

К вопросу о LO–TO-расщеплении мягкой моды в CaTiO₃

© Г.А. Командин, А.А. Волков, О.Е. Породинков, И.Е. Спектор, С.В. Чучупал

Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН,
Москва, Россия

E-mail: oporodinkov@ran.gpi.ru

(Поступила в Редакцию 3 декабря 2012 г.)

Выполнен дисперсионный анализ панорамного спектра отражения керамического титаната кальция по аддитивной и факторизованной моделям дисперсии с целью выяснения степени адекватности каждой из этих моделей для определения дисперсионных параметров фононных мод. Для кубической и орторомбической фаз установлено соответствие продольных и поперечных ИК-активных колебаний. Найдено гигантское LO–TO расщепление низкочастотной мягкой моды (700 см^{-1}), приводящее к инверсии частот всех остальных ИК-инфракрасных колебаний, приходящихся на эту область. Результат находится в хорошем согласии с расчетами из первых принципов.

Работа выполнена в рамках программы фундаментальных исследований ОФН РАН „Современные проблемы радиофизики“.

1. Титанат кальция CaTiO₃ является родоначальником структурного семейства перовскита и давно служит объектом всестороннего изучения, в частности, методами ИК- и КРС-спектроскопии [1–3]. Простота кристаллической структуры делает его удобным модельным объектом для экспериментальных и теоретических исследований динамики кристаллической решетки, физики структурных фазовых переходов и сегнетоэлектрических явлений.

При температурах до 1380 К титанат кальция имеет орторомбическую фазу, которая формируется за счет небольших искажений кубической решетки при наклоне кислородных тетраэдров и смещения ионов кальция. Она содержит четыре формульные единицы и характеризуется параметрами решетки $a \approx b \approx \sqrt{2}a_0$ и $c \approx 2a_0$, где $a_0 = 3.822\text{ \AA}$ — параметр неискаженной кубической решетки. Идеальная кубическая структура перовскита реализуется в титанате кальция при температурах выше 1580 К [4–6].

Титанат кальция в реальных условиях не переходит в полярное сегнетоэлектрическое состояние. По данным ИК- и КРС-спектроскопии сегнетоэлектрический фазовый переход орторомбической фазы уходит в область отрицательных температур и составляет около -140 К [5,7]. Переход в сегнетоэлектрическую фазу зависит от баланса между дальнедействующим кулоновским взаимодействием и короткодействующими силами. Прямым следствием кулоновского взаимодействия является расщепление частот продольного (LO) и поперечного (TO) оптических фононов

$$v_{\text{LO}}^2 - v_{\text{TO}}^2 = \frac{4\pi e_B^2}{V\mu}, \quad (1)$$

где v_{LO} и v_{TO} — частоты LO- и TO-фононов, e_B — заряд Борна, V — объем элементарной ячейки, μ — приведенная масса диполя. Чем больше эффективный заряд моды,

тем больше LO–TO-расщепление и соответственно ее диэлектрический вклад

$$\Delta\varepsilon_j = \varepsilon_\infty \frac{v_{j\text{LO}}^2 - v_{j\text{TO}}^2}{v_{j\text{TO}}^2} \prod_{k \neq j} \frac{v_{k\text{LO}}^2 - v_{k\text{TO}}^2}{v_{k\text{TO}}^2 v_{j\text{TO}}^2}. \quad (2)$$

В [8,9] теоретически показано, что для кубической симметрии CaTiO₃ наибольшим эффективным зарядом обладает мягкая мода, она сильно связана с электрическим полем, при этом ее частота при $T = 0\text{ К}$ является мнимой и составляет $153i$ (по данным работы [4] $140i$ для кубической и 90 см^{-1} для орторомбической симметрии). Расчеты из первых принципов [8] предсказывают для перовскитов гигантское LO–TO-расщепление мягкой моды и, в частности, для кубического титаната кальция дают величину $\sim 700\text{ см}^{-1}$. По измерениям диэлектрического отклика в частотном диапазоне от 1 kHz до 300 THz установлено, что величина и температурная эволюция диэлектрической проницаемости CaTiO₃ всецело сформированы мягкой модой [5,7,8] и при охлаждении от 300 К до температуры жидкого гелия его диэлектрическая проницаемость увеличивается в 2 раза [1,3,10].

Дисперсионный анализ колебательных возбуждений, установление взаимосвязей между частотами продольных и поперечных оптических фононов представляют сложную задачу. Нам известна только одна экспериментальная работа по исследованию диэлектрического отклика CaTiO₃ в ИК-области, в которой проведен детальный анализ спектров отражения [5]. В этой работе получено, что LO–TO-расщепление мягкой моды составляет $\sim 30\text{ см}^{-1}$ для орторомбической симметрии и $\sim 45\text{ см}^{-1}$ для кубической. Вместе с тем большая величина диэлектрической проницаемости титаната кальция ($\varepsilon \sim 170$) [3,10] должна давать в соответствии с формулой (2) существенно большее расщепление мягкой моды.

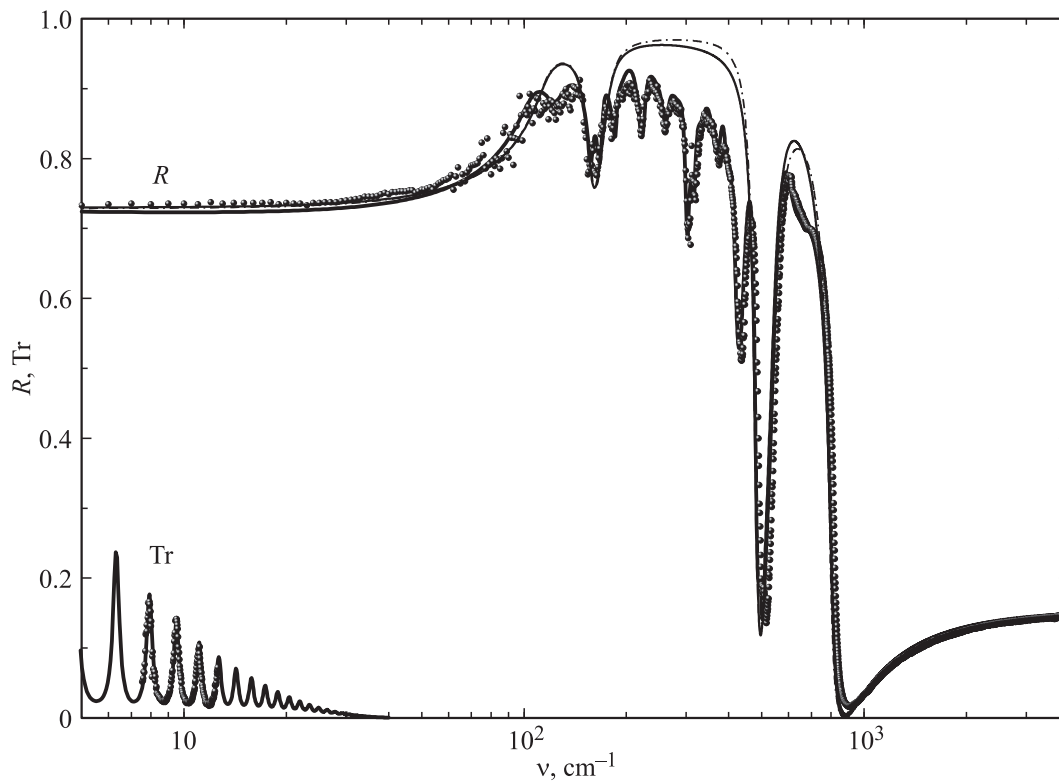


Рис. 1. Экспериментальные спектры отражения R и пропускания Tr (точки) керамики титаната кальция в ИК-диапазоне. Тонкая сплошная линия — спектр, рассчитанный по четырехпараметрической модели дисперсии для кубического CaTiO_3 . Штрихпунктирная линия — расчет по трехпараметрической аддитивной модели дисперсии для кубического CaTiO_3 . Жирная линия — расчет по четырехпараметрической модели для орторомбического CaTiO_3 .

Цель настоящей работы состоит в том, чтобы на основе дисперсионного анализа экспериментальных панорамных спектров отражения и пропускания определить ИК-активные колебания, их диэлектрические параметры и установить взаимосвязи между продольными и поперечными модами.

2. Исходными данными для анализа были спектры отражения и пропускания керамики CaTiO_3 , измеренные соответственно на ИК-Фурье-спектрометре Bruker IFS-113v в диапазоне $20\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ и на ЛОВ (лампа обратной волны)-спектрометре [11] в субмиллиметровом диапазоне $4\text{--}20\text{ cm}^{-1}$ при комнатной температуре.

Экспериментальные спектры отражения и пропускания керамики CaTiO_3 представлены на рис. 1 (точки). Период интерференции в спектре пропускания позволил напрямую (без использования интегральных преобразований Крамерса–Кронига определить суммарный диэлектрический вклад на низкочастотном краю колебательного спектра.

Дисперсионный анализ проводился по двум взаимодополняющим моделям. По трехпараметрической аддитивной модели рассчитывались спектры действительной $\epsilon'(\nu)$ и мнимой $\epsilon''(\nu)$ частей диэлектрической проницаемости

$$\epsilon(\nu) = \epsilon_\infty + \sum_{j=1}^n \frac{\Delta\epsilon_j \nu_j^2}{\nu_j^2 - \nu^2 + i\nu\gamma_j}, \quad (3)$$

или после деления на действительную

$$\epsilon'(\nu) = \epsilon_\infty + \sum_{j=1}^n \frac{\Delta\epsilon_j \nu_j^2 (\nu_j^2 - \nu^2)}{(\nu_j^2 - \nu^2)^2 + \gamma_j^2 \nu^2} \quad (4)$$

и мнимую части

$$\epsilon''(\nu) = \sum_{j=1}^n \frac{\Delta\epsilon_j \nu_j^2 \nu \gamma_j}{(\nu_j^2 - \nu^2)^2 + \gamma_j^2 \nu^2}, \quad (5)$$

где ν_j — собственная частота, γ_j — затухание, $\Delta\epsilon_j$ — диэлектрический вклад j -го поперечного оптического фонона.

В выражениях (3)–(5) в явном виде не присутствуют частоты продольных мод. Но исходя из спектров $\epsilon'(\nu)$ и $\epsilon''(\nu)$ можно рассчитать спектр $\text{Im}(1/\epsilon^*)$, максимумы которого в первом приближении соответствуют частотам продольных оптических мод ν_{jLO} . Однако этот метод не позволяет определить взаимосвязи между продольными и поперечными модами.

Соответствие ТО- и ЛО-мод устанавливает четырехпараметрическая факторизованная модель Лиддена–Сакса–Теллера [12,13], в которой есть два дополнительных подгоночных параметра: ν_{jLO} и γ_{jLO} — собственная частота и затухание j -го продольного оптического фонона,

$$\epsilon(\nu) = \epsilon_\infty \prod_j \frac{\nu_{jLO}^2 - \nu^2 + i\nu\gamma_{jLO}}{\nu_{jTO}^2 - \nu^2 + i\nu\gamma_{jTO}}. \quad (6)$$

Таблица 1. Параметры дисперсионного моделирования диэлектрического отклика кубического титаната кальция (в скобках даны параметры, рассчитанные из первых принципов [8])

Модель	Мода	$\nu_{\text{TO}}, \text{cm}^{-1}$	$\gamma_{\text{TO}}, \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{LO}}, \text{cm}^{-1}$	$\gamma_{\text{LO}}, \text{cm}^{-1}$	$\Delta\epsilon$	Im_{1-3}
Lorentz	1	115	17			130	10.7
	2	175	18			24	
	3	547	40			1.34	
LST	1	115(153i)	17	804 (866)	51	130	
	2	175(188)	18	158 (133)	17	25	
	3	549(610)	31	496 (427)	27	1.38	

Расчет спектров диэлектрической проницаемости по этой модели не является однозначной процедурой из-за большого числа независимых переменных. Характер модели, в которой функция $\epsilon(\nu)$ является произведением отношений параметров LO- и TO-мод, существенно усложняет процедуру расчета диэлектрических спектров. Поэтому определение дисперсионных параметров по модели (6) выполнено с учетом спектров $\epsilon'(\nu)$ и $\epsilon''(\nu)$ и параметров $\Delta\epsilon_j$ и $\nu_{j\text{TO}}$, полученных из трехпараметрической модели (3). Критерием для определения частот продольных колебаний было равенство диэлектрических вкладов и частот поперечных колебаний для каждой моды. Погрешность в определении диэлектрических вкладов не превышала 10%, а в определении частот поперечных колебаний — 3–5%.

Анализ спектров проведен для кубической и орторомбической фаз титаната кальция.

В ИК-спектре кубической фазы перовскита активны три моды симметрии F_{1u} . Расчетный спектр отражения для суммы лоренцианов этих мод показан на рис. 1 штрихпунктирной линией. Для перовскитов характерно сильное взаимодействие между мягкой и высокочастотной модами, которое учтено введением в (3) комплексной константы взаимодействия мод [14,15]

$$\epsilon(\nu) = \frac{s_1(\nu_2^2 - \nu^2 + i\nu\gamma_1) + s_2(\nu_1^2 - \nu^2 + i\nu\gamma_1) - 2\sqrt{s_1s_2}(\alpha + i\nu\delta)}{(\nu_1^2 - \nu^2 + i\nu\gamma_1)(\nu_2^2 - \nu^2 + i\nu\gamma_2) - (\alpha + i\nu\delta)^2}, \quad (7)$$

где $s_j = \Delta\epsilon\nu_j^2$ — сила осциллятора ($j = 1, 2$), ν_j — собственная частота, γ_j — затухание, α — действительная, а δ — мнимая части константы взаимодействия. В расчете использовалась только мнимая часть константы, отвечающая за деформацию контуров взаимодействующих мод. В верхней части табл. 1 приведены полученные величины собственных частот, затухания и диэлектрических вкладов трех F_{1u} -мод.

Соответствие между LO- и TO-модами определялось по четырехпараметрической модели дисперсии (6). Наряду с экспериментальным спектром отражения использовались рассчитанные по формулам (4), (5) спектры $\epsilon'(\nu)$ и $\epsilon''(\nu)$ (рис. 2). Результат расчета спектра отражения по этой модели показан для сравнения на рис. 1 сплошной жирной линией. Отличия от расчета по аддитивной модели минимальны и определяются

погрешностями в определении взаимодействия мод 1 и 3. Дисперсионные параметры LO-мод, рассчитанные по модели (6), приведены в нижней части табл. 1.

Из рис. 2, а и табл. 1 следует, что вид спектра действительной части диэлектрической проницаемости $\epsilon'(\nu)$ и величину диэлектрического вклада $\Delta\epsilon$ определяет пер-

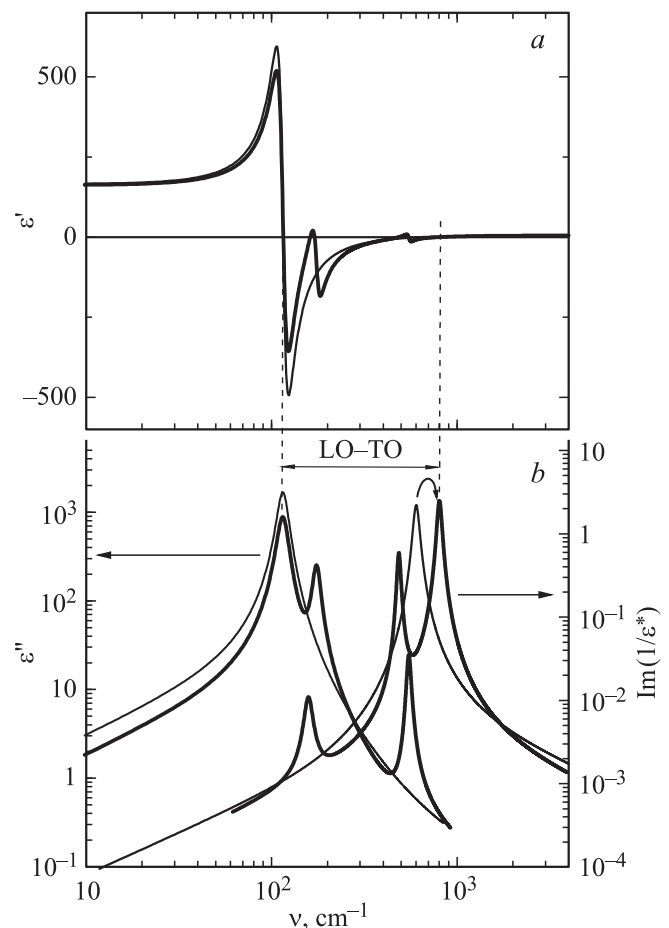


Рис. 2. Частотное распределение продольных и поперечных оптических фононов для кубического титаната кальция в виде спектров действительной $\epsilon'(\nu)$ (а) и мнимой частей $\epsilon''(\nu)$ диэлектрической проницаемости и функции диэлектрических потерь $\text{Im}(1/\epsilon^*)$ (b) для кубического титаната кальция. Жирная линия — расчет по модели с тремя F_{1u} фононами, тонкая линия — расчет для одной мягкой моды.

вая (мягкая) мода. В спектрах $\epsilon'(\nu)$, $\epsilon''(\nu)$ и $\text{Im}(1/\epsilon^*)$ на рис. 2 она показана тонкими линиями. Именно большая величина диэлектрического вклада первой моды ответственна за область отрицательных значений ϵ' в диапазоне частот от 115 до $\sim 800 \text{ cm}^{-1}$. Гигантское LO–TO-расщепление ($\sim 690 \text{ cm}^{-1}$), которому соответствует большой диэлектрический вклад мягкой моды в сочетании с широкой областью отрицательных значений диэлектрической проницаемости, показано на рис. 2, *b* стрелками. Рис. 2, *b* содержит спектры мнимой части диэлектрической проницаемости, максимумы которой соответствуют частотам поперечных оптических фононов. Частоты продольных оптических фононов близки к максимумам мнимой части обратной диэлектрической проницаемости (функции диэлектрических потерь). Значения этой функции отложены на правой шкале рисунка.

Область LO–TO-расщепления первой (мягкой) моды от 115 до $\sim 800 \text{ cm}^{-1}$ занимает весь частотный диапазон колебательного спектра CaTiO_3 . Частоты второй ($\nu_{2\text{TO}} = 175 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{2\text{LO}} = 158 \text{ cm}^{-1}$) и третьей ($\nu_{3\text{TO}} = 549 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{3\text{LO}} = 486 \text{ cm}^{-1}$) мод оказываются в области этого расщепления. Случай, когда в зону LO–TO-расщепления мощной ИК-моды попадает вторая слабая мода, рассмотрен в работах [16,17]. Из анализа рис. 2 и табл. 1 следует три вывода.

1. Изменение порядка соответствующих продольных и поперечных частот второй и третьей мод (табл. 1). По терминологии работы [17], это инвертирование LO- и TO-частот оптических фононов.

2. Сдвиг частоты TO_1 первой мощной моды к низким частотам, а LO_1 — к высоким. По нашей оценке сдвиг частоты моды LO_1 за счет взаимодействия с двумя слабыми модами составил 155 cm^{-1} (показан на рис. 2, *b* изогнутой стрелкой).

3. Вывод, следующий из выражения (2) для величины диэлектрического вклада моды в четырехпараметрической модели (6). Инверсия LO- и TO-частот при расчете одной моды в спектре формально дает моду с отрицательным диэлектрическим вкладом, что указывает на противофазное колебание вектора поляризации второй моды по отношению к первой мощной моде.

Для орторомбической фазы CaTiO_3 с четырьмя формульными единицами теоретико-групповой анализ предсказывает наличие 25 ИК-активных мод [4]. В нашем расчете определено 18 ИК-активных колебаний. Для полного описания спектра отражения использован набор из 21 осциллятора. Дисперсионные параметры получены из модели (6) с использованием спектров $\epsilon'(\nu)$ и $\epsilon''(\nu)$ (рис. 3), рассчитанных, как и в случае кубической фазы по формулам (4), (5) (табл. 2). Параметры первой моды описывают низкочастотный отклик релаксаторного типа ($\gamma_{1\text{TO}} = 40 \text{ cm}^{-1} > \nu_{1\text{TO}} = 15 \text{ cm}^{-1}$). Данная релаксация определяется керамическим строением образца, и ее параметры зависят от структуры керамики [18–20]. Моды 2–19 характеризуют колебательный спектр CaTiO_3 . Фононный спектр титаната кальция

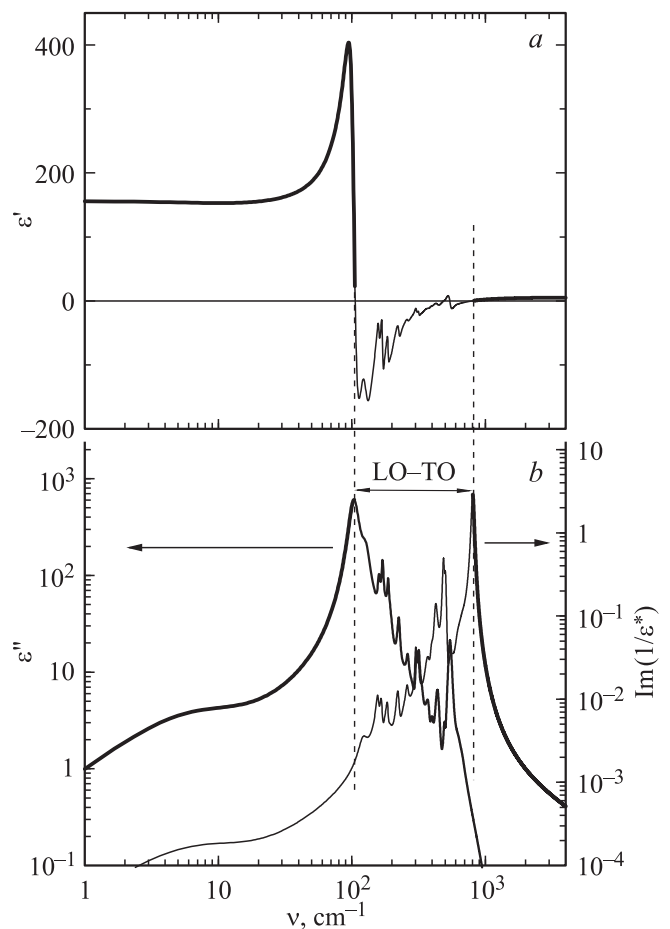


Рис. 3. Частотное распределение продольных и поперечных оптических фононов для орторомбического титаната кальция в виде спектров действительной $\epsilon'(\nu)$ (*a*) и мнимой частей $\epsilon''(\nu)$ диэлектрической проницаемости и функции диэлектрических потерь $\text{Im}(1/\epsilon^*)$ (*b*) для кубического титаната кальция.

охарактеризован в [2,4,5], за исключением интерпретации полос выше 550 cm^{-1} . Область выше 550 cm^{-1} проявляется как деформация вершины высокочастотной полосы отражения (рис. 1), обусловленная суммарными двухфононными процессами поглощения [21,22]. Этот феномен с различной степенью выраженности присутствует практически во всех ионных кристаллах. В нашем случае суммарные двухфононные процессы поглощения учтены введением осцилляторов 20 и 21. Сплошные расчетные кривые на рис. 1, практически совпадающие с экспериментальными панорамными спектрами отражения и пропускания орторомбического титаната кальция, демонстрируют адекватное описание последних примененными моделями дисперсии и определенным набором дисперсионных параметров.

На рис. 3 представлены спектры диэлектрического отклика титаната кальция, рассчитанные по параметрам дисперсионного моделирования для орторомбической симметрии CaTiO_3 (табл. 2). Так же как в случае кубической симметрии, имеет место гигантское расщеп-

Таблица 2. Параметры дисперсионного моделирования диэлектрического отклика орторомбического титаната кальция

№ п/п	$\nu_{\text{TO}}, \text{cm}^{-1}$	$\gamma_{\text{TO}}, \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{LO}}, \text{cm}^{-1}$	$\gamma_{\text{LO}}, \text{cm}^{-1}$	$\Delta\epsilon$
1	15	40	15.228	40	4.71
Relax					
2	104.1	19.5	804.7	39.3	108.8
3	127.1	21.1	122	21.0	18.4
4	159.3	7.2	157.1	8.2	2.01
5	169.9	6	167.2	8	2.46
6	187.0	4.85	186.1	5.9	0.10
7	193.4	26.7	187.9	33.7	4.05
8	225.3	10.6	222.6	13.2	0.89
9	250.6	56.1	244.3	58.0	1.50
10	262.0	15.0	260.2	15.0	0.57
11	283.1	36.5	280.1	35.1	0.56
12	304.2	11.3	301.0	9.8	0.43
13	317.4	11.1	315.0	11.2	0.35
14	334.3	25.0	332.3	26.0	0.21
15	377.1	29.0	372.9	40.1	0.20
16	400.0	29.0	394.5	27.4	0.20
17	439.7	38.9	421.6	28.6	0.59
18	496.9	16.7	482.5	16.5	0.05
19	543.3	39.5	500.0	11.3	1.69
20	603.6	99.1	603.5	78.0	0.002
21	672.0	40	671.5	40	0.005

ление продольной и поперечной частот мягкой моды (осциллятор 2). Спектр действительной части диэлектрической проницаемости (рис. 3, *a*) аналогичен спектру кубического титаната кальция. Область LO–TO-расщепления мягкой моды, составляющего $\sim 700 \text{ cm}^{-1}$, распространяется между низкочастотным максимумом $\epsilon''(\nu)$ и высокочастотным максимумом $\text{Im}(1/\epsilon^*(\nu))$. Для наглядности они выделены на рис. 3, *b* жирными линиями. Все ИК-активные колебания попали в область отрицательных значений ϵ' , т.е. в область LO–TO-расщепления мягкой моды. Как следствие этого, частоты продольных и поперечных составляющих этих колебаний (осцилляторы с 3 по 19 в табл. 2) инвертированы. В табл. 2 параметры инвертированных фононов выделены курсивом.

3. Расчеты функций диэлектрического отклика кубического и орторомбического титаната кальция на основе экспериментальных панорамных спектров отражения и пропускания показали в обоих случаях наличие большого LO–TO-расщепления мягкой моды, составляющего ~ 690 и $\sim 700 \text{ cm}^{-1}$ соответственно. Полученные результаты хорошо согласуются с результатами расчетов из первых принципов для кубического титаната кальция [8].

Весь фонный спектр титаната кальция оказался в частотном диапазоне LO–TO-расщепления мягкой моды. Следствиями этого явились инверсия частот продольных и поперечных оптических фононов, попавших в область расщепления мягкой моды, и сдвиг частоты

продольной оптической моды к высоким частотам. Можно предположить, что подобная ситуация может иметь место и в случае других кислородно-октаэдрических сегнетоэлектриков с большим диэлектрическим вкладом мягкой моды.

Проведенный дисперсионный анализ спектров отражения и пропускания керамики титаната кальция показал, что для исследования функции диэлектрического отклика необходимо одновременное применение взаимодополняющих и уточняющих моделей дисперсии: аддитивной трехпараметрической и факторизованной четырехпараметрической.

Список литературы

- [1] A. Linz, K. Herrington. J. Chem. Phys. **28**, 824 (1958).
- [2] C.H. Perry, B.N. Khanna, G. Rupprecht. Phys. Rev. **135**, 2A, A408 (1964).
- [3] G. Rupprecht, R.O. Bell. Phys. Rev. **135**, 2A, A748 (1964).
- [4] E. Cockayne, B.P. Burton. Phys. Rev. B **62**, 6, 3735 (2000).
- [5] V. Železný, E. Cockayne, J. Petzelt, M.F. Limonov, D.E. Usvyat, V.V. Lemanov, A.A. Volkov. Phys. Rev. B **66**, 224303 (2002).
- [6] S.A.T. Redfern. J. Phys.: Cond. Matter **8**, 8267 (1996).
- [7] А.А. Волков, Г.А. Командин, Б.П. Горшунов, В.В. Леманов, В.И. Торгашев. ФТТ **46**, 5, 899 (2004).
- [8] W. Zhong, R.D. King-Smith, D. Vanderbilt. Phys. Rev. Lett. **72**, 22, 3618 (1994).
- [9] R.D. King-Smith, D. Vanderbilt. Phys. Rev. B **49**, 9, 5828 (1994).
- [10] V.V. Lemanov, A.V. Sotnikov, E.P. Smirnova, M. Weihnacht. Appl. Phys. Lett. **81**, 886 (2002).
- [11] G.V. Kozlov, A.A. Volkov. Topics Appl. Phys. **74**, 51 (1998).
- [12] R.H. Lyddane, R.G. Sachs, E. Teller. Phys. Rev. **59**, 673 (1941).
- [13] F. Gervais. High-Temperature infrared reflectivity spectroscopy by scanning interferometry. Infrared and millimeter waves/ Ed. K.J. Button. Academic Press, N.Y. (1983). **8**, N 7. P. 279.
- [14] A.S. Barker, Jr., J.J. Hopfield. Phys. Rev. **135**, 6A, A1732 (1964).
- [15] A.S. Barker, Jr. In: Proc. of the Symp. on ferroelectricity/ Ed. E.F. Weller. Elsevier Publ. Company, N.Y. (1967). P. 213.
- [16] J.-F. Baumard, F. Gervais. Phys. Rev. B **15**, 4, 2316 (1977).
- [17] Е.А. Виноградов, Б.Н. Маврин, Н.Н. Новикова, В.А. Яковлев. УФН **179**, 3, 313 (2009).
- [18] J. Petzelt, T. Ostapchuk, I. Gregora, I. Ryhetský, S. Hoffmann-Eifert, A.V. Pronin, Yu. Yuzyuk, B.P. Gorshunov, S. Kamba, V. Bovtun, J. Pokorný, M. Savinov, V. Porokhonsky, D. Rafaja, P. Vaněk, A. Almeida, M.R. Chaves, A.A. Volkov, M. Dressel, R. Waser. Phys. Rev. B **64**, 184111 (2001).
- [19] J. Perzelt, S. Kamba, J. Hlinka. In: New developments in advanced functional ceramics / Ed. L. Mitoseriu. Transworld research network, Kerala, India (2007). P. 387.
- [20] Г.А. Командин, В.И. Торгашев, А.А. Волков, О.Е. Породинков, А.А. Пронин, Л.Д. Исхакова, А.А. Буш. ФТТ **54**, 6, 1120 (2012).
- [21] E. Burstein, F.A. Johnson, R. Loudon. Phys. Rev. **139**, 4A, A1239 (1965).
- [22] J.T. Gourley, W.A. Runciman. J. Phys. C **6**, 583 (1973).