

09,04

Температурная эволюция спектров диэлектрического отклика стиллвеллитоподобных стекол в терагерцевом и инфракрасном диапазонах

© Г.А. Командин¹, О.Е. Породинков¹, Ю.Г. Гончаров¹, И.Е. Спектор¹, Л.Д. Исхакова²,
В.Н. Сигаев³, С.В. Лотарев³, В.И. Торгашев⁴

¹ Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН,
Москва, Россия

² Научный центр волоконной оптики РАН,
Москва, Россия

³ Международная лаборатория функциональных материалов на основе стекла,
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Москва, Россия

⁴ Южный федеральный университет,
Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: oporodinkov@ran.gpi.ru

(Поступила в Редакцию 25 ноября 2013 г.)

Измерены спектры пропускания и отражения стекла PrVGeO_5 в терагерцевом и инфракрасном диапазонах. При низких температурах зарегистрированы рост диэлектрической проницаемости и появление узких линий резонансного типа в терагерцевом диапазоне. Рассчитаны спектры комплексной диэлектрической проницаемости по формулам Френеля и Крамерса–Кронига.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 11-02-00810-а.

1. Введение

Характерным признаком неупорядоченных и, в частности, стеклообразных материалов является наличие универсальной особенности в колебательной плотности состояний (DOS) [1] — бозонного пика (БП), не присущего соответствующим кристаллическим материалам. Впервые, в спектрах комбинационного рассеяния света (КРС), он был зарегистрирован в кварцевом стекле в виде широкой и интенсивной полосы $30\text{--}120\text{ см}^{-1}$ [2].

Ярко выраженные различия термодинамических характеристик стеклообразных и стехиометрически эквивалентных им кристаллических материалов обнаружены при низких температурах. Известны два температурных интервала, в которых наблюдается аномальное поведение термодинамических и электродинамических характеристик стекол: область ниже 1 К и диапазон 10–30 К. В области температур ниже 1 К (область милликельвин, мК) спектральный отклик стекол описан моделью двухуровневой системы с туннелированием между уровнями [3,4]. Диапазон 10–30 К — область широкой аномалии теплопроводности [5], и в настоящее время не существует единой общепринятой теории, объясняющей отклонение поведения термодинамических параметров в этом диапазоне от классической модели Дебая.

Проблема динамики низкочастотных возбуждений в стеклообразных материалах остается предметом дискуссий [6]. Для интерпретации особенностей DOS и природы БП применяются две основные модели: модель квазилокализованных мод [1] и модель случайных флуктуаций силовых констант [7].

Обсуждение природы БП в большей степени основывается на данных экспериментов по неупругому рассеянию нейтронов и КРС, и в значительно меньшей — на данных терагерцевой (ТГц) и инфракрасной (ИК) спектроскопии [8,9]. Это объясняется, прежде всего, сложностью анализа ТГц- и ИК-экспериментальных данных. Спектры отражения стекол в ТГц- и ИК-диапазонах представляют собой сильно размытые по частоте полосы со слабо выраженной дисперсией на низкочастотном краю экспериментального диапазона. Метод ТГц–ИК-спектроскопии дает возможность определить электродинамические параметры колебательных процессов, формирующих БП и колебательный спектр стекла в целом.

Ранее мы показали, что проблему экстраполяции ИК-спектров в область низких частот и разделения диэлектрических вкладов различных типов дипольных возбуждений в стеклах при моделировании экспериментальных спектров можно решить одновременным использованием данных по отражению в ИК-области и пропусканию в ТГц-диапазоне [10]. Такой подход дал возможность расширить динамический диапазон регистрируемого поглощения в область малых потерь в ТГц-области и получить точную информацию о дисперсии крыльев контура БП.

Цель настоящей работы — определить температурную эволюцию функции диэлектрического отклика стеклообразных веществ в частотной области БП. В качестве объекта исследований выбраны перспективные материалы — стекла, стехиометрически эквивалентные

кристаллам со структурой стиллвеллита [11]. Поскольку такие кристаллы являются сегнетоэлектриками [12], это открывает широкие возможности применения их пироэлектрических [13] и нелинейно оптических свойств на практике [14]. В свою очередь, их структурный полиморфизм создает перспективы формирования стеклокристаллических гетероструктур с возможностью интеграции в волоконно-оптические системы связи и передачи информации [15–18].

2. Экспериментальные результаты и обсуждение

Стекло $25\text{Pr}_2\text{O}_3-25\text{B}_2\text{O}_3-50\text{GeO}_2$, соответствующее стехиометрическому составу борогерманата празеодима PrBGeO_5 , синтезировано из реактивов $\text{Pr}(\text{OH})_3$, H_3BO_3 , GeO_2 . Варка стекла проведена в электрической печи в обычной атмосфере в корундовом тигле при температуре 1450°C . Готовый расплав стекла закален между двумя стальными плитами. Для снятия избыточных напряжений в образце проведен отжиг при температуре, близкой к температуре стеклования.

Исследования микроструктуры и химического состава полученных образцов проведены на сканирующем электронном микроскопе JSM 5910-LV (JEOL) с аналитической системой INCA ENERGY (Oxford Instruments) методом энергодисперсионного анализа (EDS). Установлено, что образцы стекол борогерманата празеодима не содержат кристаллической фазы, о чем свидетельствуют рентгенограммы образцов стекла, не содержащие узких пиков, характерных для кристаллической структуры. Это также подтверждается отсутствием сигнала генерации второй гармоники при тестировании отожженного стекла методом ГВГ [19], которого можно было бы ожидать в случае присутствия в стекле нецентросимметричных кристаллов PrBGeO_5 .

Для спектральных измерений из полученного стекла была изготовлена плоскопараллельная пластина толщиной 0.59 mm с полированными гранями. Спектры отражения в диапазоне $25-4000\text{ cm}^{-1}$ измерены на ИК-Фурье спектрометре „Bruker IFS-113v“, оснащенный криостатом оптического типа „Oxford instruments“. Стабильность температуры в процессе регистрации спектров в области $10-300\text{ K}$ была не хуже 1 K . В ТГц-области измерения выполнены на лабораторном ЛОВ (ЛОВ — лампа обратной волны) спектрометре „Эпсилон“ [20] и спектрометре с временным разрешением TPS Spectra 3000.

Температурная эволюция спектров отражения стекла PrBGeO_5 в ИК-диапазоне показана на рис. 1. Наблюдается последовательное увеличение коэффициента отражения низкочастотной полосы с понижением температуры, которое в диапазоне $50-200\text{ cm}^{-1}$ сопровождается незначительным сужением ее контура. Этот результат может быть интерпретирован как отклик упорядоченной подсистемы, проявляющийся при охлаждении образца

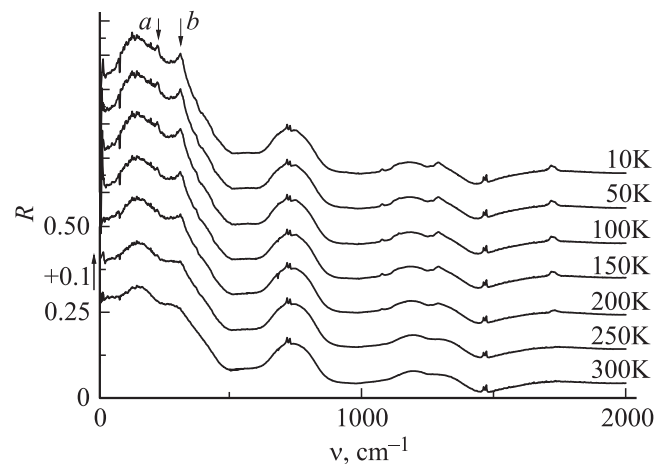


Рис. 1. Температурная эволюция спектров отражения стекла PrBGeO_5 в ИК-диапазоне. Графики спектров отражения смещены на 0.1 вверх при охлаждении на каждые 50 К. Стрелки *a* и *b* указывают на резонансные пики, проявившиеся при низких температурах.

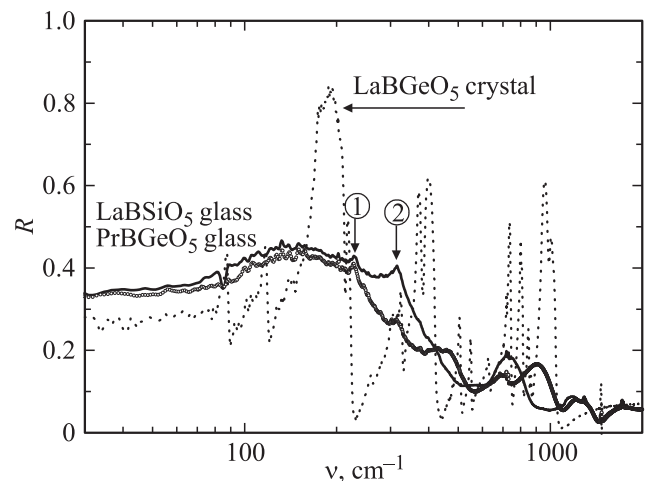


Рис. 2. Экспериментальные спектры отражения монокристалла LaBGeO_5 при $T = 295\text{ K}$ (точки) и стеклов PrBGeO_5 (сплошная линия) и LaBSiO_5 (окружности) при $T = 50\text{ K}$. Частоты резонансных пиков 1 и 2 совпадают для боросиликатного и борогерманатного стекол.

за счет снижения затухания. При низких температурах зарегистрировано также появление резонансных пиков на 230 и 315 cm^{-1} . Можно предположить, что это проявление расщепления $4f$ -электронных состояний редкоземельного иона Pr [21,22].

Для уточнения причины появления резонансных особенностей мы дополнительно измерили спектры стекла LaBSiO_5 при низких температурах. Экспериментальные спектры отражения стекол PrBGeO_5 и LaBSiO_5 , полученные при температуре 50 K , приведены на рис. 2. Для сравнения также показан спектр отражения монокристалла LaBGeO_5 [23]. Соотнесение типов колебаний и

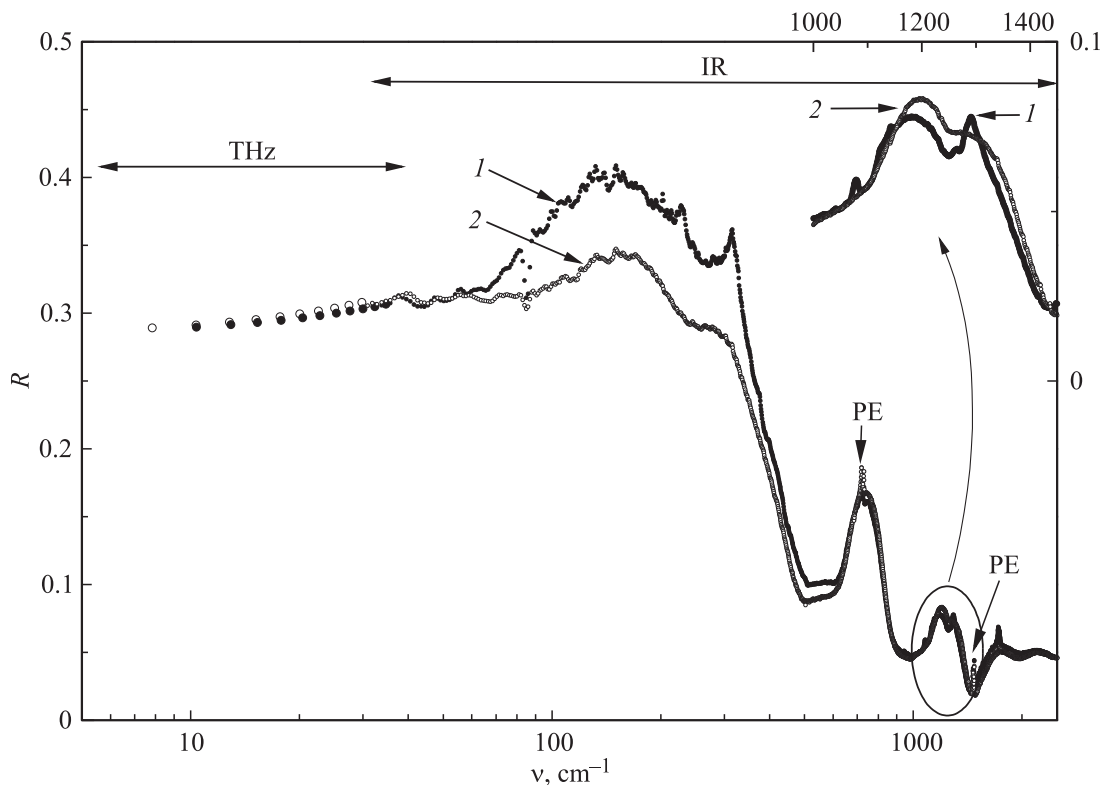


Рис. 3. Экспериментальные спектры отражения стекла PrBGeO_5 при $T = 50$ К — круги 1, и при $T = 295$ К — окружности 2. Крупно (вставка — овал) показан высокочастотный участок колебаний трехкоординационного бора. Стрелки PE указывают на погрешности измерений, вызванные поглощением в полиэтиленовых окнах криостата.

частот фоновых резонансов в этом кристалле приведены в работе [24].

При охлаждении в спектрах отражения как лантанового, так и празеодимового стекла проявляются два резонанса с частотами ~ 230 и ~ 315 cm^{-1} . Это исключает возможность формирования указанных пиков за счет электронной подсистемы, поскольку в La 4*f*-оболочка не заполнена. Второй резонанс коррелирует по частоте с фоновой модой кристалла LaBGeO_5 . Оба резонанса, зарегистрированные как в силикатном стекле, так и в германатном, имеют идентичные частоты. Поскольку в лантаноборосиликатном стекле колебания связей Si—O смещены в сторону высоких частот по сравнению с колебаниями Ge—O [10,25], наиболее вероятно связь этих резонансов с колебаниями в подсистеме бора. Спектры отражения использованных стекол в области бозонного пика демонстрируют тождественность температурного поведения.

На рис. 3 показаны спектры отражения стекла PrBGeO_5 при 300 и 50 К. Эти спектры получены объединением результатов обработки спектров пропускания в ТГц-области по формулам Френеля и экспериментальных данных по отражению в ИК-диапазоне.

Изменения, определенные уменьшением затухания при понижении температуры, зарегистрированы на двух участках спектра. На частотах выше 1000 cm^{-1} высокочастотная компонента дублета колебаний трехкоор-

динированного бора в треугольниках $[\text{BO}_3]$ приобрела выраженную резонансную форму. Это подробно показано на вставке рис. 3. Второй диапазон охватывает область дисперсии бозонного пика и низкочастотных колебательных полос.

Неожиданным фактом явилось отсутствие явной температурной зависимости коэффициента отражения в ТГц-области спектра. Это напрямую следует из спектров пропускания в ТГц-диапазоне, показанных на рис. 4. При нормальном падении излучения на плоскопараллельный образец реализуются условия для формирования многолучевой интерференции, наблюдаемой в спектрах пропускания. Амплитуда и период этой интерференции позволяют напрямую рассчитать комплексный показатель преломления $n^*(\nu) = n(\nu) + ik(\nu)$ образца, и с 5% точностью определить характер дисперсии его действительной и мнимой частей. В виду малости коэффициента экстинкции k , коэффициент отражения определяется действительной частью показателя преломления в соответствии с выражением

$$R(\nu) = \frac{(n(\nu) - 1)^2 + k^2(\nu)}{(n(\nu) + 1)^2 + k^2(\nu)}.$$

Прежде всего, отметим, что период интерференции при охлаждении образца меняется незначительно. В то же время изменения амплитуды указывают на значительное и немонотонное изменение поглощения.

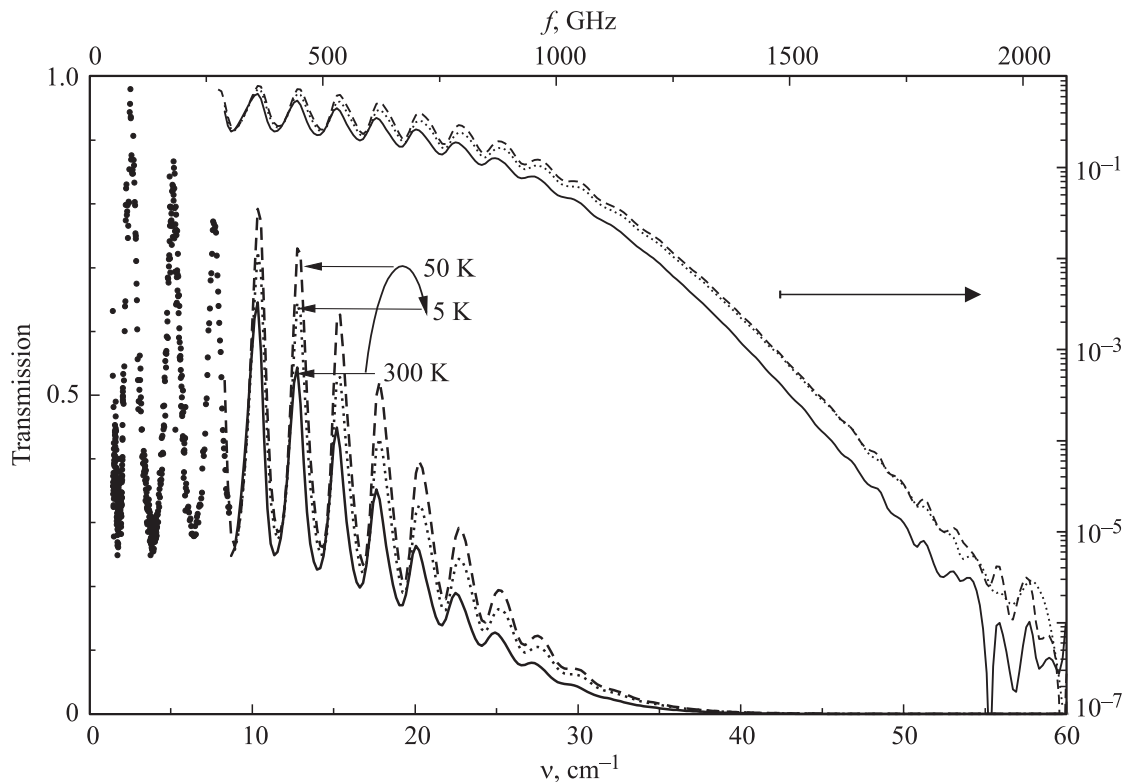


Рис. 4. Экспериментальные спектры пропускания стекла PrBGeO_5 , измеренные методами TDS- и субмиллиметровой ЛОВ-спектроскопии в интервале температур 5–300 К. Спектры справа показаны в логарифмическом масштабе.

На рис. 5 показана температурная зависимость мнимой части диэлектрической проницаемости $\varepsilon''(T)$ на частоте 15 cm^{-1} . Значения ε'' получены из спектров пропускания плоскопараллельного слоя и поэтому не зависят от ограничений экстраполяции спектров на низкие частоты, необходимых при использовании интегральных преобразований Крамерса–Кронига, и неоднозначности подбора параметров сильно размытых спектров при дис-

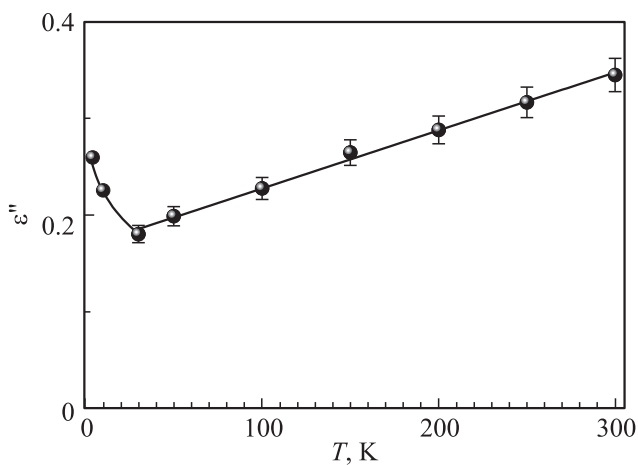


Рис. 5. Температурная эволюция мнимой части диэлектрической проницаемости $\varepsilon''(T)$ на частоте 15 cm^{-1} , рассчитанная по формулам Френеля из спектров пропускания.

персионном моделировании. При температуре $\sim 30 \text{ K}$ происходит резкий переход от снижения потерь к их росту при дальнейшем понижении температуры.

Рост диэлектрических потерь при низких температурах коррелирует с избыточной DOS в стекле при $T \sim 5\text{--}20 \text{ K}$ [26,27].

На рис. 6 показаны спектры $\varepsilon'(v)$ и $\varepsilon''(v)$, полученные методом Крамерса–Кронига с учетом экстраполяции в область более низких частот по экспериментальным данным ТГц-экспериментов. Исходя из общих принципов аддитивности диэлектрического вклада полярных колебаний, можно утверждать, что температурные преобразования в спектрах $\varepsilon'(v)$ и $\varepsilon''(v)$ в области $10\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$ не связаны с изменением диэлектрического вклада полярных колебаний на этих частотах. Причиной значительного роста $\varepsilon''(v)$ в этом диапазоне при понижении температуры может служить уменьшение коэффициента затухания. Кроме того, в формирование функции диэлектрического отклика в диапазоне $10\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$ существенный вклад может давать температурная зависимость параметров взаимодействия между низкочастотными структурными релаксациями и бозонным пиком [28,29].

При охлаждении образца форма полосы в области $100\text{--}300 \text{ cm}^{-1}$ стремится к резонансному типу. В целом же в спектре преобладает отклик релаксационного типа. Это следует из того, что спектр $\varepsilon'(v)$ остается

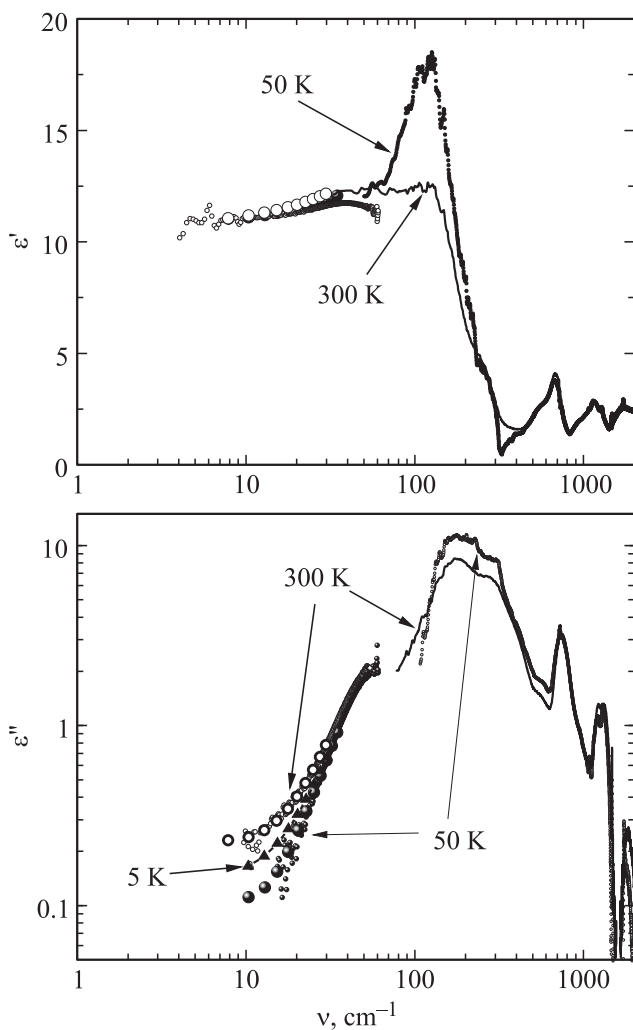


Рис. 6. Спектры действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости стекла PrBGeO_5 при температурах 300 и 50 К, полученные по методу Крамерса–Кронига в ИК-области и по формулам Френеля в ТГц-диапазоне. Для ТГц-участка спектра приведены данные ТГц-измерений при 5 К.

положительным во всем частотном диапазоне. Рост интенсивности в спектре $\epsilon''(\nu)$ не сопровождается изменением частоты и суммарного диэлектрического вклада ИК-активных колебаний и характеризует только увеличение добротности колебаний, формирующих данную полосу.

Температурная эволюция спектров $\epsilon''(\nu)$ также демонстрирует рост интенсивности полосы 100–300 cm^{-1} , при этом в ней отчетливо прослеживается многокомпонентная структура колебательного спектра.

Изменение $\epsilon''(\nu)$ при низких температурах на низкочастотном участке спектра определяется влиянием этой полосы в незначительной степени. На наш взгляд, оно может быть определено ослаблением воздействия процессов со стороны низких частот: структурной α -релаксации и быстрых процессов в СВЧ-области [28].

3. Заключение

Температурная зависимость функции диэлектрического отклика многокомпонентных стекол, стехиометрически эквивалентных кристаллу стиллвеллита, демонстрирует существенные изменения в частотной области бозонного пика. Сходство в температурном поведении спектрального отклика стиллвеллитоподобных стекол с различным атомарным составом указывает на универсальность данного явления. Температурная стабильность величины диэлектрического вклада на частотах субмиллиметрового диапазона исключает структурные трансформации с изменением эффективного заряда колебаний. Предполагается, что обнаруженные изменения определяются увеличением времени жизни дипольных возбуждений в области бозонного пика. Обнаружен рост диэлектрических потерь в ТГц-диапазоне при уменьшении температуры ниже 30 К.

Авторы выражают признательность профессору Алоису Лойдлу (Alois Loidl) за любезно предоставленную возможность провести температурные измерения спектров пропускания в ТГц-диапазоне на спектрометре TPS Spectra 3000.

Список литературы

- [1] V.L. Gurevich, D.A. Parshin, H.R. Schrober. *Phys. Rev. B* **67**, 094 203 (2003).
- [2] R.S. Krishnan. *Proc. Ind. Acad. Sci. A* **37**, 377 (1953).
- [3] P.W. Anderson, B.I. Halperin, C.M. Varma. *Phil. Mag.* **25**, 1, 1 (1972).
- [4] W.A. Phillips. *J. Low Temp. Phys.* **7**, 351 (1972).
- [5] R. Berman. *Phys. Rev.* **76** 315 (1949).
- [6] R. Zorn. *Physics* **4**, 44 (2011).
- [7] W. Schirmacher, G. Diezemann, C. Ganter. *Phys. Rev. Lett.* **81**, 1, 136 (1998).
- [8] F.L. Galeener, A.J. Leadbetter, M.W. Stringfellow. *Phys. Rev. B* **27**, 2, 1052 (1983).
- [9] E.P.J. Parrott, J.A. Zeitler, G. Simon, B. Hehlen, L.F. Gladden, S.N. Taraskin, S.R. Elliot. *Phys. Rev B* **82**, 140 203(R) (2010).
- [10] Г.А. Командин, В.Н. Сигаев, В.И. Торгашев, С.В. Логарев, О.Е. Породинков, И.Е. Спектор. *ФТТ* **54**, 11, 2058 (2012).
- [11] V.N. Sigaev, S.V. Lotarev, E.V. Orlova, S.Yu. Stefanovich, P. Pernice, A. Aronne, E. Fanelli, I. Gregora. *J. Non-Cryst. Solids* **353**, 1956 (2007).
- [12] Б.А. Струков, А. Онодера, Е.П. Рагула, С.Ю. Стефанович, И.В. Шнайдштейн, С.В. Архангельская. *ФТТ* **40**, 7, 1310 (1998).
- [13] Е.В. Милов, Б.А. Струков. *ФТТ* **43**, 3, 495 (2001).
- [14] J. Campany, J. Garsia Solé. *Appl. Phys. Lett.* **70**, 19, 2517 (1997).
- [15] V.N. Sigaev, S.Yu. Stefanovich, P.D. Sarkisov, E.V. Lopatina. *Mater. Sci. Eng. B* **32**, 1–2, 17 (1995).
- [16] В.Н. Сигаев, Е.В. Лопатина, П.Д. Саркисов. *Физика и химия стекла* **22**, 2, 153 (1996).
- [17] P. Gupta, H. Jain, D.B. Williams, O. Kanert, R. Kuechler. *J. Non Cryst. Solids* **349**, 291 (2004).

- [18] A. Stone, M. Sakakura, Y. Shimotsuma, G. Stone, P. Gupta, K. Miura, K. Hira, V. Dierolf, H. Jain. *Opt. Express* **17**, 25, 23 284 (2009).
- [19] С.Ю. Стефанович, В.Н. Сигаев. *Физика и химия стекла* **21**, 4, 345 (1995).
- [20] G.V. Kozlov, A.A. Volkov. *Topics Appl. Phys.* **74**, 51 (1998).
- [21] R.P. Lowndes, J.F. Parrish, C.H. Perry. *Phys. Rev.* **182**, 913 (1969).
- [22] G.A. Komandin, E.S. Zhukova, V.I. Torgashev, A.V. Boris, A.A. Boris, E.A. Motovilova, A.S. Prokhorov, L.S. Kadyrov, B.P. Gorshunov, M. Dressel. *J. Appl. Phys.* **114**, 024 102 (2013).
- [23] I. Hruby, S. Kamba, J. Petzelt, I. Gregora, Z. Zikmund, D. Ivannikov, G. Komandin, A. Volkov, B. Strukov. *Phys. Status Solidi B* **214**, 423 (1999).
- [24] M.V. Smirnov, A.V. Menschikova, I. Kratochvilova-Hruby, Z. Zikmund. *Phys. Status Solidi B* **241**, 5, 1017 (2004).
- [25] E.N. Smelyanskaya, P.D. Sarkisov, V.N. Sigaev, G.V. Kozlov, A.A. Volkov, V.V. Voitsekhovskii, G.A. Komandin. *Glass Phys. Chem.* **21**, 5, 317 (1995).
- [26] В.К. Малиновский, В.Н. Новиков, А.П. Соколов. *Физика и химия стекла* **15**, 3, 331 (1989).
- [27] В.К. Малиновский. *ФТТ* **41**, 5, 805 (1999).
- [28] P. Lunkenheimer, U. Schneider, R. Brand, A. Loidl. *Contemporary Phys.* **41**, 1, 15 (2000).
- [29] P. Lunkenheimer, A. Loidl. *Chem. Phys.* **284**, 205 (2002).