

# Природа низкочастотного комбинационного рассеяния света в конгруэнтных кристаллах ниобата лития

© Н.В. Суровцев, В.К. Малиновский, А.М. Пугачев, А.П. Шебанин\*

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

\* Объединенный институт геологии и геофизики Сибирского отделения Российской академии наук,  
630090 Новосибирск, Россия

E-mail: malinovsky@iae.nsk.su

(Поступила в Редакцию 4 июня 2002 г.)

Изучено поведение спектров комбинационного рассеяния света (КРС) в конгруэнтном кристалле ниобата лития. Показано, что полоса КРС около  $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$  представляет собой спектр первого порядка, индуцированный нестехиометричностью состава. Обсуждаются возможности различных моделей для описания этой полосы.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 02-02-16112) и Фонда междисциплинарных исследований Сибирского отделения Российской академии наук.

Кристалл ниобата лития ( $\text{LiNbO}_3$ ) является одним из наиболее популярных объектов изучения в физике твердого тела. Интерес к этому сегнетоэлектрическому кристаллу в немалой степени обусловлен его широким применением в акустике, акустооптике, нелинейной оптике, а также в устройствах записи информации.

Характерной особенностью ниобата лития является возможность выращивания больших кристаллов хорошего качества конгруэнтного состава [1]. В конгруэнтных кристаллах  $[\text{Li}]/[\text{Nb}] \approx 0.94$ , что значительно отличается от стехиометрического состава [2] ( $[\text{Li}]$  и  $[\text{Nb}]$  — концентрация атомов Li и Nb соответственно). Высокая концентрация собственных дефектов (около 6% кристаллических ячеек) делает кристалл ниобата лития интересным объектом для исследования физических эффектов, индуцированных беспорядком. Понимание роли беспорядка в таком модельном объекте может дать новые идеи для описания сегнетоэлектрических релаксоров и аморфных материалов.

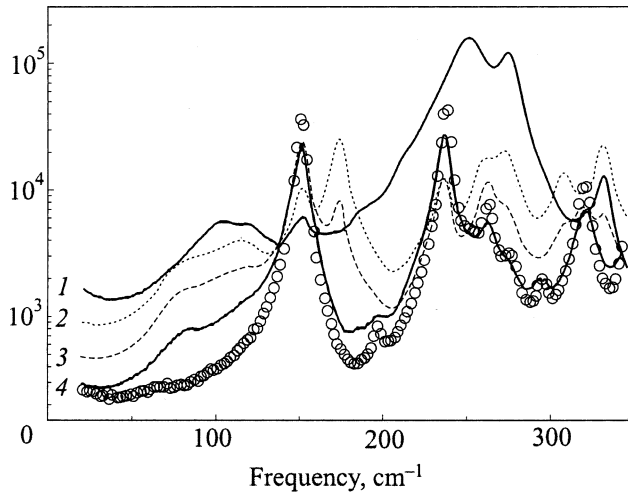
Спектр комбинационного рассеяния света (КРС) ниобата лития включает в себя рассеяние на оптических фононах  $A_1$ - и  $E$ -симметрии [3,4]. Спектры конгруэнтных кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  содержат относительно широкую низкочастотную полосу около  $100 \text{ cm}^{-1}$  (в некоторых работах описываемую как набор пиков). В настоящее время известно, что эта полоса отсутствует в чистых стехиометрических кристаллах [5,6]. Высказаны различные точки зрения на природу этой полосы. В первых работах [7,8] полоса  $100 \text{ cm}^{-1}$  рассматривалась как КРС на фононах  $E$ -симметрии, причем ее появление в геометриях КРС-эксперимента, где разрешены только фононы симметрии  $A_1$ , объяснялось нарушением правил отбора из-за существования внутренних механических напряжений в кристалле (авторы [9] также придерживались этой точки зрения). В более поздней работе [10] полоса  $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$  в конгруэнтном  $\text{LiNbO}_3$  трактовалась как зона разностных тонов трех низкочастотных ветвей оптических колебаний  $A_1$ - и  $E$ -симметрии и отмеча-

лось „драматическое уменьшение интенсивности полосы при температурах жидкого азота“. Большинство других исследователей также описывает полосу  $100 \text{ cm}^{-1}$  в  $\text{LiNbO}_3$  как КРС второго порядка [5,6,11–13], хотя конкретное описание происхождения полосы не всегда совпадает у различных авторов. Например, в работах [12,13] указывается, что симметрия полосы обусловлена колебаниями симметрии  $A_1$ , а в работе [5] утверждается, что полоса проявляется в спектрах фононов как  $A_1$ -, так и  $E$ -симметрии. В работах [14,15] предложена модель, связывающая появление полосы  $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$  с существованием сверхструктурной подрешетки кластерообразных дефектов. В этой модели полоса является спектром первого порядка от оптического фона на сверхструктурной подрешетки.

Таким образом, видно, что, несмотря на большое число работ, не достигнуто согласие даже по основным экспериментальным свойствам полосы  $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$  в спектре КРС конгруэнтного кристалла ниобата лития. Поэтому в настоящей работе было проведено исследование с целью установления основных свойств этой полосы: ее симметрии и порядка спектров КРС. Полученные результаты сравниваются с ранее опубликованными, обсуждаются причины расхождения экспериментальной информации. В разделе 2 обсуждаются различные модели описания низкочастотной полосы КРС в конгруэнтных кристаллах  $\text{LiNbO}_3$  и их соответствие экспериментальным данным.

## 1. Экспериментальные результаты

КРС-эксперимент проводился на кристаллах ниобата лития, вырезанных в виде параллелепипедов с ребрами, параллельными кристаллографическим осям. Измерения КРС-спектров были выполнены при комнатной температуре на номинально чистых конгруэнтных кристаллах



**Рис. 1.** Спектры КРС конгруэнтного  $\text{LiNbO}_3$  при  $T = 300 \text{ K}$  для четырех поляризационных геометрий:  $x(zz)y$  (1),  $z(xx)y$  (2),  $z(xz)y$  (3),  $x(zx)y$  (4). Кружки — спектр стехиометрического ниобата лития для геометрии  $x(zx)y$ .

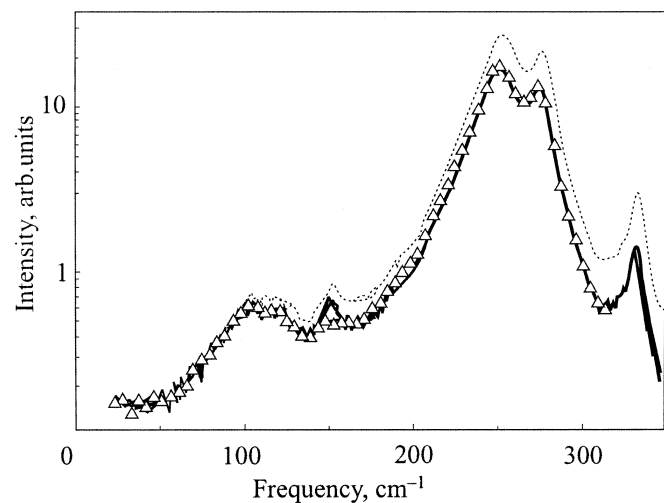
ниобата лития, а также на кристаллах  $\text{LiNbO}_3$  с составом, близким к стехиометрическому.

Регистрация спектров КРС проводилась на двухрешеточном спектрометре U1000. В качестве возбуждающего излучения использовались линии 458, 514 nm аргонового лазера, 647 nm криптонового лазера. Также было измерено КРС образцов ниобата лития при возбуждении линией 1064 nm непрерывного неодимового лазера с регистрацией спектров на модифицированном спектрометре ДФС-24 [16]. Диапазон измерений составлял  $10\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$ , а спектральная ширина щелей —  $2 \text{ cm}^{-1}$ .

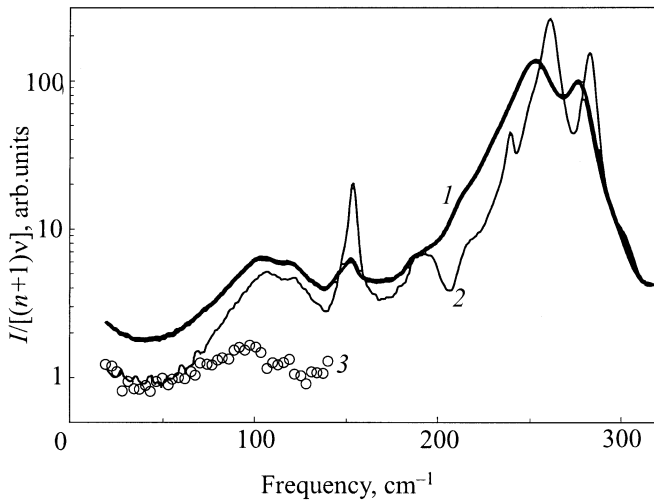
Спектры КРС конгруэнтного кристалла при комнатной температуре ( $\lambda = 514 \text{ nm}$ ), измеренные в разных поляризационных геометриях, показаны на рис. 1. Для визуализации маломощных линий на рисунке использована логарифмическая шкала для интенсивности КРС. Видно, что во всех поляризационных геометриях в области  $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$  появляется полоса КРС, которая по интенсивности примерно на порядок слабее основных линий. Легко убедиться, что появление полосы  $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$  в геометрии для  $A_1(TO)$ -фононов не может быть связано с прохождением спектра  $E$ -симметрии из-за несовершенства кристаллов, как предполагалось в работах [7–9]. Действительно, во-первых, в этом случае должны наблюдаться все линии колебательных мод  $E$ -симметрии, т.е. полоса  $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$  должна сопровождаться на порядок более мощной модой около  $150 \text{ cm}^{-1}$ , что не соответствует экспериментальному спектру (рис. 1). Во-вторых, из рис. 1 ясно видно, что форма и спектральная позиция полосы  $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$  несколько различаются для геометрии, где разрешены  $A_1(TO)$ -фононы, и для остальных геометрий КРС-эксперимента.

Авторы работы [12] сделали заключение, что полоса  $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$  не видна в КРС-эксперименте, когда разрешены фононы  $E$ -симметрии. Расхождение этого заключения с нашими результатами связано с тем, что в геометрии  $x(zx)y$ , использованной в [12] для  $E$ -фононов, линия  $153 \text{ cm}^{-1}$  гораздо мощнее полосы  $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$ , которая становится неразличимой на фоне линии  $153 \text{ cm}^{-1}$  при представлении результатов в линейном масштабе по интенсивности. Однако логарифмический масштаб по интенсивности на рис. 1 ясно визуализирует присутствие полосы  $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$  и в этой геометрии КРС-эксперимента. Кроме того, существование полосы в геометрии  $x(zx)y$  можно проиллюстрировать сравнением со спектром стехиометрического кристалла (кружки на рис. 1). Сравнение спектров конгруэнтного и стехиометрического кристаллов свидетельствует о существовании дополнительной полосы  $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$  в случае конгруэнтного кристалла и для геометрии  $x(zx)y$ . Таким образом, анализ спектров, представленных на рис. 1, позволяет сделать вывод о том, что полоса  $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$  проявляется в КРС-спектрах конгруэнтного кристалла  $\text{LiNbO}_3$  для всех поляризационных геометрий, соответствующих фононам как  $A_1$ -, так и  $E$ -симметрии.

При анализе КРС-спектров достаточно широкой полосы необходимо избежать вклада флуоресценции, которая может вносить искажающий вклад в измеряемые спектры. С целью проверки возможного вклада флуоресценции, а также эффектов резонансного КРС мы сравнили КРС-спектры ниобата лития, измеренные при разных длинах волн возбуждения (рис. 2). Из этого рисунка видно, что все спектры практически одинаковы, что позволяет сделать вывод об отсутствии вклада флуоресценции для длины волны возбуждения  $\lambda > 500 \text{ nm}$  и об отсутствии эффектов резонансного КРС. Небольшой вклад флуоресценции для  $\lambda = 458 \text{ nm}$  хорошо виден из



**Рис. 2.** Спектры КРС конгруэнтного ниобата лития при  $T = 300 \text{ K}$  при разных длинах волн возбуждения:  $\lambda = 458 \text{ nm}$  (штриховая линия),  $\lambda = 514$  и  $647 \text{ nm}$  (сплошные линии),  $\lambda = 1064 \text{ nm}$  (треугольники) в геометрии  $x(zz)y$ .



**Рис. 3.** Бозе-нормированные спектры КРС  $I/[v(n+1)v]$  конгруэнтного ниобата лития при  $T = 300$  (1) и  $77$  К (2). 3 — разность двух спектров.

сравнения с другими спектрами. Отсутствие малоинтенсивного пика около  $150 \text{ cm}^{-1}$  для  $\lambda = 1064 \text{ nm}$  связано с отсутствием фоторефрактивного эффекта [17] для этой длины волны и соответственно с лучшим выполнением поляризационных условий эксперимента.

Спектры конгруэнтного кристалла  $\text{LiNbO}_3$ , измеренные при  $T = 300$  и  $77$  К (геометрия  $x(zz)y$ ), приведены на рис. 3. Для того чтобы исключить тривиальную температурную зависимость (для стоксовой части спектра  $I \propto (n+1)$ , где  $n$  — фактор заселенности Бозе–Эйнштейна  $n = 1/[\exp(hv/kT) - 1]$ ), КРС-спектры на рис. 3 представлены в нормированном виде:  $I/[v(n+1)v]$ . Некоторое увеличение вклада линий  $E$ -симметрии при низкой температуре связано с ухудшением выполнения поляризационных условий. Однако вклад этих линий мал по интегральной интенсивности и не затрудняет проведения анализа.

Основные линии КРС-спектра сужаются с понижением температуры, так как время жизни фонона увеличивается [18]. КРС-спектры на рис. 3 нормированы на интегральную интенсивность линий  $252$  и  $274 \text{ cm}^{-1}$  (интегрирование проводилось в диапазоне  $170\text{--}315 \text{ cm}^{-1}$ ), что позволяет корректно учесть сужение линий с понижением температуры. Из рис. 3 видно, что интенсивность полосы  $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$  остается неизменной. Небольшое увеличение интенсивности спектра в районе  $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$  с повышением температуры на рис. 3 связано с вкладом многофононного рассеяния и не превышает 20% от сигнала при температуре  $300$  К. Разность двух спектров в диапазоне  $40\text{--}140 \text{ cm}^{-1}$ , показанная на рис. 3, с хорошей точностью является константой или слабо возрастающей монотонной функцией (слабый немонотонный вклад связан со смещением полосы при изменении температуры).

Легко показать, что отсутствие температурной зависимости для бозе-нормированной интенсивности полосы  $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$  несовместимо с предположением, что она обусловлена КРС второго порядка. Например, если, следуя модели [10], предположить некоторый вклад в полосу  $100 \text{ cm}^{-1}$  из-за разностного тона между модами  $252$  и  $152 \text{ cm}^{-1}$ , то, учитывая, что интенсивность такого КРС пропорциональна  $[n(v = 252 \text{ cm}^{-1}, T) + 1] \cdot n(v = 152 \text{ cm}^{-1}, T)$ , получаем изменение бозе-нормированной интенсивности на частоте  $100 \text{ cm}^{-1}$  в 8.5 раз при изменении температуры с  $80$  до  $300$  К. Такое изменение находится в противоречии с экспериментальным результатом (рис. 3). Таким образом, результаты температурной зависимости КРС-спектров, представленные на рис. 3, однозначно свидетельствуют о том, что полоса  $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$  является полосой КРС первого порядка.

Это противоречит заключению авторов работ [5,10], где делается вывод о соответствии температурной зависимости интенсивности полосы  $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$  комбинационному рассеянию второго порядка. Расхождение с работой [10] связано с тем, что авторы [10] сравнивали КРС-спектры при разных температурах, используя нормировку на максимум моды  $153 \text{ cm}^{-1}$ , и пренебрегали изменением ее ширины с уменьшением температуры. Нормировка интенсивностей спектров из работы [10] на интеграл от моды  $153 \text{ cm}^{-1}$  приводит к выводу, что полоса  $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$  обусловлена КРС первого порядка. В работе [5] авторы описывали полосу  $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$  как КРС второго порядка, апеллируя к резкой температурной зависимости КРС при  $T > 600$  К, измеренной в работе [9]. Комментируя эту работу, отметим, что на частотах  $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$  действительно существует вклад многофононного КРС, который, хотя и слабо, проявляется при комнатной температуре ( $\sim 20\%$  от интенсивности на  $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$ , рис. 3) и должен стать доминирующим при высоких температурах из-за более быстрой температурной зависимости. Однако многофононный спектр является дополнительным фоном к полосе  $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$ , имеет слабую частотную зависимость, и его вклад резко уменьшается при уменьшении температуры. Таким образом, было бы неверно на основании резкой температурной зависимости полного сигнала на частотах  $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$  при высоких температурах делать вывод о том, что обсуждаемая полоса  $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$  обусловлена КРС второго порядка.

Резюмируя данные экспериментальных исследований КРС ниобата лития, можно сделать вывод, что полоса  $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$  присутствует в спектрах конгруэнтных кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  и отсутствует в стехиометрических образцах; она соответствует КРС первого порядка и проявляется во всех поляризационных геометриях КРС-эксперимента.

## 2. Модели

Рассмотрим различные модели для объяснения полосы КРС  $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$  в конгруэнтных кристаллах ниобата лития.

а) Фундаментальная мода кристалла [7–9]. Эта модель не может объяснить отсутствие полосы  $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$  в стехиометрических кристаллах. Кроме того, появление указанной полосы во всех поляризационных геометриях КРС-эксперимента исключает возможность приписать ее к фононам одной определенной симметрии.

б) Рассеяние второго порядка [5,6,11–13]. Модели, предполагающие, что полоса  $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$  относится к спектру КРС второго порядка, не согласуются с результатами экспериментального исследования температурной зависимости интенсивности КРС.

Таким образом, модели, объясняющие полосу  $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$ , должны удовлетворять двум требованиям: 1) относить ее к КРС первого порядка; 2) учитывать отсутствие полосы для стехиометрических кристаллов.

Существуют две принципиально различные возможности для объяснения появления полосы  $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$  в конгруэнтных кристаллах. Первая связана с созданием дополнительных колебательных мод на дефектах нестехиометричности. Другая возможность заключается в нарушении правил отбора по волновому вектору в конгруэнтных кристаллах. В этом случае собственно колебательный спектр кристалла не изменяется при появлении дефектов нестехиометричности, но в КРС-спектрах проявляются моды, которые расположены не в  $\Gamma$ -точке зоны Бриллюэна. Общий анализ ситуации для кристалла ниобата лития осложняется тем, что в области  $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$  существуют акустические фононы [20], и, таким образом, полоса может иметь как акустическую, так и оптическую природу. В дальнейшем обсуждении будут прокомментированы различные предположения о причине возникновения полосы и о типе колебаний.

с) Фундаментальная мода сверхструктурной подрешетки дефектов. Эта модель была предложена в работах [14,15]. Предсказания модели хорошо соответствуют основным экспериментальным свойствам обсуждаемой полосы (КРС первого порядка на колебательных состояниях, индуцированных дефектами). Более того, если предположить, что симметричные свойства колебаний дефектных областей аналогичны симметричным свойствам колебаний бездефектного кристалла, то зависимость спектральной формы полосы от геометрии эксперимента (рис. 1) может быть хорошо описана в предположении, что колебания в дефектных областях разделяются на колебания  $E$ - и  $A_1$ -симметрии.

Однако укажем на некоторые проблемы, возникающие в рамках модели [14,15]. Структурные исследования кристаллов ниобата лития не дают свидетельств существования сверхструктурной подрешетки. Отсутствуют численные расчеты, подтверждающие появление полосы КРС  $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$  при наличии в кристаллической

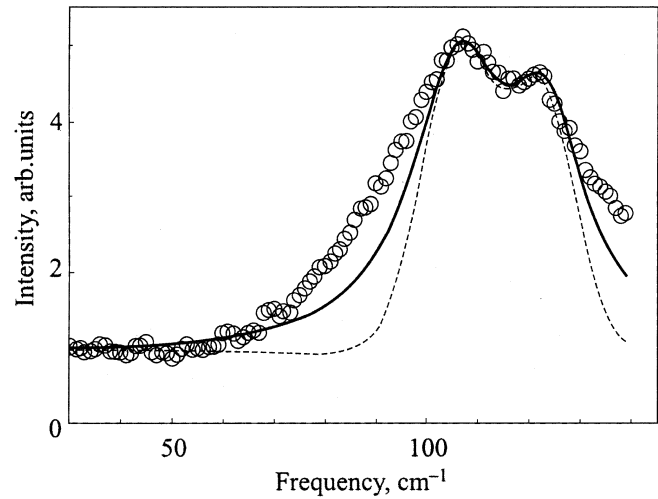


Рис. 4. Спектр КРС  $x(zz)$  у конгруэнтного  $\text{LiNbO}_3$  при  $T = 80 \text{ K}$  и его описание суммой двух гауссовских (штриховая линия) или двух лоренцевских (сплошная линия) контуров.

ячейке дефекта стехиометрии. Кроме того, как показано далее, существуют трудности в описании спектрального контура полосы в рамках рассматриваемой модели.

Большая ширина полосы ( $\sim 30 \text{ cm}^{-1}$ , рис. 3) не меняется при понижении температуры, что свидетельствует о неоднородном характере уширения. Характер уширения не может быть описан распределением механических напряжений в кристалле. На рис. 4 приведен спектр в геометрии  $x(zz)$  и дано его описание двумя гауссовскими контурами (неоднородное уширение линий КРС за счет существования распределения механических напряжений обычно приводит к гауссовскому контуру), выбранными таким образом, чтобы описать два выраженных максимума в спектре. Из рис. 4 видно, что в этом случае подгоночная кривая не может описать низкочастотную часть контура.

Таким образом, имеются определенные трудности в интерпретации спектрального контура полосы  $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$  при описании ее оптическими фононами сверхструктурной подрешетки дефектов. На наш взгляд, это делает ненужным предположение об упорядочивании дефектов (по крайней мере, для полосы  $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$ ), так как в данном случае более естественным представляется рассмотреть колебание оптического типа дефектной кристаллической ячейки.

д) Оптическое колебание дефектной кристаллической ячейки. При таком подходе полоса  $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$  соответствует колебаниям оптического типа, локализованным в кристаллической ячейке с дефектом стехиометрии. В данном случае под локализацией подразумевается, что собственный вектор оптического колебания сохраняется на относительно небольшом расстоянии от дефектной ячейки. Поскольку на этих же частотах существуют собственные колебательные состояния кристалла (высокочастотная часть

акустических ветвей), с удалением от дефекта оптического колебания дефектной ячейки трансформируются в акустические фононы кристалла. В теории твердого тела такие колебания принято называть резонансными [21]. При этом модельном рассмотрении полоса  $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$  соответствует КРС первого порядка на оптических колебаниях, локализованных на дефектной кристаллической ячейке. Предполагая, что эти колебания могут быть разделены на колебания  $E$ - и  $A_1$ -симметрии, можно объяснить зависимость положения полосы от геометрии КРС-эксперимента (рис. 1). Спектральная форма резонансных колебаний соответствует лоренцевскому контуру [21]. На рис. 4 показано, что сумма двух лоренцевских контуров не позволяет хорошо описать экспериментальную форму полосы  $100 \text{ cm}^{-1}$ . Таким образом, в данной модели также возникает проблема описания спектрального контура. Для дальнейшего развития этой модели необходимы численные расчеты частот колебаний кристаллической ячейки с дефектом стехиометрии.

е) Акустическая мода дефектной кристаллической ячейки. При таком подходе линии, появляющиеся в спектрах КРС в результате нарушения стехиометрии кристалла, связаны с акустическими колебаниями, локализованными внутри кристаллической ячейки, содержащей дефект стехиометрии (например, отсутствие атома Li). Частота локализованного колебания, определенная с учетом размера кристаллической ячейки и скорости звука кристалла  $\text{LiNbO}_3$ , близка по порядку величины к частоте полосы  $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$ , наблюдаемой в эксперименте.

Рассмотрим дефектную кристаллическую ячейку и предположим, что в результате дефектности ее модули упругости отличаются от модулей окружения. Тогда на кристаллической ячейке локализуется фонон с частотой [22]

$$v_d = S \frac{u}{D}. \quad (1)$$

Здесь  $S$  — константа порядка единицы, зависящая от формы неоднородности и типа колебания ( $S = 0.7-0.85$  для разных типов колебаний свободной сферы,  $S = 0.5$  для куба и неоднородности линейной формы),  $u$  — скорость звука,  $D$  — размер неоднородности. Оценка величины  $v_d$  из (1) зависит от размера дефектной области и типа звуковой волны, так как скорости звука для продольной и поперечной волн сильно различаются (4 и 7 km/s соответственно [23]). Взяв для оценки  $S = 0.5$ ,  $D = 5.1 \text{ \AA}$  (размер неоднородности был принят равным по величине постоянной решетки  $a$  [23]), получаем  $v_d = 130 \text{ cm}^{-1}$  для поперечной скорости звука. Видно, что по порядку величины оценка спектральной области акустических колебаний, локализованных на дефектной кристаллической ячейке, хорошо соответствует полосе  $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$ , наблюдаемой в эксперименте (рис. 1).

В рамках данной модели в конгруэнтном кристалле ниобата лития возникает избыточная низкочастотная

плотность колебательных состояний. Кроме того, наличие дефектов должно приводить к более сильному рассеянию акустических фононов по сравнению со стехиометрическим кристаллом. Эти особенности должны проявиться в низкотемпературных теплоемкости и теплопроводности. Сравнение теплоемкости и теплопроводности конгруэнтного и стехиометрического кристаллов было проведено в [24]. Авторы этой работы установили, что экспериментальные теплоемкости этих кристаллов одинаковы. В данных по теплопроводности также не было обнаружено проявления дополнительного канала рассеяния фононов на точечных дефектах в конгруэнтном кристалле. Отметим, что некоторое различие в теплопроводности конгруэнтного и стехиометрического  $\text{LiNbO}_3$  при  $T > 20 \text{ K}$  [24] преимущественно связано с различием в вероятности процессов фонон-фононного рассеяния с перебросом ( $U$ -процесс [25]). Таким образом, экспериментальные данные по низкотемпературной теплоемкости и теплопроводности на дают оснований для подтверждения этой модели.

Обозначим еще одну проблему, возникающую при последовательном применении модели локализованных акустических колебаний для описания полосы  $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$ . Из рис. 1 видно, что полоса имеет несколько более высокую частоту ( $\approx 103 \text{ cm}^{-1}$  для первого максимума) в геометрии КРС-эксперимента  $x(zz)y$  по сравнению с другими геометриями ( $\approx 82 \text{ cm}^{-1}$  для первого максимума). В рамках рассматриваемой модели небольшое различие по частоте в зависимости от геометрии КРС-эксперимента могло быть связано с разным типом фундаментальных мод, проявляющихся в различных геометриях КРС-эксперимента. Колебания, включающие в себя преимущественно движения продольного типа, должны быть видны в поляризованном рассеянии и давать слабое деполаризованное КРС, а торсионные колебания обычно имеют высокий коэффициент деполаризации. Рис. 1 показывает отсутствие корреляции положения полосы с поляризованной или деполаризованной геометрией КРС-эксперимента.

Решение проблемы могло бы состоять в учете отклонения акустических ветвей от закона линейной дисперсии уже для частот  $50-120 \text{ cm}^{-1}$ , так как эта ситуация реализуется для низколежащих акустических ветвей кристалла  $\text{LiNbO}_3$  (расчет в работе [26]). Выполаживание кривых дисперсии для фононов с большими волновыми векторами [26] возникает из-за влияния расположения атомов в кристаллической ячейке на частоту колебания. Однако в этой ситуации ввиду сильно локализованного характера колебаний разделение колебательных мод дефектной кристаллической ячейки на акустические и оптические теряет смысл, и данная модель становится подобной модели, рассмотренной в пункте d.

Таким образом, в модели акустической моды дефектной кристаллической ячейки существуют нерешенные проблемы. Важную экспериментальную информацию для заключения об ее справедливости могло бы дать измерение теплоемкости стехиометрического и конгруэнт-

ного кристаллов ниобата лития в диапазоне 10–100 К с точностью не хуже 1% (здесь имеется в виду относительная точность для сравнения теплоемкости между двумя кристаллами).

f) Модель нарушения правил отбора по волновому вектору. Такого типа модели известны как для акустических колебаний, так и для оптических фононных ветвей в присутствии элементов неупорядоченности. Например, авторы [27] использовали приближение флуктуаций поляризуемости (так называемый электрический беспорядок) для акустических фононов, чтобы описать низкочастотное КРС в кристаллах с ориентационным беспорядком. При таком подходе предполагается, что акустические колебания представляют собой хорошо определенные плоские волны, которые из-за существования пространственных флуктуаций поляризуемости вносят вклад в низкочастотное КРС. В модели [27] коррелятор от плоской волны поляризуемости, индуцированной акустическим фононом, быстро затухает из-за электрического беспорядка, что приводит к нарушению правила отбора по волновому вектору. В результате плотность колебаний акустических фононов вносит вклад в низкочастотное КРС. Похожая модель была предложена авторами [28] для описания низкочастотного спектра КРС в стеклах, где кроме электрического беспорядка учитывался механический беспорядок — флуктуации фазы смещения атомов от бегущей акустической волны.

Известны также модели, в которых рассмотрена роль нарушения правил отбора по волновому вектору для оптических фононов в дефектных кристаллах или микрокристаллитах, например так называемая пространственно-корреляционная (spatial correlation) модель [29], в которой учитывается неопределенность волнового вектора фонона в микрокристаллите. В данном случае дополнительный низкочастотный спектр КРС может возникнуть из-за вклада оптических колебаний с большим волновым вектором, если частота фонона заметно понижается с ростом волнового вектора (как, например, это происходит в микрокристаллических пленках [30]). Однако такое нарушение правила отбора проявляется в затянутах низкочастотном крае КРС-пика, который разрешен и в бездефектном кристалле. Это не согласуется с наличием в конгруэнтном кристалле ниобата лития полосы  $\sim 100 \text{ см}^{-1}$ , отстоящей от разрешенных КРС-линий, и поэтому пространственно-корреляционная модель [29] неприменима для случая, рассматриваемого в настоящей работе. Кроме того, существует более общая причина того, что нарушение правил отбора по волновому вектору для оптических фононов не может приводить к появлению полосы  $\sim 100 \text{ см}^{-1}$  в конгруэнтном кристалле  $\text{LiNbO}_3$ . Она связана с отсутствием оптических фононов в спектральном диапазоне  $< 115 \text{ см}^{-1}$  [26].

Альтернативной может быть модель, в которой в спектре КРС проявляется плотность колебательных состояний из-за нарушения правила отбора по волновому вектору (модель нарушения правила отбора

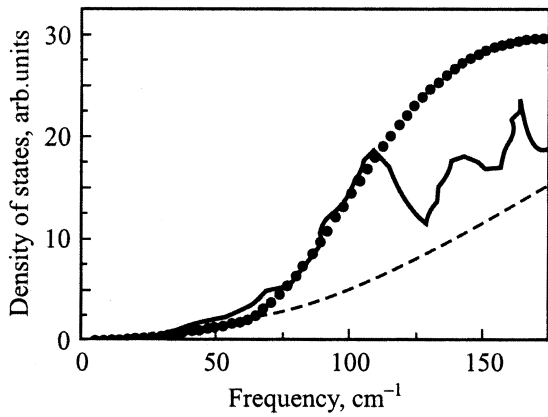
по волновому вектору для акустических фононов — модель НОВВА). Отметим, что прямое использование моделей типа [27,28] в данном случае невозможно, так как модель [28] (модель Мартина–Бренига) развита в континуальном приближении среды, т.е. предполагает линейную дисперсию, а модель [27] также не позволяет корректно учесть атомную структуру материала в случае реального кристалла.

Модель акустической плотности в спектре КРС конгруэнтного кристалла может объяснить изменение спектрального положения полосы в случае различных геометрий (рис. 1). Такая зависимость возникает из-за различного поведения кривой дисперсии для акустических ветвей  $A_1$ - и  $E$ -симметрии [26] (подразумевается, что правило отбора по собственному вектору колебания сохраняется в КРС-эксперименте).

Эта модель также перспективна для объяснения совпадения позиции второго максимума для различных геометрий КРС-эксперимента (рис. 1). Объяснение может быть связано с тем, что выполаживание кривых дисперсии для продольных фононов и  $A_1(TO)$ -фонона происходит примерно на одной частоте (согласно расчету [26]).

Поскольку приведенные выше аргументы в значительной степени опирались на результаты работы [26], возникает вопрос, насколько справедлив расчет в этой работе. Причина сомнений связана с тем, что результаты по нейтронному рассеянию, представленные в [20], не показывают заметного выполаживания кривых дисперсии до частот  $\sim 120 \text{ см}^{-1}$ . С чем связано такое расхождение: с ошибкой расчета в [26] или с отсутствием измерений в соответствующем диапазоне в работе [20]? Согласно кривым дисперсии работы [20], дебаевское приближение должно быть справедливым до частот  $100\text{--}120 \text{ см}^{-1}$ . В плотности колебаний, рассчитанных в [26], недебаевское поведение заметно уже при частоте  $60 \text{ см}^{-1}$ .

Для проверки справедливости расчета [26] мы использовали метод нахождения плотности колебательных состояний по данным низкотемпературной теплоемкости [31,32]. Теплоемкость кристаллов ниобата лития для этих расчетов была взята из работ [24,33]. На рис. 5 проведено сравнение плотности колебаний, найденной из данных по теплоемкости, с оцифрованной кривой плотности колебательных состояний работы [26]. Штриховая кривая на этом рисунке соответствует дебаевскому приближению, предполагающему кубический закон поведения теплоемкости  $C_p(T)$  при  $T < 10 \text{ К}$ . Видно, что кривые, рассчитанные из данных по теплоемкости и полученные в работе [26], находятся в хорошем согласии, показывая отклонение от дебаевского приближения начиная с частоты  $\sim 60 \text{ см}^{-1}$  (различие кривых в диапазоне  $> 110 \text{ см}^{-1}$  связано со слабой чувствительностью метода [31,32] в этом частотном диапазоне к узким линиям в плотности колебательных состояний). Таким образом, вышеприведенное сравнение подтверждает отсутствие серьезных погрешностей в [26] при расчете акустических ветвей.



**Рис. 5.** Плотность колебательных состояний, рассчитанная в работе [26] (слонная линия) и полученная из данных по низкотемпературной теплоемкости (кружки). Штриховая кривая — дебаевское приближение.

Обсуждение модели НОВВА для полосы  $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$  в КРС конгруэнтного кристалла ниобата лития было проведено на качественном уровне. Создание более точной модели позволило бы провести сравнение позиции и формы полосы  $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$  на основе кривых дисперсии акустических ветвей. Например, на основании качественного рассмотрения модели можно ожидать существования максимума для  $E(TO)$ -фононов в области  $45\text{--}65 \text{ cm}^{-1}$  (так как кривые дисперсии показывают существование экстремумов в этой области [26]), что значительно меньше положения самого низколежащего максимума полосы, который составляет  $\sim 82 \text{ cm}^{-1}$ . Неясно, может ли более точная модель объяснить это расхождение.

Поскольку создание точной модели может оказаться достаточно сложной задачей, перспективны исследования в таком частотном диапазоне, где применимы модели континуального приближения. Например, важную информацию может дать экспериментальное исследование поведения низкочастотного крыла полосы. Действительно, начиная с достаточно низкой частоты, когда справедлив закон линейной дисперсии для фононов, континуальное приближение должно стать справедливым. Модели НОВВА в континуальном приближении используют дебаевскую плотность состояний и предсказывают степенное поведение интенсивности КРС-спектра, нормированного на фактор Бозе,

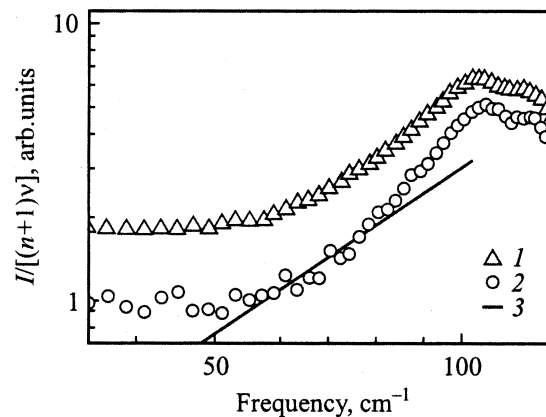
$$I_n(\nu) = I(\nu)/[(n+1)\nu] \propto \nu^\beta, \quad (2)$$

где  $I(\nu)$  — стоксова компонента КРС-спектра. Величина  $I_n(\nu)$  в (2) пропорциональна так называемому коэффициенту связи в уравнении Шукера–Гаммона [34], характеризующему эффективность рассеяния света на колебательном возбуждении с частотой  $\nu$ . Показатель степени  $\beta = 2$ , если доминируют механизмы электрического беспорядка [28] или затухания фононов из-за

рэлеевского рассеяния на дефектах [35,36], и  $\beta = 0$ , если длина свободного пробега обратно пропорциональна квадрату частоты [36,37]. Было проведено сравнение экспериментальных данных с предсказаниями формулы (2) в предположении, что это выражение справедливо для акустических колебаний  $A_1$ -симметрии уже на частотах ниже  $80 \text{ cm}^{-1}$ , так как, согласно расчету [26], для фононов этой симметрии линейный закон дисперсии выполняется при  $\nu < 70\text{--}80 \text{ cm}^{-1}$ . На рис. 6 показаны спектры в геометрии  $x(zz)y$  и квадратичная частотная зависимость. Видно, что, хотя поведение экспериментального спектра между  $60$  и  $80 \text{ cm}^{-1}$  не противоречит зависимости от квадрата частоты, этот спектральный диапазон слишком короток для того, чтобы о квадратичной зависимости можно было говорить с уверенностью. Ниже  $60 \text{ cm}^{-1}$  крыло экспериментального спектра соответствует частотно-независимому поведению. Однако сравнение спектров КРС при двух температурах (рис. 3) показывает, что этот частотно-независимый спектр вполне может быть связан с оставшимся многофононным вкладом, а не является спектром первого порядка. Дополнительную информацию по этому вопросу можно получить при измерении спектров при температурах ниже  $80 \text{ K}$ , что, к сожалению, выходит за рамки наших экспериментальных возможностей.

Таким образом, модели НОВВА представляются достаточно перспективными для объяснения полосы  $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$  в конгруэнтном кристалле  $\text{LiNbO}_3$ . Для прояснения ситуации необходимо создание более точных моделей, учитывающих расположение атомов внутри кристаллической ячейки, а также проведение низкотемпературных ( $T < 80 \text{ K}$ ) КРС-экспериментов.

Итак, в настоящей работе экспериментально исследован низкочастотный спектр КРС кристалла ниобата лития, индуцированный дефектами стехиометрии. Показано, что полоса КРС около  $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$  в спектрах нестехиометрического (конгруэнтного) кристалла относится к спектру первого порядка. Проанализированы



**Рис. 6.** Бозе-нормированные спектры КРС  $I/[\nu(n+1)]$  конгруэнтного ниобата лития при  $T = 300$  (1) и  $77 \text{ K}$  (2) в геометрии  $x(zz)y$ . 3 — квадратичная частотная зависимость.

возможности описания этого спектра в рамках различных подходов и моделей.

Анализ различных моделей для полосы  $\sim 100 \text{ см}^{-1}$  приводит к выводу о том, что в настоящее время нельзя отдать безусловное предпочтение одной из них. Наиболее перспективными представляются модели возникновения дополнительных локализованных колебаний и проявления плотности акустических колебательных состояний в спектрах КРС из-за нарушения правила отбора по волновому вектору. Для достижения прогресса в этой области необходимы дальнейшие теоретические и экспериментальные исследования, в частности теоретическая разработка моделей для сравнения предсказываемой и экспериментально наблюдаемой спектральной формы полосы. Ясность в проблеме могут внести сравнительные измерения низкотемпературных теплоемкостей конгруэнтного и стехиометрического кристаллов, а также измерения низкотемпературных спектров КРС.

Авторы благодарят А.Е. Баталова за измерение КРС-спектра при возбуждении длиной волны  $1.064 \mu\text{м}$  и С.М. Костицкого за предоставление кристалла стехиометрического состава.

## Список литературы

- [1] Ю.С. Кузьминов. Ниобат и танталат лития — материалы для нелинейной оптики. Наука, М. (1975). 224 с.
- [2] S.C. Abrahams, P. Marsh. *Acta Cryst. B* **42**, 61 (1986).
- [3] R.F. Schaufele, M.J. Weber. *Phys. Rev.* **152**, 2, 705 (1966).
- [4] A.S. Barker, Jr., R. Loudon. *Phys. Rev.* **158**, 2, 433 (1967).
- [5] A. Ridah, P. Bourson, M.D. Fontana, G. Malovichko. *J. Phys.: Cond. Matter* **9**, 44, 9687 (1997).
- [6] A. de Bernabé, C. Prieto, A. de Andrés. *J. Appl. Phys.* **79**, 1, 143 (1996).
- [7] I.P. Kaminow, W.D. Johnston, Jr. *Phys. Rev.* **160**, 3, 519 (1967).
- [8] W.D. Johnston, Jr., I.P. Kaminow. *Phys. Rev.* **168**, 3, 1045 (1968).
- [9] Y. Okamoto, Ping-chu Wang, J.F. Scott. *Phys. Rev. B* **32**, 10, 6787 (1985).
- [10] R. Claus, G. Borstel, E. Wiesendanger, L. Steffan. *Z. Naturforsch. A* **27**, 1187 (1972).
- [11] В.С. Горелик, С.В. Иванова, И.П. Кучерук, Б.А. Струков, А.А. Халезов. *ФТТ* **18**, 8, 2297 (1976).
- [12] В.С. Горелик. *Тр. ФИАН* **132**, 15 (1982).
- [13] Н.В. Сидоров, Ю.Н. Серебряков. В сб.: Научн. тр. II Международн. конф. „Реальная структура и свойства ацентричных кристаллов“. Александров (1995). С. 338.
- [14] Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников, Ю.А. Серебряков, Е.Л. Лебедева, В.Т. Калинин. *Неорган. материалы* **33**, 4, 496 (1997).
- [15] Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников, В.Т. Калинин. *Опт. и спектр.* **82**, 1, 38 (1997).
- [16] А.Е. Баталов. Диплом. Новосибир. ун-т, Новосибирск (2001).
- [17] М. Лайнс, А. Гласс. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. Мир, М. (1981). 736 с.
- [18] P.G. Klemens. *Phys. Rev.* **148**, 2, 845 (1966).
- [19] A. Ridah, M.D. Fontana, P. Bourson. *Phys. Rev. B* **56**, 10, 5967 (1997).
- [20] M.R. Chowdhury, G.E. Peckham, D.H. Saunderson. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **11**, 8, 1671 (1978).
- [21] А. Мараудин. Дефекты и колебательный спектр кристаллов. Мир, М. (1968). 432 с.
- [22] E. Duval, A. Boukenter, B. Champagon. *Phys. Rev. Lett.* **56**, 12, 2052 (1986).
- [23] Акустические кристаллы / Под ред. М.П. Шаскольской. Наука, М. (1982). 632 с.
- [24] E. Pérez-Enciso, S. Vieira. *Phys. Rev. B* **57**, 21, 13 359 (1998).
- [25] Дж. Займан. Электроны и фононы. ИЛ, М. (1962). 488 с.
- [26] K. Parlinsky, Z.Q. Li, Y. Kawazoe. *Phys. Rev. B* **61**, 1, 272 (2000).
- [27] E. Whalley, J.E. Bertie. *J. Chem. Phys.* **46**, 4 1264 (1967).
- [28] A.J. Martin, W. Brenig. *Phys. Stat. Sol. (b)* **64**, 163 (1964).
- [29] P. Parayanthal, F.H. Pollak. *Phys. Rev. Lett.* **52**, 20, 1822 (1984).
- [30] W.J. Zhang, S. Matsumoto. *Phys. Rev. B* **63**, 7, 073 201 (2001).
- [31] Н.В. Суровцев. *Автометрия* **4**, 51 (2001).
- [32] N.V. Surovtsev. *Phys. Rev. E* **64**, 11, 061 102 (2001).
- [33] R. Villar, E. Gmelin, H. Grimm. *Ferroelectrics* **69**, 165 (1986).
- [34] R. Shuker, R.W. Gammon. *Phys. Rev. Lett.* **25**, 4, 222 (1970).
- [35] J. Jäckle. In: *Amorphous Solids: Low-Temperature Properties* / Ed. W.A. Phillips. Springer, Berlin (1981).
- [36] E. Duval, L. Saviot, N. Surovtsev, J. Wiedersich, A.J. Dianoux. *Phil. Mag. B* **79**, 11/12, 2051 (1999).
- [37] L. Saviot, E. Duval, N.V. Surovtsev, J.F. Jal, A.J. Dianoux. *Phys. Rev. B* **60**, 1, 18 (1999).