

УДК 535.375.54

КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА В КРИСТАЛЛАХ НИТРИТА НАТРИЯ

В. С. Горелик, А. Ю. Пятышев, А. С. Крылов

Исследованы спектры комбинационного рассеяния света сегнетоэлектрического кристалла нитрита натрия в области решёточных мод при понижении температуры от комнатной до 123 К. Впервые установлено присутствие комбинационного спутника, соответствующего мягкой решёточной моде – поперечного полярного колебания, ответственного за сегнетоэлектрический фазовый переход. Обнаружено, что интенсивность комбинационного рассеяния света на псевдоскалярной низкочастотной моде типа A_2 на порядок превышает интенсивность других решёточных колебаний.

Ключевые слова: нитрит натрия, комбинационное рассеяние, спектр, полярная мода, поляритон, сегнетоэлектрик, дисперсионные кривые.

Сегнетоэлектрические кристаллы ($BaTiO_3$, KH_2PO_4 , $(NH_4)_2BeF_4$ и др.) находят широкое применение в электрических и электрооптических приборах (конденсаторы, модуляторы, ячейки памяти [1, 2]). Большое значение имеет сегнетоэлектрическая керамика, используемая для создания электромеханических и механоэлектрических преобразователей в широком диапазоне частот.

Среди большого числа веществ этого класса нитрит натрия ($NaNO_2$) является одним из простейших по структуре сегнетоэлектрических кристаллов. При температуре 160 °С в кристаллах $NaNO_2$ происходит сегнетоэлектрический фазовый переход из нецентросимметричной структуры в центросимметричную [3]. При комнатной температуре нитрит натрия, находящийся в сегнетоэлектрической фазе, характеризуется пространственной группой симметрии C_{2v}^{20} ($Im2m$). Было установлено, что выше точки Кюри структура кристалла нитрита натрия соответствует пространственной группе симметрии D_{2h}^{25} ($Immm$). При температуре 26 °С параметры элементарной ячейки имеют

ФИАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 53; e-mail: gorelik@sci.lebedev.ru.

следующие значения: $a = 0.539$ нм, $b = 0.558$ нм и $c = 0.357$ нм [4–6]. При температуре 205 °С имеет место: $a = 0.533$ нм, $b = 0.568$ нм и $c = 0.369$ нм [4–6]. В [7, 8] сообщается о результатах экспериментальных исследований генерации второй оптической гармоники, локализованной в тонком приповерхностном слое фотонных кристаллов, легированных нитритом натрия. В [9] анализируется радиочастотное излучение, возникающее при фазовых переходах в нитрите натрия.

Теория [5, 6, 10] предсказывает, что возрастание статической диэлектрической проницаемости вблизи точки сегнетоэлектрического фазового перехода обусловлено присутствием в колебательном спектре так называемой мягкой моды – поперечного полярного колебания, полносимметричного в пироэлектрической фазе.

Исследования инфракрасных спектров кристалла NaNO_2 были проведены в ряде работ [11–16]. В этих исследованиях были зарегистрированы спектры отражения в области частот $40\text{--}600$ см^{-1} , в диапазоне температур от 293 до 503 К. В [12, 13] был проведен анализ спектров отражения с использованием модели классических осцилляторов и получена температурная зависимость параметров поперечных оптических (ТО) колебаний.

Аналізу спектров комбинационного рассеяния (КР) в кристаллах нитрита натрия посвящен ряд исследований [17–23]. В этих работах было изучено влияние нагревания (в диапазоне $300\text{--}500$ К) на спектр КР [17, 18]. В [19] изучены спектры комбинационного рассеяния монокристалла при температурах 77 и 294 К и проведено отнесение полученных спектральных полос к типу колебаний. Следует отметить, что до настоящего времени в спектрах КР нитрита натрия не было выявлено полярной мягкой моды, ответственной за сегнетоэлектрический фазовый переход.

В данной работе ставилась задача анализа полного спектра КР кристалла нитрита натрия при различных температурах и выявление в спектрах мягкой моды, предсказываемой теорией для сегнетоэлектрических кристаллов, а также исследования псевдоскалярной моды, проявляющейся в колебательном спектре нитрита натрия.

Принципиальная схема экспериментальной установки для возбуждения и регистрации спектров КР представлена на рис. 1. В качестве источника возбуждающего излучения используется аргоновый лазер (1) (Spectra Physics Stabilite 2017) с длиной волны излучения 514.5 нм и мощностью 15 мВт. После прохождения поворотного зеркала (2) лазерное излучение при помощи микрообъектива (3) фокусировалось на образце (5). Использовался 50-кратный микрообъектив ($f = 0.8$ мм) с численной апертурой 0.75 .

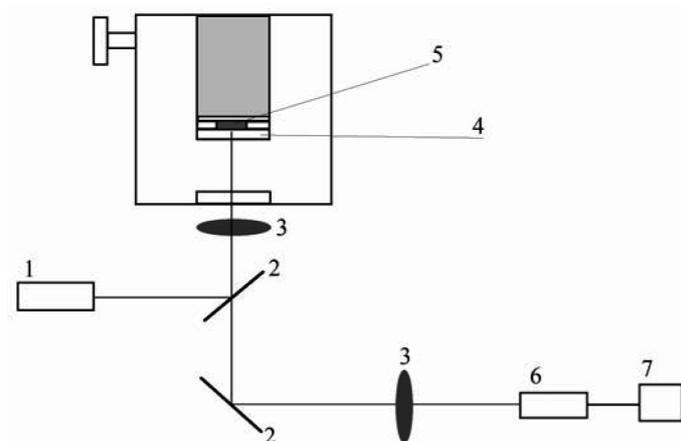


Рис. 1: Схема экспериментальной установки: 1 – лазер, 2 – зеркала, 3 – объектив, 4 – стеклянная подложка, 5 – исследуемое вещество, 6 – тройной монохроматор T64000, 7 – компьютер.

Исследуемый образец нитрита натрия в виде порошка был зажат между прозрачным стеклом (4) и сосудом с жидким азотом.

Рассеянное излучение регистрировалось с использованием зеркала (2) и объектива (3). Спектры КР были зарегистрированы с использованием тройного монохроматора Horiba Jobin Yvon T64000 (6). В качестве приемника излучения применялась CCD-матрица, сигнал с которой передавался в компьютер (7). Спектральное разрешение составляло 1 см^{-1} , использовались дифракционные решетки 1800 штрихов/мм, при этом ширина входной щели составляла 0.1 мм.

На рис. 2 представлен полный спектр (в области решёточных и внутримолекулярных мод) КР поликристаллов нитрита натрия, зарегистрированный при комнатной температуре в диапазоне частот от 0 до 1500 см^{-1} . Как видно, этот спектр состоит из участка, соответствующего решёточным колебаниям и участка, соответствующего внутримолекулярным колебаниям. На рис. 3 представлен участок спектра, соответствующий решёточным колебаниям. Стрелками показано положение соответствующих максимумов интенсивности; приведены также значения частот колебаний, соответствующие типы симметрии и отнесение по характеру колебания – трансляционного (trans) или либрационного (lib).

На рис. 4 представлен участок спектра КР решёточных колебаний нитрита натрия, зарегистрированного при температуре 123 К, в диапазоне частот от 0 до 300 см^{-1} . При понижении температуры кристалла комбинационные спутники в области решёточных

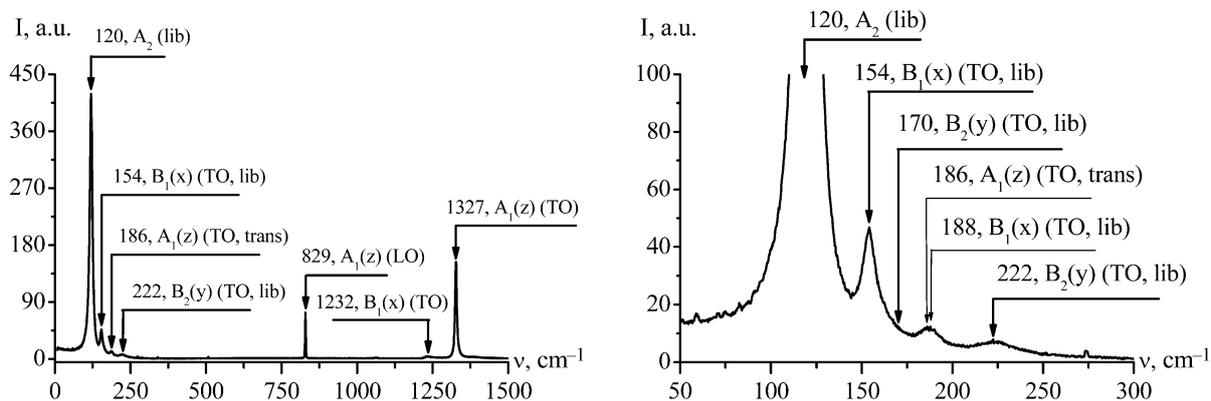


Рис. 2: Спектр КР нитрита натрия, зарегистрированный при комнатной температуре, в диапазоне частот от 0 до 1500 см^{-1} .

Рис. 3: Низкочастотный участок спектра КР нитрита натрия.

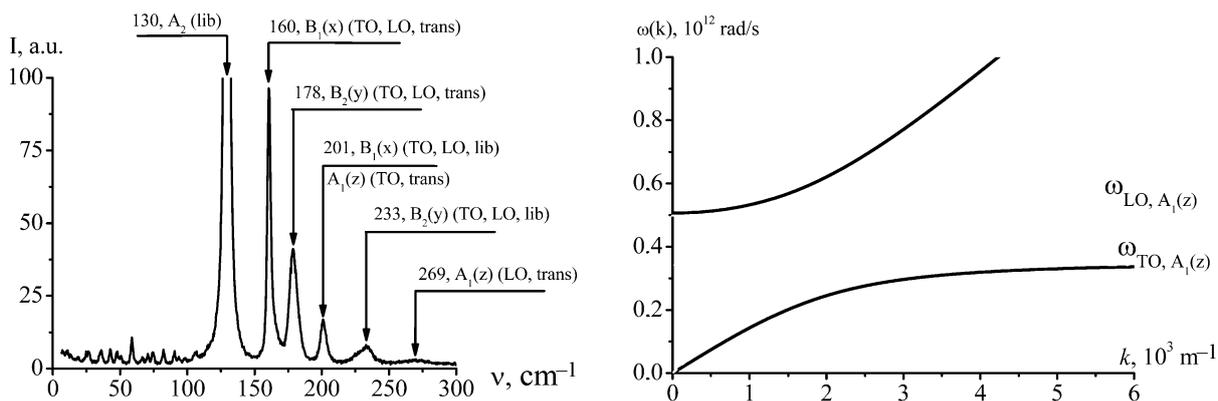


Рис. 4: Участок спектра комбинационного рассеяния нитрита натрия, зарегистрированный при температуре 123 K, в диапазоне от 0 до 300 см^{-1} .

Рис. 5: Поляритонные кривые для моды $A_1(z)$ при комнатной температуре.

мод становятся более узкими; кроме того, при этом обнаруживаются дополнительные полосы (см. рис. 2 и 3).

Как видно из рис. 4, при температуре 123 K в спектре КР присутствует низкочастотная мода с частотой 130 см^{-1} , интенсивность которой существенно превышает интенсивности других решёточных мод. Наблюдается также полоса с частотой максимума интенсивности 269 см^{-1} , отсутствующая при комнатной температуре.

Из теоретико-группового анализа кристалла нитрита натрия следует, что в спектре оптических колебаний присутствуют следующие типы колебаний [24]:

$$T_{\text{opt}} = [A_1(z) + B_1(x) + B_2(y)] + [A_2 + B_1(x) + B_2(y)] + [A_1(z) + A_1(z) + B_1(x)]. \quad (1)$$

Первая квадратная скобка соответствует трансляционным (trans) решёточным модам (поступательные осцилляции группы NO₂ относительно ионов натрия); вторая квадратная скобка – либрациям (lib) группы NO₂ относительно трёх осей; третья скобка соответствует внутримолекулярным (внутренним) колебаниям группы NO₂. При этом следует отметить, что полярные моды $A_1(z)$, $B_1(x)$ и $B_2(y)$ должны проявляться в спектрах КР в виде дублетов: как поперечные (TO), так и продольные (LO) компоненты.

Т а б л и ц а 1

Литературные данные по спектрам ИК отражения и КР света в нитрите натрия

	ИК				КР						Характер
	[11]		[12]		[17]		[18]		[22, 23]		
	TO	LO	TO	LO	TO	LO	TO	LO	TO	LO	
$A_1(z)$	194	269	187	–	–	–	–	–	–	–	Трансляционные
$B_1(x)$	157	163	151	–	153	–	154	165	158	–	
$B_2(y)$	149	193	146	–	–	–	150	201	–	–	
A_2	–		–		119		120		117		Либрационные
$B_1(x)$	188	250	181	–	177	–	184.5	236	191	–	
$B_2(y)$	223	261	232	–	220	–	228	254	223	–	
$A_1(z)$	826	829	825	–	825	–	828	829	830	–	Внутренние
$A_1(z)$	1323	1336	1321	–	1327	–	1326	1328	1323	–	
$B_1(x)$	1235	1368	1227	–	1280	–	1225	1356	1230	–	

В таблице 1 приведены литературные данные по типам симметрии и типам колебаний, полученным ранее на основе анализа спектров инфракрасного отражения (ИК) и комбинационного рассеяния света в кристаллах нитрита натрия.

В таблице 2 приведены значения частот максимумов в спектрах КР, наблюдаемых в нашей работе в поликристаллах NaNO₂ при комнатной температуре. В отличие от литературных данных (см. табл. 1) в спектрах КР нами обнаруживается (см. рис. 2 и

3) решёточная мода типа $A_1(z)$, с частотой 186 см^{-1} , соответствующая трансляционному полярному поперечному колебанию, ответственному за сегнетоэлектрический фазовый переход. Кроме того, при комнатной температуре обнаруживаются комбинационные спутники, значения частот которых хорошо согласуются с литературными данными.

Т а б л и ц а 2

Частоты колебаний и их отнесение по типам симметрии в спектре КР нитрита натрия, зарегистрированного при комнатной температуре

Частота, см^{-1}	Тип симметрии колебания	Тип фонона	Тип колебания	Характер
186	$A_1(z)$	ТО	Трансляционное	Решёточные
154	$B_1(x)$	ТО		
170	$B_2(y)$	ТО		
120	A_2		Либрационное	
188	$B_1(x)$	ТО		
222	$B_2(y)$	ТО		
829	$A_1(z)$	ЛО	Симметричное деформационное колебание	Внутренние
1327	$A_1(z)$	ТО	Симметричное валентное колебание	
1232	$B_1(x)$	ТО	Несимметричное валентное колебание	

Т а б л и ц а 3

Частоты колебаний и их отнесение по типам симметрии в спектре КР нитрита натрия, зарегистрированного при температуре $T = 123 \text{ К}$

Частота, см^{-1}	Тип симметрии колебания	Тип фонона	Тип колебания
130	A_2		Либрационное
160	$B_1(x)$	ТО, ЛО	Трансляционное
178	$B_2(y)$	ТО, ЛО	
201	$B_1(x)$	ТО, ЛО	Либрационное
233	$B_2(y)$	ТО, ЛО	
269	$A_1(z)$	ЛО	Трансляционное

В таблице 3 приведены измеренные значения частот максимумов в низкочастотном спектре КР нитрита натрия при $T = 123$ К.

Как видно из сравнения рис. 2–4, а также табл. 2 и 3, при понижении температуры от комнатной до 123 К наблюдаются сдвиги частот линий КР в область более высоких значений. На рис. 4 присутствует полоса, соответствующая продольной моде $A_1(z)(LO)$, соответствующая осцилляциям натрия относительно группы NO_2 , приводящая к изменению дипольного момента примитивной ячейки. Частота поперечного колебания этого типа оказывается близкой к частоте 201 см^{-1} $B_1(x)(TO)$ -моды (см. рис. 4). Это согласуется с результатами исследований [11, 12] спектров инфракрасного отражения, согласно которым получены значения: $\nu(A_1, TO) = 194 \text{ см}^{-1}$; $\nu(A_1, LO) = 269 \text{ см}^{-1}$. Отметим, что в данном случае мягкая мода, соответствующая $A_1(z)(TO)$ -типу, оказывается передемпфированной далеко от точки сегнетоэлектрического фазового перехода. Это обусловлено процессами переориентации группы NO_2 вокруг оси x , соответствующими сбиванию фазы моды типа $A_1(z)(TO)$. В результате при повышении температуры эта мода превращается в релаксатор и приобретает вид широкополосного центрального пика, характерного для релаксационных процессов. В табл. 4 приведены полученные значения характеристик мягкой моды нитрита натрия вдали от точки сегнетоэлектрического перехода и соответствующие значения высокочастотной и статической диэлектрических проницаемостей.

Т а б л и ц а 4

Параметры поляритонов для моды A_1 при комнатной температуре

Мода	$\nu(TO, A_1(z)), \text{ см}^{-1}$	$\nu(LO, A_1(z)), \text{ см}^{-1}$	$\epsilon_{\infty z}$ [11]	ϵ_{0z} [12]
$A_1(z)$	186	269	1.9	3.51

В соответствии с известным соотношением Лиддана–Сакса–Теллера [25] для мягкой моды $A_1(z)$, ответственной за сегнетоэлектрический фазовый переход, должно иметь место (без учёта вклада внутренних колебаний):

$$\frac{\epsilon_{0z}}{\epsilon_{\infty z}} = \frac{\omega_{(LO, A_1(z))}^2}{\omega_{(TO, A_1(z))}^2}. \quad (2)$$

Подставляя в (2) значения из табл. 4, приходим к выводу о том, что соотношение Лиддана–Сакса–Теллера удовлетворительно согласуется с выполненными экспериментами по спектрам КР и литературными данными по ИК-спектроскопии.

На основе полученных характеристик мягкой моды можно построить закон дисперсии для соответствующих поляритонных кривых, задаваемых известным соотношением:

$$\omega^2 = \frac{c_0^2 k^2}{\varepsilon_z(\omega)}. \quad (3)$$

Здесь c_0 – скорость света в вакууме, а $\varepsilon_z(\omega)$ – соответствующая диэлектрическая проницаемость:

$$\varepsilon_z(\omega) = \varepsilon_{\infty z} \cdot \frac{\omega_{LO,A_1(z)}^2 - \omega^2}{\omega_{TO,A_1(z)}^2 - \omega^2}. \quad (4)$$

Подставляя (4) в (3), получаем уравнение для дисперсионных кривых поляритонов:

$$\omega^4 - \omega^2 \cdot \frac{\omega_{LO,A_1(z)}^2 \varepsilon_{\infty z} + c_0^2 k^2}{\varepsilon_{\infty z}} + \frac{\omega_{TO,A_1(z)}^2 c_0^2 k^2}{\varepsilon_{\infty z}} = 0. \quad (5)$$

В результате получаем решение для двух поляритонных ветвей:

$$\omega_{\pm}^2(k) = \frac{\omega_{LO,A_1(z)}^2 + c_0^2 k^2}{2} \left(1 \pm \sqrt{1 - \frac{4\omega_{TO,A_1(z)}^2 c_0^2 k^2}{(\omega_{LO,A_1(z)}^2 + c_0^2 k^2)^2}} \right). \quad (6)$$

Здесь $c^2 = \frac{c_0^2}{\varepsilon_{\infty z}}$, $\omega_{LO,A_1(z)} = 2\pi c_0 v(LO, A_1(z))$, $\omega_{TO,A_1(z)} = 2\pi c_0 v(TO, A_1(z))$. Параметры $v(TO, A_1(z))$, $v(LO, A_1(z))$ и $\varepsilon_{\infty z}$ приведены в табл. 4. На рис. 5 представлены результаты расчёта вида поляритонных кривых для полярной моды $A_1(z)$ в нитрите натрия. На этом рисунке приведены значения $\omega_{TO,A_1(z)}$, $\omega_{LO,A_1(z)}$ и закон дисперсии $\omega = \frac{c_0 k}{\sqrt{\varepsilon_{\infty z}}}$ (пунктиром).

В соответствии с таблицей характеров неприводимой группы C_{2V} [26] либрационные решёточные колебания типа A_2 являются псевдоскалярными. В соответствии с теоретическими представлениями, развитыми в работах [27–34], наряду с электромагнитными волнами в вакууме существуют псевдоскалярные волны, соответствующие частицам, называемые аксионами. Резонансное взаимодействие аксионов с псевдоскалярными фонами в диэлектрической среде приводит к формированию гибридных квазичастиц – аксионов [35], аналогичных поляритонам. В [35] был получен закон дисперсии для аксионов в виде:

$$\omega_{\pm}^2(k) = \frac{(\omega_{f ps}^2 + \omega_a^2 + c_0^2 k^2)}{2} \cdot \left(1 \pm \sqrt{1 - \frac{4 \cdot (\omega_{0 ps}^2 \cdot \omega_a^2 + \omega_{0 ps}^2 c_0^2 k^2)}{(\omega_{f ps}^2 + \omega_a^2 + c_0^2 k^2)^2}} \right). \quad (7)$$

Здесь $\omega_a = 2\pi c_0 v_a$, $\omega_{0 ps} = 2\pi c_0 v_{0 ps}$ и $\omega_{f ps} = 2\pi c_0 v_{f ps}$ – частоты аксионов в вакууме, фононов и гибридной моды. Примем следующие значения: $v_{f ps} = 125 \text{ см}^{-1}$, $v_{0 ps} =$

120 см^{-1} (см. табл. 2), $v_a = 1 \text{ см}^{-1}$ [36, 37]. На рис. 6 изобразим вычисленные по (7) дисперсионные кривые аксионов в нитрите натрия. На этом рисунке пунктирными линиями отобразим значения $\omega_{f ps}$, $\omega_{0 ps}$ и закон дисперсии фотонов в вакууме.

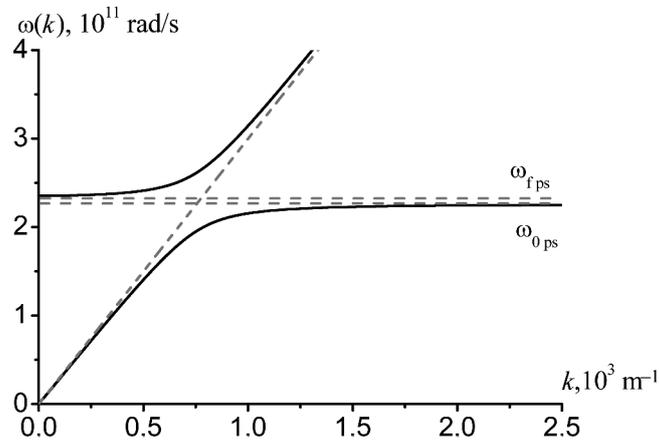


Рис. 6: Дисперсионные кривые аксионных ветвей в нитрите натрия.

Из рис. 6 видно, что в области кроссовера аксионной ветви с дисперсионной ветвью псевдоскалярной моды нитрита натрия реализуется “антипересечение” ветвей, свидетельствующее о гибридизации аксионов с фононами в этой области частот.

Таким образом, нами впервые установлено присутствие в спектре КР поперечной полярной моды $A_1(z)$ -типа (мягкой моды), ответственной за сегнетоэлектрический фазовый переход в кристалле нитрита натрия. Её удалось обнаружить лишь вдали от точки сегнетоэлектрического фазового перехода. Построены поляритонные кривые для мягкой моды $A_1(z)$ при комнатной температуре. При повышении температуры такая мода становится передемпфированной и может проявляться лишь в виде центрального пика. Зарегистрирован и исследован полный спектр комбинационного рассеяния в поликристаллах нитрита натрия. Проведено отнесение комбинационных спутников и колебаний, предсказанных теоретико-групповым анализом. Обнаружено что интенсивность низкочастотной псевдоскалярной моды A_2 почти в десять раз превышает интенсивность других решёточных колебаний. Обсуждается возможность гибридизации псевдоскалярных фононов с аксионами. Построены дисперсионные кривые, соответствующие гибридизации аксионов и псевдоскалярных фононов. Установленные закономерности для полярных мод и псевдоскалярной моды в нецентросимметричном нитрите натрия могут быть использованы для реализации параметрических процессов с генерацией излучения в терагерцовой области спектра.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты 12-02-00491, 13-02-00449, 13-02-90420, 14-02-00190).

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] P. Ravindran, A. Delin, B. Johansson, et al., *Phys. Rev. B* **59**, 1776 (1999).
- [2] J. Köhler, D. Schmid, *Journal of Physics: Condensed Matter* **8**, 115 (1996).
- [3] B. Strijk, C. H. Mac Gillavry, *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas* **62**, 705 (1943).
- [4] R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures – Volume 2: Inorganic Compounds RX_n , R_nMX_2 , R_nMX_3* (Interscience Publishers, New York, 1964).
- [5] F. Jona and G. Shirane, *Ferroelectric Crystals* (Pergamon Press, Oxford-London-New York-Paris, 1962).
- [6] Г. А. Смоленский, В. А. Боков, В. А. Исупов и др., *Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики* (Наука, Ленинград, 1971).
- [7] Ю. П. Войнов, В. С. Горелик, К. И. Зайцев и др., *Физика твердого тела* **57**, 443 (2015).
- [8] K. I. Zaytsev and S. O. Yurchenko, *Appl. Phys. Lett.* **105**, 051902 (2014).
- [9] П. Ф. Зильберман, П. А. Савинцев, *Письма в ЖТФ* **14**, 145 (1988).
- [10] В. Л. Гинзбург, *УФН* **38**, 490 (1949).
- [11] J. D. Axe, *Phys. Rev.* **167**, 573 (1968).
- [12] M. K. Barnoski and J. M. Ballantyne, *Phys. Rev.* **174**, 946 (1968).
- [13] K. Suzuki, S. Sawada, F. Sugawara, and T. Nakamura, *Journal of the Physical Society of Japan* **26**, 1199 (1969).
- [14] H. Vogt and H. Happ, *Physica Status Solidi* **16**, 711 (1966).
- [15] F. Brehat and B. Wyncke, *Journal of Physics C: Solid State Physics* **18**, 1705 (1985).
- [16] B. Wyncke, F. Brehat, M. El Sherif and G. V. Kozlov, *Physica Status Solidi (b)* **125**, 493 (1984).
- [17] E. V. Chisler and M. S. Shur, *Physica Status Solidi (b)* **17**, 163 (1966).
- [18] C. M. Hartwig, E. Wiener-Avneer, and S. P. S. Porto, *Phys. Rev. B* **5**, 79 (1972).
- [19] C. K. Asawa and M. K. Barnoski, *Phys. Rev. B* **2**, 205 (1972).
- [20] C. W. von der Lieth and H. H. Eysel, *Journal of Raman Spectroscopy* **13**, 120 (1982).

- [21] H. H. Eysel, C. W. von der Lieth, G. Bertsch and M. H. Brooker, *Molecular Physics* **44**, 395 (1981).
- [22] M. Tsuboi, M. Terada, T. Kajiura, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **41**, 2545 (1968).
- [23] M. Tsuboi, M. Terada, T. Kajiura, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **42**, 1871 (1969).
- [24] Г. Я. Любарский, *Теория групп и её применение в физике* (Гос. изд. физ.-мат. литературы, Москва, 1958).
- [25] R. H. Lyddane, R. G. Sachs and E. Teller, *Phys. Rev.* **59**, 673 (1941).
- [26] Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Теоретическая физика. В 10 томах. Том III Квантовая механика (нерелятивистская теория). 4-е издание, исправленное* (Наука, Москва, 1989).
- [27] Л. В. Окунь, *ЖЭТФ* **83**(3), 892 (1982).
- [28] K. van Bibber, N. R. Dagdeviren, S. E. Koonin, et al., *Phys. Rev. Lett.* **59**, 759 (1987).
- [29] L. D. Duffy, P. Sikivie, D. B. Tanner, et al., *Phys. Rev. D* **74**, 012006 (2006).
- [30] P. Sikivie, D. B. Tanner and K. van Bibber, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 172002 (2007).
- [31] A. Afanasev, O. K. Baker, K. B. Beard, et al., *Phys. Rev. Lett.* **101**, 120401 (2008).
- [32] S. Hoffmann, *Phys. Lett. B* **193**, 117 (1987).
- [33] R. Cameron, G. Cantatore, A.C. Melissinos, et al., *Phys. Rev. D* **47**, 3707 (1993).
- [34] G. Ruoso, R. Cameron, G. Cantatore, et al., *Zeitschrift für Physik C: Particles and Fields* **56**, 505 (1991).
- [35] В. С. Горелик, *Краткие сообщения по физике ФИАН* **42**(2), 40 (2015).
- [36] C. Beck, *Phys. Rev. Lett.* **111**, 231801 (2013).
- [37] C. Hoffmann, F. Lefloch and M. Sanquer, *Phys. Rev. B* **70**, 180503 (2004).

Поступила в редакцию 8 апреля 2015 г.