

Оптические спектры танталата лития

© Т.П. Мясникова, А.Э. Мясникова

Южный федеральный университет,
344090 Ростов-на-Дону, Россия
E-mail: rochal_s@voila.fr

(Поступила в Редакцию 5 июня 2007 г.
В окончательной редакции 4 сентября 2007 г.)

Исследованы оптические спектры танталата лития в видимой и ближней ИК-областях в сегнетоэлектрической фазе. Особенности в оптических спектрах при 120 и 180°C, а именно минимумы параметра правила Урбаха σ и степени поляризации полосы люминесценции, свидетельствуют о перестройке электронной подсистемы и соответствующих изоструктурных преобразованиях решетки. В ближней ИК-области наблюдались полосы (1.51, 1.3, 1.75 eV), которые по форме и температурному поведению относятся к поляронам большого радиуса с энергией связи 0.36, 0.31 и 0.42 eV соответственно.

PACS: 71.35.Cc, 71.38.Fp, 77.84.Dy

1. Введение

Недавно были обнаружены особенности в оптических спектрах ниобата лития при 90 и 120–125°C, связанные с перестройкой электронной подсистемы [1]. Танталат лития (ТЛ) изоморфен ниобату лития, поэтому интересно было проверить, есть ли фазовый переход у танталата лития в интервале температур 20–200°C.

Объектами исследования служили коммерческие монокристаллические пластины ТЛ, вырезанные параллельно (YZ-срез) и перпендикулярно (XY-срез) сегнетоэлектрической оси, толщиной 0.187 и 0.153 см соответственно. Спектры поглощения регистрировались на спектрофотометре СФ-14 в видимой области (400–750 nm) и на ИК-спектрофотометре ИКС-14А в ближней ИК-области (3700–14100 см⁻¹) при температурах от 20 до 220°C. Температура регулировалась терморегулятором ВРТ-3 с точностью 0.1°C.

2. Спектр поглощения танталата лития в видимой области и спектр люминесценции

В спектре поглощения в видимой области монокристалла ТЛ YZ-среза наблюдалась полоса поглощения с длиной волны в максимуме 440 nm, а для монокристалла XY-среза — 400 nm. Эти полосы можно отнести к вибронному экситону с переносом заряда [2], так как край поглощения ТЛ лежит в ультрафиолетовой области спектра [3] и для танталата лития наблюдалась зеленая люминесценция. Для длинноволнового края этих полос поглощения выполняется правило Урбаха. Параметр правила Урбаха σ , определяющий наклон прямолинейной зависимости логарифма коэффициента поглощения $\ln K$ от энергии падающего света, имеет резонансные минимумы для YZ-среза при 120 и 180°C (рис. 1), а для XY-среза — при 120 и 160°C. Энергетическое положение края поглощения при постоянном коэффициенте поглощения $\ln K = 0.4$ для YZ-среза в области 120°C

уменьшается на 0.3 eV, а в области 180°C уменьшается на 0.1 eV (рис. 1). Так как минимум σ соответствует наиболее разупорядоченному состоянию вещества, можно предположить, что перестройка электронной подсистемы или изоструктурный фазовый переход происходит при 120 и 160–180°C. В изменение энергетического положения длинноволнового края полосы поглощения 440 nm YZ-среза и 400 nm XY-среза ТЛ вносят вклад все параметры правила Урбаха. Так, для YZ-среза ТЛ при температуре 120°C при $\ln K = 0.4$ вклад от аномалии параметра E_0 численно равен -0.026 eV, вклад от аномалии K_0 составляет 0.253 eV, вклад от аномалии σ равен -0.028 eV. При 180°C вклад от аномалии E_0 равен -0.1 , вклад от аномалии K_0 — 0.126 eV, вклад от аномалии σ составляет -0.08 eV.

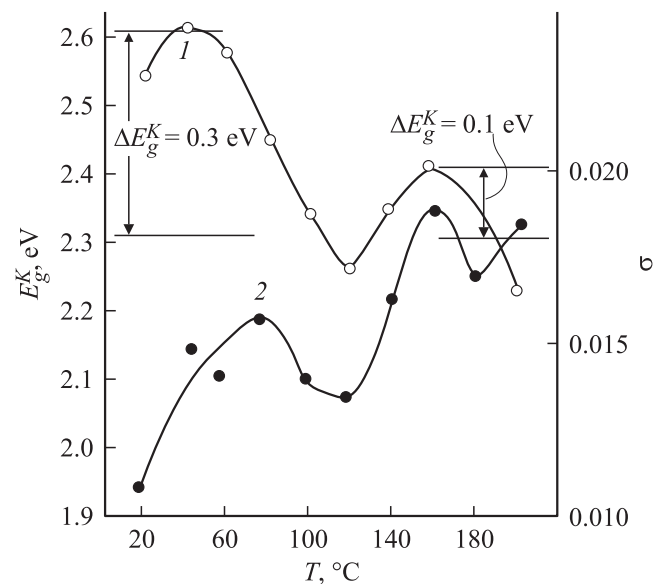


Рис. 1. Температурная зависимость энергетического положения длинноволновой части E_g^K полосы поглощения 440 nm YZ-среза ТЛ при $\ln K = 0.4$ (1) и параметра правила Урбаха σ (2).

Константа экситон-фононного взаимодействия g определялась по формуле $g = 2/3\sigma_0^{-1}$, где значение σ_0 определялось из графика зависимости σ от $1/12(kT)^2$. Энергия эффективного фонона определялась по формуле $\sqrt{(\sigma_0 - \sigma)\sigma_0^{-1}12(kT)^2}$. Энергия эффективного фонона для YZ -среза ТЛ при температуре ниже 120°C равна 467 cm^{-1} , в интервале $120\text{--}180^\circ\text{C}$ — 262 cm^{-1} и выше 180°C — 522 cm^{-1} . Константа экситон-фононного взаимодействия g для XY -среза ТЛ ниже 120°C равна 33, в интервале $120\text{--}160^\circ\text{C}$ — 29, а выше 160°C — 25. Энергия эффективного фонона при температуре ниже 120°C равна 375 cm^{-1} , в интервале $120\text{--}160^\circ\text{C}$ — 423 cm^{-1} и выше 160°C — 311 cm^{-1} , что находится в согласии с фононным спектром ТЛ [4].

В спектре люминесценции YZ -среза ТЛ при 24°C наблюдалась полоса с длиной волны в максимуме 495 nm с полушириной 0.508 eV и стоксовым сдвигом 0.595 eV . Наблюдаемый спектр можно интерпретировать как суперпозицию электронно-колебательных переходов, так как на контуре полосы люминесценции укладывается чисто электронный переход и четыре комбинации с энергией эффективного фонона 1270 cm^{-1} при 24°C . Энергия эффективного фонона рассчитывалась по формуле $\hbar\omega_{\text{eff}} = 0.363\Delta E_l^2/\Delta E_{\text{st}}$, где ΔE_l — полуширина полосы люминесценции, ΔE_{st} — стоксов сдвиг. Величина экситон-фононных взаимодействий рассчитывалась по формуле $F_{\text{eff}} = \Delta E_l\sqrt{2mc^2\hbar\omega}/2.35\hbar c$ и составила 1.14 eV/\AA при температуре 24°C . Экситон-фононные взаимодействия имеют максимумы при 120 и 180°C , составляющие 1.52 и 1.58 eV/\AA соответственно. Степень поляризации полос люминесценции минимальна при 120 и 180°C . А поскольку минимальная степень поляризации соответствует наиболее разупорядоченному состоянию вещества, температуры 120 и 180°C соответствуют предполагаемым фазовым переходам.

3. Спектр поглощения танталата лития в ближней ИК-области

В ближней ИК-области XY -среза монокристалла ТЛ наблюдалась полоса с максимумом на частоте $\sim 12\,200\text{ cm}^{-1}$ (1.51 eV) с полушириной 1.46 eV при температуре 32°C (рис. 2, *a*). Эта полоса очень похожа на полосу ниобата лития с частотой $11\,500\text{ cm}^{-1}$ [1]. Форма полосы такова, что коэффициент поглощения при высоких частотах больше, чем при низких. Это является признаком полярона большого радиуса с энергией связи 0.36 eV для XY -среза ТЛ, определенной по формуле $\hbar\omega_{\text{max}}/4.2$ [5,6]. В спектре YZ -среза ТЛ наблюдалась полоса $\sim 14\,100\text{ cm}^{-1}$ (1.75 eV) с уступом на $10\,400\text{ cm}^{-1}$ (1.3 eV) и полоса $3\,700\text{ cm}^{-1}$. В отличие от случая ниобата лития, где полосы ИК-поглощения XY -среза и YZ -среза близки, в ТЛ полоса в YZ -спектре имеет два максимума. Отношение частот этих максимумов (около четырех) характерно для отношения частот максимумов полосы, обусловленной фотодиссоциацией

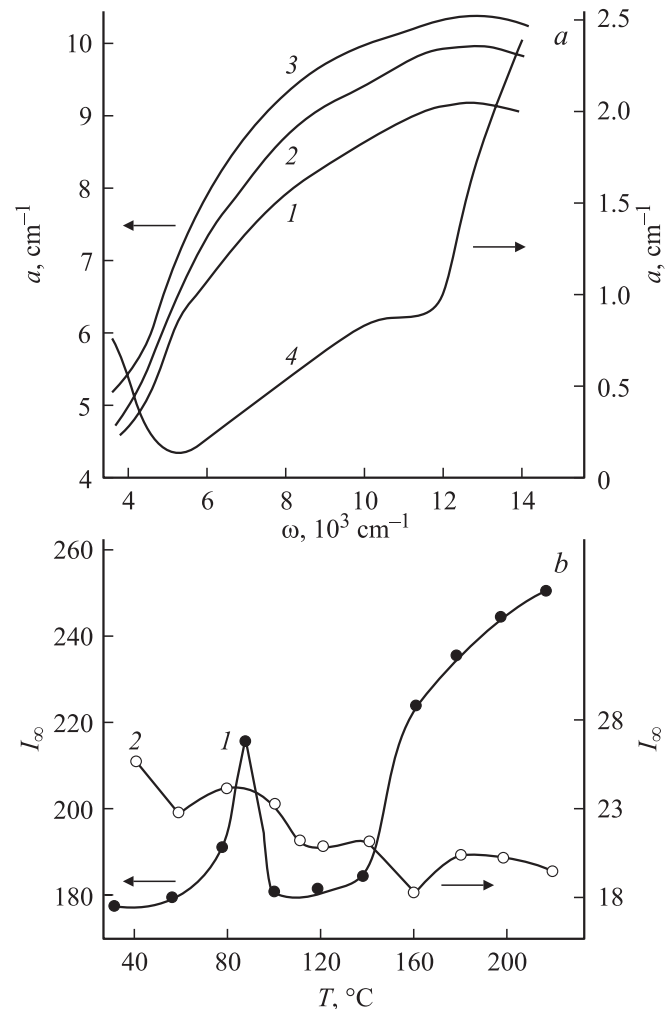


Рис. 2. *a*) Спектры поглощения в ближней ИК-области XY -среза ТЛ при 32 (1), 90 (2) и 220°C (3) и YZ -среза при 40°C (4). *b*) Температурная зависимость интегральной интенсивности полос в ближней ИК-области. 1 — для XY -среза ТЛ, 2 — для YZ -среза.

поляронов Ландау–Пекара, и полосы, связанной с переходами носителя заряда в возбужденное состояние в поляронной потенциальной яме [6]. Во многих кристаллах эти полосы сливаются, особенно при высоких температурах [7,8]. Для YZ -среза полоса $14\,100\text{ cm}^{-1}$ соответствует полярону большого радиуса с энергией связи 0.42 eV , а полоса $10\,400\text{ cm}^{-1}$ — полярону с энергией связи 0.31 eV .

Энергия связи полярона, определенная по положению максимума полосы ИК-поглощения в танталате лития, оказывается слишком большой для полярона большого радиуса. Однако использование модели полярона малого радиуса при анализе полярона с такой энергией связи в танталате лития невозможно, так как критерием применимости этой модели является превышение энергией связи полярона ширины зоны проводимости „голового“ носителя, а в танталате лития ширина зоны проводимости на порядок превосходит энергию связи полярона,

рассчитанную по спектру поглощения. Поэтому полярон с энергией связи 0.3–0.4 eV в танталате лития представляет собой полярон большого радиуса, хотя его можно было бы назвать поляроном „уменьшенного“ большого радиуса, чтобы подчеркнуть, что в его формирование наряду с фрелиховским взаимодействием, возможно, вносит вклад некоторое более короткодействующее взаимодействие.

Подобная ситуация имеет место также в ниобате лития и обсуждалась нами в работе [1]. При этом необходимо отметить, что в работе [1] для определения энергии связи полярона по положению максимума полосы поглощения в ближней ИК-области нами использовалась пекаровская формула (энергия связи полярона равна 1/3 энергии максимума полосы). Эта формула была получена Пекаром [9] и позже Эмином [10] при классическом рассмотрении поля поляризации в поляроне. Затем вышла работа [5] и ее уточненная версия [6], где выражение для расчета полосы поглощения, обусловленной фотодиссоциацией поляронов Ландау–Пекара, было получено при квантово-механическом рассмотрении поля поляризации. В настоящей работе энергия связи полярона вычисляется в соответствии с [6]. Энергия связи полярона в ниобате лития, рассчитанная в соответствии с [6], составляет 0.34 eV. Один из механизмов, которые могут приводить к увеличению энергии связи полярона вследствие учета наличия нескольких фононных ветвей и пространственной дисперсии поляризуемости, обсуждался в работе [5].

Как видно из рис. 2, *b*, интегральная интенсивность полос *YZ*-среза уменьшается при нагревании, что также характерно для поляронов Ландау–Пекара, которые разрушаются тепловым движением при температурах, много меньших энергии связи [11]. Малая интегральная интенсивность полос *YZ*-среза по сравнению с интегральной интенсивностью полосы *XY*-среза связана с тем, что большая часть полос *YZ*-среза находится вне области измерения прибора. Интегральная интенсивность полосы $12\,200\text{ cm}^{-1}$ *XY*-среза имеет максимум при 90°C и растет выше 160°C .

4. Заключение

Таким образом, для монокристалла ТЛ *YZ*-среза обнаружена полоса с $\lambda_{\text{max}} = 440\text{ nm}$, а для *XY*-среза — 400 nm ; их можно отнести к вибронному экситону с переносом заряда. Особенности в оптических спектрах, а именно минимумы параметра правила Урбаха σ и степени деполаризации полосы люминесценции, позволяют предположить существование ФП при 120 и 180°C . Полосы в ближней ИК-области с частотами $14\,100$ и $10\,400\text{ cm}^{-1}$ для *YZ*-среза ТЛ и с частотой $12\,000\text{ cm}^{-1}$ для *XY*-среза ТЛ относятся к поляронам большого радиуса с энергией связи 0.42, 0.31 и 0.36 eV соответственно.

Список литературы

- [1] Т.П. Мясникова, А.Э. Мясникова. ФТТ **45**, 2230 (2003).
- [2] V.S. Vikhnin, R.I. Eglitis, S.E. Kapphan, G. Borstel, E.A. Kotonim. Phys. Rev. B **65**, 104 304 (2002).
- [3] А.И. Мамедов, Изв. АН СССР. Сер. физ. **47**, 660 (1983).
- [4] W.D. Johnston, I.P. Kaminow. Phys. Rev. **168**, 1045 (1968).
- [5] Э.Н. Мясников, А.Э. Мясникова, З.П. Мastroпас. ЖЭТФ **129**, 548 (2006).
- [6] E.N. Myasnikov, A.E. Myasnikova, Z.P. Mastropas. Cond-mat/0703693.
- [7] G.A. Thomas, D.H. Rapkine, S.L. Cooper, S-W. Cheong, A.S. Cooper, L.F. Schneemeyer, J.V. Waszczak. Phys. Rev. B **45**, 2474 (1992).
- [8] Y. Onose, Y. Taguchi, K. Ishizaka, Y. Tokura. Phys. Rev. Lett. **87**, 21 701 (2001).
- [9] С.И. Пекар. Исследования по электронной теории ионных кристаллов. ГИТТЛ, М.—Л. (1969).
- [10] D. Emin. Phys. Rev. B **48**, 1369 (1993).
- [11] Э.Н. Мясников, А.Э. Мясникова. ЖЭТФ **116**, 1386 (1999).