

УДК 535.37.5+543.424

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В KTiOPO_4 МЕТОДОМ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

Ю. К. Воронько, В. А. Дьяков, А. Б. Кудрявцев, В. В. Осико,
А. А. Соболев, Е. В. Сорокин

Методом высокотемпературной спектроскопии комбинационного рассеяния света исследованы сегнетоэлектрический фазовый переход и плавление KTiOPO_4 (КТР). Обнаружено изменение в правилах отбора вблизи и выше T_c , соответствующее уменьшению вдвое числа формульных единиц в элементарной ячейке. Исследуется мягкая мода, связанная с сегнетоэлектрическим переходом. Исследуется изменение анионного мотива КТР при плавлении и кристаллизации.

Кристалл КТР (KTiOPO_4) — перспективный нелинейно-оптический материал — находит все большее применение в квантовой электронике [1]. При комнатной температуре КТР — сегнетоэлектрик, обладающий высокими нелинейно-оптическими коэффициентами [2], что предопределяет его использование для получения второй гармоники и параметрических генераторов света. КТР является высокотемпературным сегнетоэлектриком ($T_c = 1207 \pm 2$ К [2]), что затрудняет исследование фазовых переходов в нем обычными методами спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР).

В настоящей работе были поставлены задачи исследовать методом высокотемпературной спектроскопии КР сегнетоэлектрический фазовый переход и процесс плавления КТР, получить спектры КР параэлектрической фазы и расплава КТР, выяснить взаимосвязь строения кристалла и расплава. Интерес представляла также регистрация мягкой моды при приближении к T_c .

1. М е т о д и к а э к с п е р и м е н т а

Для возбуждения спектров КР при комнатной температуре использовались линии 5145 и 4880 Å аргонового лазера ПЛА-120 мощностью по 1.5 Вт. Имевшиеся в распоряжении кристаллы КТР хорошего оптического качества, хотя и небольших размеров (приблизительно $2 \times 2 \times 2$ мм), позволили записать спектры КР во всех поляризациях в естественных координатах, а также в ориентации под углом в 45° к осям x и y . Нам удалось получить достаточно чистые, не содержащие линий посторонней симметрии, спектры для всех TO -, LO - и большинства LT -фононов (фонон с волновым вектором, направленным под углом в 45° к оси, вдоль которой фонон поляризован).

Для регистрации спектров КР при температурах выше комнатной нами применялась установка, описанная в [3], где источником возбуждения служит импульсно-периодический лазер на парах меди, а отстройка от теплового фона осуществляется стробированием схемы счета фотонов с временным окном порядка длительности лазерного импульса (10 нс). Таким путем были получены спектры симметрий A_1 (TO , LO), A_2 , B_1 (TO) и B_2 (TO) в сегнетофазе и A_{1g} , B_{1g} , B_{2g} и B_{3g} в парафазе при температурах от комнатной до 1370 К. При температуре выше 1070 К кристалл КТР

на воздухе начинает терять свои компоненты, а его поверхность мутнеет, особенно в месте входа пучка, где происходит локальный подогрев. Это приводит к деполяризации падающего и рассеянного излучения. Для борьбы с этим явлением нам приходилось подвешивать образец в тигель над поверхностью ростового расплава КТР, создавая тем самым необходимую атмосферу. Так как КТР при температурах от 1000 К до T_c поглощает зеленый свет ($\lambda = 5105 \text{ \AA}$) аналогично ниобату лития [4], нами использовалась 180-градусная геометрия, а при наблюдении под 90° (при регистрации мягкой моды) применялась желтая линия лазера на парах меди ($\lambda = 5782 \text{ \AA}$).

2. Исследование сегнетоэлектрического фазового перехода

Согласно [2], при 1207 К в КТР происходит фазовый переход второго рода, при котором решетка становится centrosymmetric, а пространственная группа меняется с C_{2v}^9 на (предположительно) D_{2h}^{16} . Спектр

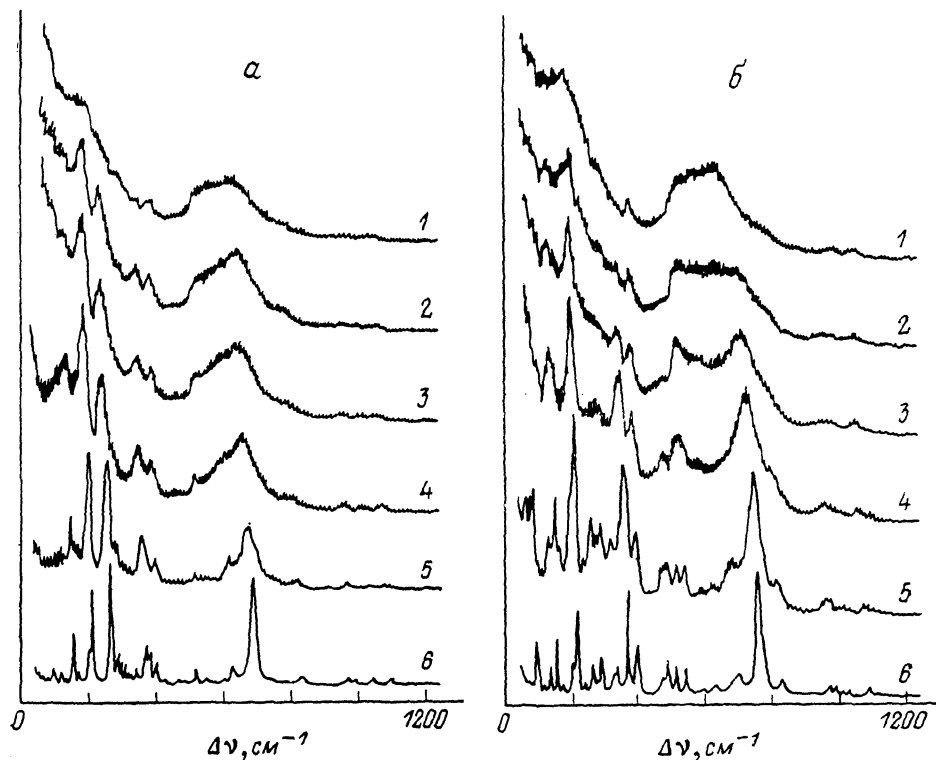


Рис. 1. Спектры КР КТР симметрии $A_1(TO) X(YX)X$ (a) и $A_1(LO) Z(YZ)Z$ (б).
 T, K : 1 — 1370, 2 — 1230, 3 — 1200, 4 — 1070, 5 — 670, 6 — 300.

КР КТР при $T < T_c$, как показывает анализ, содержит $47A_1(xx, yy, zz) + 48A_2(xy) + 47B_1(xz) + 47B_2(yz)$ линий, где в скобках указаны поляризации, в которых данное колебание активно. Кроме того, для линий A_1 , B_1 и B_2 наблюдается $TO-LO$ расщепление, если волновой вектор фонона имеет компоненту вдоль оси z , x , y соответственно.

Если при фазовом переходе не происходит других изменений решетки кристалла, кроме появления центра симметрии, то общее число линий КР (во всех поляризациях) должно уменьшиться вдвое согласно правилу альтернативного запрета. Кроме того, при сегнетоэлектрическом фазовом переходе спектры, соответствующие LO -фононам, должны исчезнуть,

а на их месте должен появиться спектр TO -колебаний параэлектрической фазы.

Нам удалось зарегистрировать температурную эволюцию колебательных спектров КТР для всех TO - и $A_1(LO)$ -фононов при рассеянии под 180° в области температур от комнатной до плавления кристалла (~ 1470 К). Результаты измерений частот линий КР парафазы КТР сведены в табл. 1 и классифицированы по группе D_{2h} . Частоты определялись после предварительной цифровой обработки записанного сигнала (уничтожение высокочастотных шумов, постоянной и диффузной составляющих) по спектрам, снятым при температуре на 150 К выше T_c для избежания ошибок, связанных с нарушениями правил отбора вблизи T_c (аналогично ниобату лития [4]).

Изменения спектров при фазовом переходе иллюстрируются рис. 1 для LO -спектра и рис. 2 для TO -спектра. Видно, что сегнетоэлектрический переход регистрируется в спектрах КР КТР по факту исчезновения ряда линий при нагреве выше T_c (рис. 2) и по резкому видоизменению LO -спектра (рис. 1). Выше T_c спектр $z(yy)z$ идентичен спектру $x(yy)x$, как и следовало ожидать для centrosymmetric кристалла. Как уже отмечалось, образец был подвешен над расплавом в тигле и непосредственного контакта с термпарой не имел. Поэтому из-за градиентов температуры в тигле абсолютное значение температуры перехода оказалось выше данных работы [2] примерно на 30 К. Кроме того, из-за поглощения лазер-

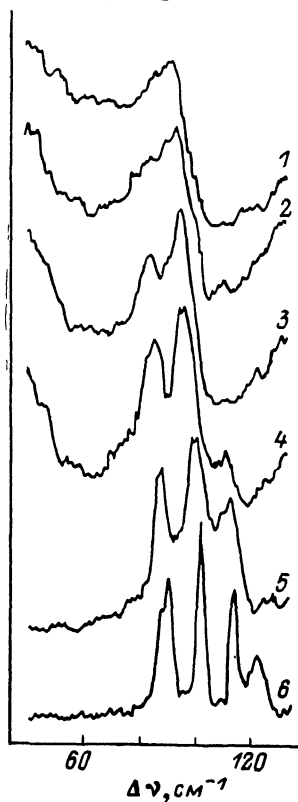


Рис. 2. Спектры КР КТР симметрии B_2 (TO). $X(YZ)X$. T , К: 1 — 1370, 2 — 1230, 3 — 1200, 4 — 1070, 5 — 670, 6 — 300.

ного пучка с $\lambda = 5105 \text{ \AA}$ температура в центре пучка была выше, чем на краях, и изменения спектров КР (рис. 1), соответствующие фазовому переходу, происходят в довольно широком интервале температур 1200 — 1250 К.

Обращает на себя внимание следующая особенность спектров КР КТР: при нагревании кристалла до температур, близких к T_c и выше, число линий КР в каждой поляризации уменьшается вдвое относительно количества, предсказываемого правилами отбора (рис. 2 и табл. 1), причем отнести это обстоятельство на счет простого уширения линий не представляется возможным. Сам по себе этот факт необязательно указывает на уменьшение числа ионов в элементарной ячейке; вполне вероятно, что при прогреве кристалла до температур выше 1000 — 1100 К величины ком-

Таблица 1

Частоты линий (см^{-1}) КР парафазы KTiOPO_4 при температуре 1370 К

A_{1g}	B_{1g}	B_{2g}	B_{3g}	A_{1g}	B_{1g}	B_{2g}	B_{3g}
95	55	88	91	651	665	528	540
185	112	108	145	795	745	620	595
250	292	175	191	988	965	750	658
298	419	240	235	1060	—	965	795
393	524	310	364	—	—	—	985
550	590	418	411	—	—	—	1075

понтен тензора рассеяния для половин линий уменьшаются настолько, что линии перестают быть видными на фоне других, в результате чего спектр соответствует структуре с числом формульных единиц, равным 4 (в качестве примера сошлемся на ставшее классическим соединение SbSI [5]). Не исключен в принципе и сложный механизм фазового перехода. В любом случае обнаруженная закономерность не является случайной и указывает на те или иные структурные особенности КТР вблизи и выше T_c . Для более ясного представления о происходящем необходимо воспользоваться прямыми методами определения реальной структуры кристалла (например, высокотемпературный рентген), а в рамках данной статьи вопрос приходится оставлять открытым.

3. Регистрация мягкой моды

При сегнетоэлектрических фазовых переходах особый интерес представляет наблюдение мягкой моды (ММ). Поскольку в КТР имеет место фазовый переход второго рода [2], то при температуре, близкой к T_c , можно ожидать сильного размягчения одного из полносимметричных колебаний решетки. Известно, что при высоких температурах фазового перехода часто не удается проследить явное уменьшение частоты линии КР, поскольку ширина линии становится сравнимой с ее частотой, линия приобретает релаксационный характер и регистрируется в виде характерного крыла возбуждающей линии, интенсивность которого растет, а ширина падает при приближении температуры к T_c [6, 7]. Кроме того, при богатом спектре в области низких частот, как правило, реализуется ситуация, когда вследствие взаимодействия различных колебаний размягчение испытывает некая «эффективная» ММ и выделить какую-либо линию нельзя [6]. Сказанное в полной мере относится к КТР: нам не удалось обнаружить колебание симметрии A_1 , которое при приближении температуры к T_c устремлялось бы в низкочастотную область вплоть до слияния с центральным пиком. Наоборот, были отмечены резкое возрастание интенсивности и сужение центрального пика вблизи температуры перехода, что свидетельствует о наличии задемпфированной мягкой моды.

Для наблюдения ММ был выбран метод изочастотных зависимостей, подробно рассмотренный в [6]. При этом методе спектрометр фиксируется на определенных частотах и снимаются зависимости сигнала КР от температуры, имеющие в случае наличия ММ вполне определенную особенность, рассчитываемую при помощи модели фазового перехода. Из этой же модели получаются выражения для зависимости положения максимума изочастотной кривой и относительной интенсивности этого максимума от частоты, на которую настроен спектрометр.

В общем случае восприимчивость, связанная с ММ, записывается в виде [7]

$$\chi^{-1}(\Omega, T) = \Omega_0^2(T) - \Omega^2 - i\Omega\Gamma(T) - \delta^2(T)/(1 - i\Omega\tau(T)), \quad (1)$$

где $\Omega_0(T)$ — частота ММ, $\Gamma(T)$ — затухание, а последний член описывает связь с дебаевской релаксацией. Поскольку, как уже отмечалось, для регистрации ММ в 90-градусной геометрии необходимо применять желтую линию лазера на парах меди ($\lambda = 5782 \text{ \AA}$), то погрешности измерения температуры, связанные с нагревом образца по оси пучка, отсутствовали. Погрешность же, происходящая от градиента температуры в тигле, имела характер постоянного (в этом интервале температур) сдвига. Это дает основание пользоваться в дальнейшем относительной температурой $t = T_c - T$. Если ограничиться достаточно низкими частотами, много меньшими ширины $\Gamma(T)$, и пренебречь последним членом в (1), то мода будет иметь чисто релаксационный характер, а спектральную интенсивность сигнала КР можно записать в виде [6]

$$I(\Omega, t) = A t^{2\beta} / (\Omega^2 + B t^{2\gamma}), \quad (2)$$

где принято, что параметр порядка стремится к нулю как t^β , а отношение $\Omega_0^2(t)/\Gamma(t)$ — как t^γ . В случае простейшей модели фазового перехода второго рода, далекого от трикритической точки, $\beta=1/2$, $\gamma=1$ [6]. В этом случае координаты максимума изочастотной кривой зависят от Ω по закону

$$t_0 \sim \Omega, \quad i_0 \sim 1/\Omega.$$

Экспериментальные кривые изочастотных зависимостей для различных частот приведены на рис. 3. Зависимости температуры и обратной интен-

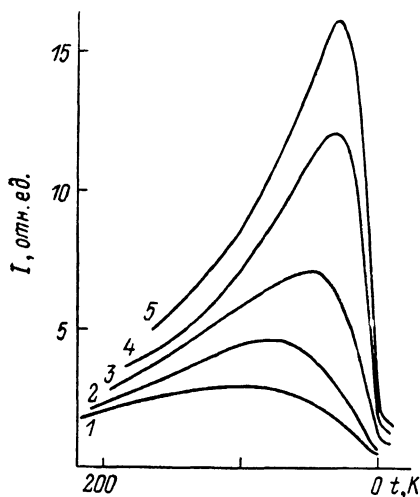


Рис. 3. Кривые изочастотных зависимостей КТР.

ν , см⁻¹: 1 — 15, 2 — 9, 3 — 6, 4 — 3, 5 — 2. По оси абсцисс отложена температура $t = T_c - T$.

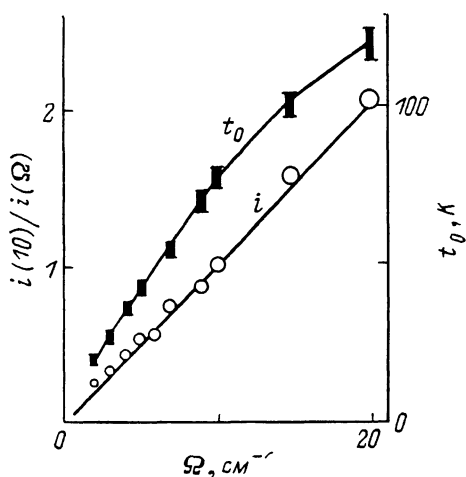


Рис. 4. Зависимость температуры и обратной интенсивности максимума изочастотных кривых от частотного сдвига.

сивности $1/i_0$ максимума изочастотной кривой от Ω приведены на рис. 4 (размер экспериментальной точки примерно соответствует неточности измерения). Для обратной интенсивности максимума линейная зависимость от частоты прослеживается до 20 см⁻¹, для температуры максимума — приблизительно до 13 см⁻¹. Оценка ширины линии КР при этой температуре по высокочастотным колебаниям дает величину порядка 25 см⁻¹, поэтому отклонение зависимости $t_0(\Omega)$ от линейной следует связать с тем, что нарушается условие $\Omega_0 \ll \Gamma$ и выражение (2) необходимо уточнить.

Таким образом, нам удалось зарегистрировать задемпфированную мягкую моду в области частот 2—20 см⁻¹, удовлетворяющую модели фазового перехода второго рода, далекого от трикритической точки.

4. Структурные изменения при плавлении КТР

Решетка КТР представляет собой трехмерный каркас, образованный цепочками чередующихся октаэдров [TiO₆] и тетраэдров [PO₄] [8, 9]. Эти данные дали основание авторам [10, 11] анализировать колебательные спектры КТР в приближении позиционной симметрии, выделяя колебания тетраэдрических и октаэдрических группировок, а также трансляционные колебания катиона и сложного аниона. При этом области 350—400 и 900—1300 см⁻¹ были отнесены к деформационным и валентным колебаниям связи P—O, а области 400—500 и 700—800 см⁻¹ к соответствующим колебаниям связи Ti—O.

Примером вещества, имеющего в решетке изолированные [PO₄]-тетраэдры в позиции с той же симметрией, что и в КТР, может служить ортофосфат лития Li₃PO₄ [12]. Спектр КР этого соединения имеет характерный для ортофосфатов вид: сильная полоса в области 900—950 см⁻¹ и широкая

область 600—900 см^{-1} , в которой колебания отсутствуют. В отличие от Li_3PO_4 в спектре КР кристаллического КТР наиболее сильные линии отмечаются как раз в районе 650—750 см^{-1} (рис. 1), а спектр в целом не имеет ничего общего со спектром Li_3PO_4 [12]. Подобные различия связаны с тем, что в решетке КТР наряду с фосфором присутствует титан, формирующий в соединениях с кислородом сильные направленные ковалентные связи, в результате чего более адекватной для решетки КТР представляется не модель фосфата, а модель единого смешанного титан-фосфор-кислородного каркаса. В этом случае корреляционное и давидовское расщепления становятся сравнимыми по величине с частотами характеристических колебаний группировок, а соответствующие линии в спектре КР равномерно заполняют всю область внутренних колебаний решетки (300—1300 см^{-1}).

Определенный интерес представлял вопрос о сохранении в расплаве анионного мотива КТР. Как показано в [13], плавление упомянутого орто-

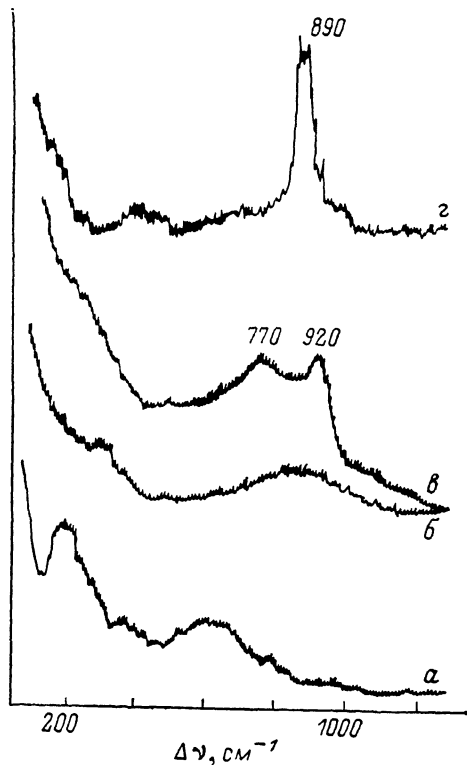


Рис. 5. Плавление КТР.

а — порошок КТР перед плавлением, 1420 К; б — расплав КТР, 1500 К, поляризаторы скрещены; в — то же, поляризаторы параллельны; г — расплав K_3PO_4 , 1100 К, неполяризованный спектр.

фосфата лития Li_3PO_4 сопровождается переходом строительной единицы кристалла — изолированного $[\text{PO}_4]$ -тетраэдра — в расплав, причем спектр КР в области внутренних колебаний практически не меняется. В противоположность этому при плавлении КТР происходит радикальная перестройка спектра КР (рис. 5, а, в).

Таблица 2

Частоты
полносимметричных колебаний
 $[\text{PO}_4]$ -групп в расплавах ортофосфатов
щелочных металлов и КТР

Состав	Т, К	ν , см^{-1}
Li_3PO_4	1420	933
KTiOPO_4	1500	920
Na_3PO_4	1600	910
K_3PO_4	1570	890
Cs_3PO_4	1520	870

при идентификации линий КР расплава в качестве эталонных использовались спектры ряда расплавов фосфатов щелочных металлов. Техника определения структуры расплава фосфатов с различной степенью поликонденсации при помощи спектроскопии КР описана в [14].

На рис. 5 прежде всего обращает на себя внимание сильная поляризованная линия на частоте 920 см^{-1} , присутствующая в спектре КР расплава и отсутствующая в спектре порошкообразного КТР перед плавлением (рис. 5, а, в). Как следует из табл. 2, эта линия попадает в область частот полносимметричных колебаний ν_1 изолированных $[\text{PO}_4]$ -комплексов в расплавах фосфатов щелочных металлов. В спектре КР это колебание должно давать поляризованную линию, что хорошо видно при сравнении спектров б и в на рис. 5. Табл. 2 также демонстрирует уменьшение частоты колебания $[\text{PO}_4]$ -комплекса по мере того, как катион становится более основным. Эта зависимость объясняет сдвиг частоты линии 920 см^{-1} в расплаве КТР относительно колебания ортофосфата калия (рис. 5, г),

поскольку в качестве катиона, кроме кальция, выступает титан или титан-кислородные комплексы, входящие в состав расплава. Кроме линии 920 см^{-1} , в спектре расплава КТР регистрируется сильная поляризованная линия при 770 см^{-1} , не имеющая аналогов в спектрах КР расплавов щелочных и щелочноземельных фосфатов [14]. Эта линия, по-видимому, связана с колебаниями тех или иных титан-кислородных комплексов в расплаве.

Таким образом, можно сделать вывод, что строение расплава КТР отвечает модели изолированных фосфор-кислородных тетраэдров, в то время как в кристалле имеет место единый смешанный титан-фосфор-кислородный каркас; вследствие этого плавление и кристаллизация КТР носят характер химической реакции и сопровождаются радикальным изменением анионного мотива вещества.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Александровский А. Л., Ахманов С. А., Дьяков В. А., Желудев Н. И., Прякин В. И. // Квант. электр. 1985. Т. 12. № 7. С. 1333—1334.
- [2] Yanovskii V. K., Voronkova V. I. // Phys. St. Sol. (a). 1986. V. 93. P. 665—668.
- [3] Кудрявцев А. Б., Соболев А. А. // КСФ. 1984. № 1. С. 17—22.
- [4] Воронько Ю. К., Кудрявцев А. Б., Осико В. В., Соболев А. А., Сорокин Е. В. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 5. С. 1348—1355.
- [5] Perry S. H., Agrawal D. K. // Sol. St. Comm. 1970. V. 8. N 4. P. 225—230.
- [6] Горелик В. С. // Тр. ФИАН. М.: Наука, 1987. Т. 180.
- [7] Zhang Ming-Sheng, Scott J. F. // Phys. Rev. B. 1986. V. 34. N 3. P. 1880—1883.
- [8] Tordjman I., Masse R., Guitel J. C. // Z. Kryst. 1974. Bd 139. S. 103—105.
- [9] Волошина И. В., Герр Р. Г., Антипин М. Ю., Цирельсон В. Г., Павлова Н. И., Стручков Ю. Т., Озеров Р. П., Рез И. С. // Кристаллография. 1985. Т. 30. № 4. С. 668—676.
- [10] Родионов М. К., Евтушенко Н. П., Рез И. С. // Укр. хим. журн. 1983. Т. 49. № 1. С. 5—8.
- [11] Гармаш В. М., Говорун Д. Н., Коротков П. А., Обуховский В. В., Павлова Н. И., Рез И. С. // Опт. и спектр. 1985. Т. 58. № 3. С. 699—703.
- [12] Harbach F., Fischer F. // Phys. St. Sol. (b). 1974. V. 66. P. 237—245.
- [13] Банишев А. Ф., Воронько Ю. К., Осико В. В., Соболев А. А. // ДАН СССР. 1984. Т. 274. № 3. С. 559—561.
- [14] Банишев А. Ф., Воронько Ю. К., Кудрявцев А. Б., Осико В. В., Соболев А. А. // Сб. «Спектроскопия кристаллов». Л.: Наука, 1985.

Институт общей физики
АН СССР
Москва

Поступило в Редакцию
2 февраля 1989 г.
В окончательной редакции
11 мая 1989 г.