

Особенности поведения центрального пика в спектрах комбинационного рассеяния света кристалла танталата лития

© А.Г. Кузнецов, В.К. Малиновский, Н.В. Суровцев

Институт автоматики и электрометрии Сибирского отделения Российской академии наук,
630090 Новосибирск, Россия

E-mail: lab21@iae.nsk.su

(Поступила в Редакцию 7 февраля 2006 г.
В окончательной редакции 20 марта 2006 г.)

Низкочастотные спектры комбинационного рассеяния света сегнетоэлектрического кристалла LiTaO_3 изучены в температурном диапазоне 300–1273 К. Центральный пик, отражающий релаксационную восприимчивость кристаллической решетки, зарегистрирован во всем исследованном температурном диапазоне, включая температуры, много меньшие и много большие температуры Кюри ($T_c = 900$ К). Критическое замедление времени релаксационного отклика, предсказываемое теорией Гинзбурга–Ландау–Девоншира, наблюдается в температурном интервале от $0.9T_c$ до $1.1T_c$. Ниже $0.9T_c$ ширина центрального пика γ_R растет, а выше $1.1T_c$ уменьшается с ростом температуры в противоположность критическому замедлению.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 06-02-16172) и Фонда междисциплинарных исследований СО РАН.

PACS: 77.80.Bh, 63.70.+h, 77.84.Dy, 78.30.-j

1. Введение

Центральный пик является характерной чертой спектров комбинационного рассеяния света (КРС) в кристаллах вблизи температуры фазового перехода [1]. Интенсивность центрального пика отражает интенсивность равновесных флуктуаций, а ширина центрального пика γ_R обратно пропорциональна характерному времени релаксации τ для корреляционной функции этих флуктуаций. В случае сегнетоэлектрического фазового перехода в кристаллах типа порядок–беспорядок теоретические модели предсказывают критическое замедление времени релаксации вблизи температуры фазового перехода T_c [2,3], соответствующее уменьшению ширины центрального пика γ_R по закону

$$\gamma_R(T) = \gamma_0 \frac{|T_c - T|}{T_c}. \quad (1)$$

Поведение, описываемое формулой (1) вблизи T_c , можно ожидать и для сегнетоэлектриков типа смещения в случае, если мягкая фонная мода имеет связь с другой релаксирующей переменной и является передемпфированной вблизи T_c . Действительно, такое поведение было обнаружено для кристаллов ниобата [4] и танталата лития [5] в температурном диапазоне $|T - T_c|/T_c < 0.1$. При температурах много ниже T_c эти сегнетоэлектрики показывают поведение [4,6], характерное для сегнетоэлектриков типа смещения — уменьшение квадрата частоты мягкой сегнетоэлектрической моды по закону

$$\omega_T^2(T) \propto T_c - T. \quad (2)$$

Обычно считается, что предел применимости (1) связан с тем, что температурная зависимость соответствующего параметра разложения термодинамического потенциала перестает быть линейной [2,3] и становится более слабой. В таком случае величина γ_R будет также

более слабо меняться при удалении от T_c или может стать независимой от температуры. Такое приближение соответствует увеличению параметра γ_R по сублинейному закону с увеличением $|T - T_c|$ в температурном диапазоне вне пределов применимости формулы (1). Однако в работах [4,7] было обнаружено, что γ_R в случае ниобата лития уменьшается с увеличением $|T - T_c|$ в температурном диапазоне $|T - T_c|/T_c > 0.1$. Представляло интерес выяснить, является ли такое поведение γ_R характерным только для ниобата лития. С этой целью были изучены спектры КРС танталата лития в широком температурном диапазоне.

2. Экспериментальные результаты и их анализ

Исследование спектров КРС проводилось на образце танталата лития, близком к конгруэнтному по составу, с использованием трехрешеточного спектрометра TriVista 777 при возбуждении длиной волны 532 нм твердотельного лазера. Спектры КРС регистрировались в многоканальном режиме CCD-детектором с разрешением $\sim 1 \text{ cm}^{-1}$. Температурный диапазон составил 300–1273 К.

Характерный вид полученных спектров КРС танталата лития качественно соответствует измеренным ранее (например, [6,8–10]), но в работе настоящей спектры исследованы до более низких частот в более широком температурном диапазоне. На рис. 1 и 2 представлены характерные спектры КРС для двух геометрий рассеяния: $x(zz)y$, где проявляются колебания типа A_1 , и $x(yz)y$, где проявляются колебания типа E . На рисунках спектры показаны в представлении спектральной плотности $I_n(\omega) \equiv I(\omega)/[(n+1)\omega]$. Интенсивность спектров,

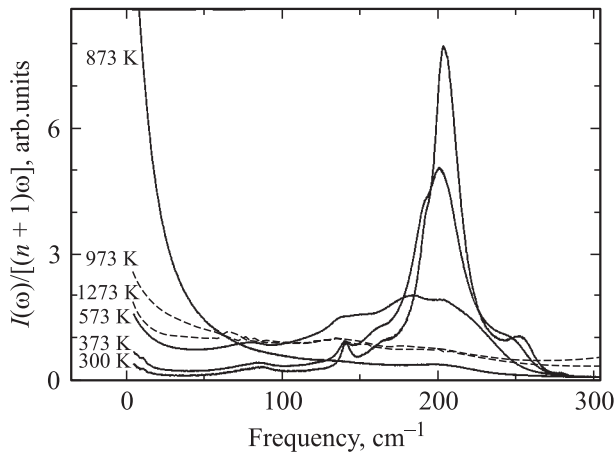


Рис. 1. Характерные спектры КРС кристалла LiTaO₃ в геометрии $x(zz)y$ при различных температурах. Штриховыми линиями показаны спектры выше T_c .

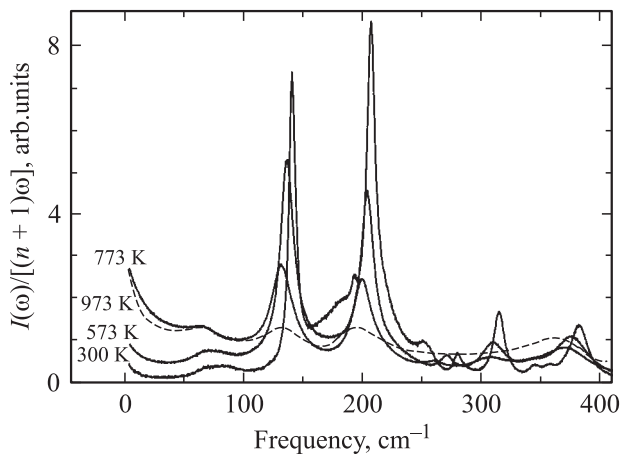


Рис. 2. Характерные спектры КРС кристалла LiTaO₃ в геометрии $x(yz)y$ при различных температурах. Штриховой линией показан спектр выше T_c .

измеренных при различных температурах, нормирована на интеграл по спектру в представлении спектральной плотности. На всех спектрах хорошо виден центральный пик в виде нарастающего крыла при приближении к нулевой частоте. Существование центрального пика в геометрии эксперимента $x(zz)y$, в которой проявляются колебательные возбуждения, модулирующие диполи вдоль сегнетоэлектрической оси, соответствует обычным модельным представлениям [1–3]. Однако, как и в случае ниобата лития [4,7], существование центрального пика хорошо видно и для „несегнетоэлектрической“ геометрии $x(yz)y$. На рис. 3 низкочастотная часть спектра КРС в геометрии $x(yz)y$ показана более детально для нескольких характерных температур.

Существует два подхода для описания центрального пика в спектрах КРС. Один из них использует представление о прямом рассеянии фотонов на релаксационном движении. Альтернативой является модель осциллятора, имеющего связь с релаксирующей переменной (непря-

мой механизм). В работе [4] показано, что качество описания спектров в случае ниобата лития одинаково в том и другом случае, а параметры, найденные в рамках обоих подходов, на качественном уровне имеют одинаковую температурную зависимость. В настоящей работе будет использовано описание центрального пика в рамках прямого механизма. Но с учетом результатов работ [4,7] найденная температурная зависимость параметров центрального пика имеет более широкое значение и остается справедливой также в случае непрямого механизма.

Экспоненциальная релаксация с одним временем релаксации τ соответствует контуру Лоренца для спектральной плотности. Центральный пик в экспериментальных спектрах КРС был описан выражением

$$I_n(\omega) = \frac{2A}{\pi\gamma_R} \frac{1}{1 + (\omega/\gamma_R)^2} + C. \quad (3)$$

Здесь A — интегральная интенсивность стоксовой части релаксационной моды. Константа C компенсирует вклад крыла фононных линий и вкладов рассеяния высоких порядков. Использование частотно-независимой величины C на относительно коротком спектральном отрезке является простейшим приближением, справедливость которого обсуждается в [4]. Примеры подгонок центрального пика в экспериментальных спектрах КРС с помощью (3) показаны на рис. 3. Видно, что для описания спектральной кривой нет необходимости вводить дополнительные свободные параметры.

Температурная зависимость параметров, описывающих центральный пик, показана на рис. 4. Особенности поведения ширины и интенсивности центрального пика возле температуры фазового перехода 900 К хорошо видны на рисунке. В диапазоне 800–1000 К температурная зависимость ширины центрального пика в геометрии $x(zz)y$ соответствует критическому замедлению, описываемому формулой (1), и хорошо согласуется с данными работы [5]. Удивительным результатом, полученным впервые в настоящей работе, является существование критического замедления также для ширины

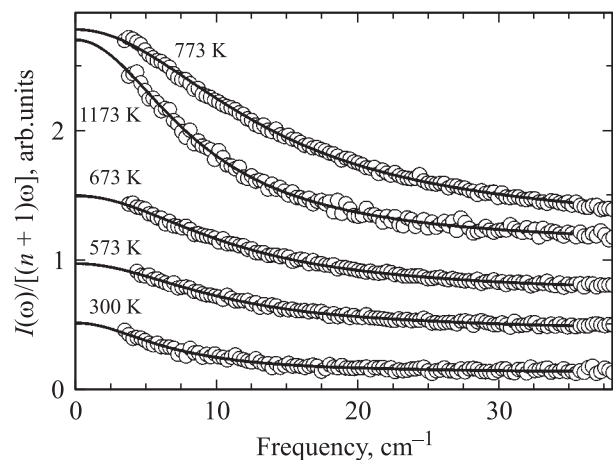


Рис. 3. Низкочастотная часть спектров КРС в геометрии $x(yz)y$ при различных температурах (кружки). Линиями показано описание центрального пика выражением (3).

центрального пика в „несегнетоэлектрической“ геометрии $x(yz)y$ (рис. 4, *a*). Также впервые показано, что ниже 800 К и выше 1000 К ширина центрального пика уменьшается с ростом параметра $|T_c - T|/T_c$ (рис. 4, *a*). Необходимо отметить, данный результат не согласуется с поведением γ_R , предсказываемым формулой (1).

На рис. 4, *b* показаны рост интегральной доли релаксационной моды в полном спектре (параметр A) с ростом температуры для обеих геометрий рассеяния при $T < T_c$ и уменьшение интегральной доли при $T > T_c$. Для геометрии рассеяния $x(zz)y$ вблизи температуры фазового перехода 900 К вся интенсивность спектра КРС сосредоточивается в центральном пике (параметр A близок к 1).

В случае танталата лития анализ температурной зависимости частоты мягкой моды затруднен из-за перекрытия этой колебательной моды соседней модой [10] и интенсивным крылом центрального пика (рис. 1). Описание спектров с большим числом параметров, как например в [9], является неоднозначным (более подробное обсуждение проблемы количества параметров представлено в [4]). Поэтому использован подход,

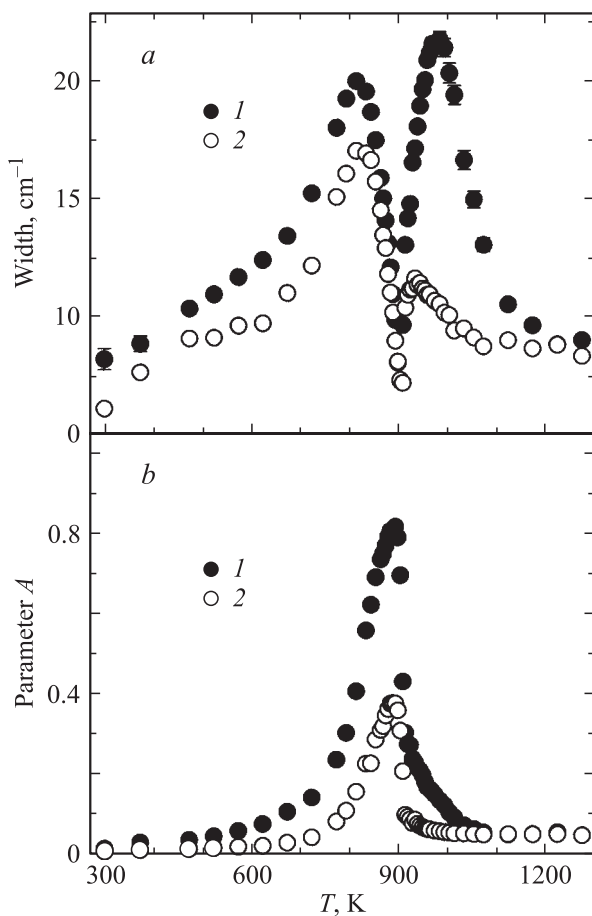


Рис. 4. Температурная зависимость параметров центрального пика. *a* — интегральная интенсивность центрального пика в $x(zz)y$ - и $x(yz)y$ -геометриях (1 и 2 соответственно). *b* — обратное время релаксации в $x(zz)y$ - и $x(yz)y$ -геометриях (1 и 2 соответственно).

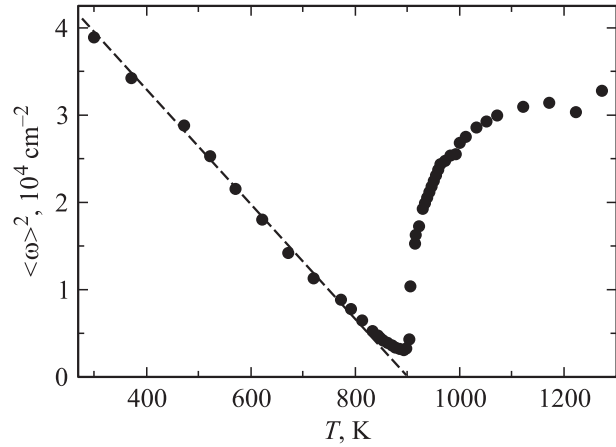


Рис. 5. Температурная зависимость квадрата средневзвешенной частоты спектра КРС в геометрии $x(zz)y$. Штриховая линия соответствует уравнению (2).

предложенный в [6], — исследование средневзвешенной частоты спектра КРС, определенной как

$$\langle \omega \rangle = \frac{\int I_n(\omega) \omega d\omega}{\int I_n(\omega) d\omega}. \quad (4)$$

Величина $\langle \omega \rangle$ определяется однозначно из спектра и в предельном случае одной колебательной моды соответствует ее частоте. Таким образом, по поведению $\langle \omega \rangle$ от температуры в геометрии $x(zz)y$ можно судить о температурной зависимости мягкой сегнетоэлектрической моды. На рис. 5 представлена температурная зависимость квадрата средневзвешенной частоты. Видно, что при $T < T_c$ $\langle \omega \rangle^2$ с очень хорошей точностью согласуется с уравнением (2) в диапазоне от 300 до 900 К. Чтобы продемонстрировать нетривиальность этого результата, на рис. 5 величина $\langle \omega \rangle^2$ показана также при $T > T_c$, где сегнетоэлектрической мягкой моды нет. Видно, что в парафазе зависимость вида (2) не описывает поведения $\langle \omega \rangle^2$. Поведение $\langle \omega \rangle^2$ в парафазе отражает критическое замедление для γ_R вблизи 900 К, а при больших температурах величина $\langle \omega \rangle^2$ выходит на некоторое постоянное значение.

3. Обсуждение и выводы

Таким образом, экспериментальные результаты, полученные в настоящей работе, показывают, что центральный пик в спектре КРС танталата лития ведет себя аналогично случаю ниобата лития. (i) Ширина центрального пика растет с ростом температуры вплоть до температур порядка $0.9T_c$, при этом его интегральная интенсивность также растет (рис. 4). (ii) Вблизи температуры фазового перехода основная интенсивность спектра КРС в геометрии $x(zz)y$ заключается в центральном пике, а температурная зависимость ширины центрального пика соответствует критическому замедлению, определяемому уравнением (1). Как отмечалось

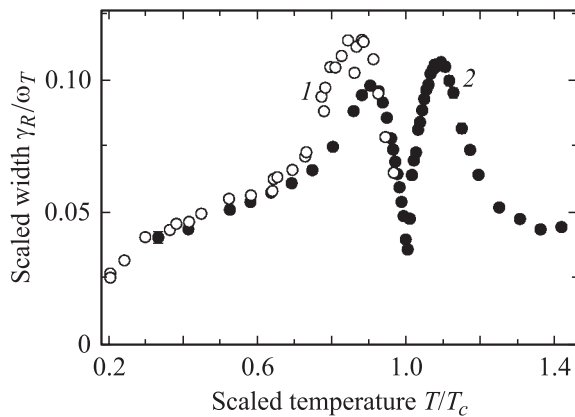


Рис. 6. Зависимость ширины центрального пика, нормированной на частоту моды, от температуры, нормированной на температуру фазового перехода, для кристаллов ниобата и танталата лития (1 и 2 соответственно). Данные для ниобата лития взяты из работы [4].

выше, центральный пик проявляется в обеих геометриях ($x(zz)y$ и $x(yz)y$), где разрешены фононы A_1 - и E -симметрии, причем в случае танталата лития удалось наблюдать критическое замедление и для „несегнетоэлектрической“ геометрии эксперимента. Кроме того, спектры КРС, полученные в танталате лития, позволили проследить поведение в парафазе, в которой при достаточно высоких температурах ($> 1.1T_c$) „критическое“ поведение $\gamma_R(T)$ сменяется переходом к слабой температурной зависимости с характерной величиной γ_R , близкой по значению к γ_R при низких температурах (при $T < 500$ К, рис. 4, а).

На рис. 6 сравнивается поведение ширины центрального пика в спектрах КРС кристаллов ниобата и танталата лития. Чтобы учесть различия в характерных фоновых частотах и разницу в значениях температуры фазового перехода ($T_c = 1473$ К в ниобате лития), на рисунке представлено отношение γ_R к низкотемпературному значению частоты мягкой сегнетоэлектрической моды ω_T (204 и 276 cm^{-1} для танталата и ниобата лития соответственно) как функция отношения температуры к значению температуры Кюри. Рис. 6 иллюстрирует высокую степень сходства поведения $\gamma_R(T)$ в ниобате и танталате лития. Таким образом, возможно, что сложный характер температурной зависимости $\gamma_R(T)$ является достаточно общей характеристикой для сегнетоэлектриков. В работе [4,7] было сделано предположение, что существование различных участков в зависимости $\gamma_R(T)$ отражает различный характер релаксации, ответственной за центральный пик при различных температурах. На основании этого предположения можно сделать вывод, что при температурах вдали от T_c доминируют релаксационные движения внутри одной кристаллической ячейки, а вблизи T_c в релаксационном отклике преобладают достаточно интенсивные коллективные флуктуации параметра порядка. Отметим, что именно такие флуктуации анализируются в рамках теоретических подходов [1–3] и именно для них предсказывается

поведение, определяемое уравнением (1). Насколько нам известно, в настоящее время нет теоретических моделей, предсказывающих поведение равновесной релаксации, аналогичной изображенной на рис. 6. Результаты настоящей работы показывают актуальность создания таких моделей.

В ряде работ [5,10] было сделано предположение, что сегнетоэлектрический переход в танталате лития следует описывать как переход типа порядок–беспорядок. Однако, как видно из рис. 5, в танталате лития в широком температурном диапазоне происходит значительное смягчение фонованого спектра A_1 -симметрии с ростом температуры, что находится в согласии с предсказаниями для сегнетоэлектриков типа смещения. Полагаем, что в танталате лития, как и в случае ниобата лития [4], сегнетоэлектрический переход в значительной мере связан со смещением подрешеток. Отличием от идеализированного перехода типа смещения является связь мягкой сегнетоэлектрической моды с релаксационной модой. Эта связь приводит к перекачке энергии колебательного возбуждения в релаксационную моду, когда частота колебания становится малой. Соответственно вблизи T_c вместо коллективного движения мягкой моды возникает коллективная релаксационная мода, которая обычно предполагается при теоретическом описании сегнетоэлектриков типа порядок–беспорядок. Следует отметить, что теоретическое описание танталата лития, предложенное в [11], предполагает смешанный характер поведения — динамика типа смещения вдали от T_c и переход к поведению типа порядок–беспорядок вблизи T_c . Проявление центрального пика в геометрии КРС-эксперимента $x(yz)y$ связано с тем, что волновая функция релаксационной моды имеет интегралы перекрытия также с фононами E -симметрии.

Список литературы

- [1] Light Scattering Near Phase Transitions/ Eds H.Z. Cummins, A.P. Levanyuk. North-Holland, Amsterdam (1983). [Рассеяние света вблизи точек фазового перехода / Под ред. Г.З. Камминза, А.П. Леванюка. Наука, М. (1990). 414 с.]
- [2] M.E. Lines, A.M. Glass. Principles and Application of Ferroelectrics and Related Materials. Clarendon Press, Oxford (1977). [М.Е. Лайнс, А.М. Гласс. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. Мир, М. (1981). 736 с.]
- [3] Б.А. Струков, А.П. Леванюк. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. Наука, М. (1983). 230 с.
- [4] N.V. Surovtsev, A.M. Pugachev, V.K. Malinovsky, A.P. Shebanin, S. Kojima. Phys. Rev. B **72**, 104 303 (2005).
- [5] A.M. Pugachev, H. Anwar, S. Kojima. Phys. Stat. Sol. (c) **1**, 3122 (2004).
- [6] W.D. Johnson, jr., I.P. Kaminov. Phys. Rev. **168**, 1045 (1968).
- [7] Н.В. Суровцев, А.М. Пугачев, В.К. Малиновский. ФТТ **48**, 1030 (2006).
- [8] A.F. Penna, A. Chares, P.R. Andrade, S.P.S. Porto. Phys. Rev. B **13**, 4907 (1976).
- [9] M. Zhang, J.F. Scott. Phys. Rev. B **34**, 1880 (1986).
- [10] C. Raptis. Phys. Rev. B **38**, 10007 (1988).
- [11] M.E. Lines. Sol. State Commun. **10**, 793 (1972).