. C: Solid State Phys. **20**, 1217 (1987).
- [6] Bursill L.A., Peng Ju Lin. Ferroelectrics. **76**, 175 (1987).
- [7] Kania A. J. Cryst. Growth. **96**, 703 (1989).
- [8] Barker Jr.A.S., Hopfield S.S. Phys. Rev. **135A**, 1732 (1964).