

УДК 535.361

## КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА НА ПОПЕРЕЧНЫХ И ПРОДОЛЬНЫХ КОЛЕБАНИЯХ $A_1$ -ТИПА В НИОБАТЕ ЛИТИЯ

В. С. Горелик, А. Л. Карузский, А. В. Пересторонин, П. П. Свербиль

*Исследованы спектры комбинационного рассеяния в кристаллах ниобата лития на поперечных и продольных колебаниях  $A_1$ -типа при температуре жидкого гелия. Обнаружено существенное (в 2 – 3 раза) уменьшение ширины линий КР на  $A_1T$ -фонах. Полученные результаты указывают на перспективность когерентного возбуждения поляритонных мод с целью получения перестраиваемого по частоте излучения субмиллиметрового диапазона.*

Сегнетоэлектрические кристаллы характеризуются высокими значениями упруго-оптических и нелинейно-оптических коэффициентов и высокими добротностями колебательных мод при низких температурах. Поэтому они представляют интерес с точки зрения создания эффективных генераторов поляритонных мод при лазерной накачке, обеспечивающих получение перестраиваемого по частоте излучения субмиллиметрового диапазона электромагнитных волн, труднодостижимого с помощью традиционных генераторов. Для оптимизации режимов работы такого рода генераторов необходимы детальные сведения о параметрах колебаний кристаллической решетки и поляритонного спектра сегнетоэлектрика при различных поляризационных геометриях и температурах. Ниобат лития является оптимальным объектом подобных исследований вследствие высокой температуры сегнетоэлектрического перехода и ослабления эффектов ангармонизма при комнатной и более низких температурах. Комбинационное рассеяние (КР) в ниобате лития изучалось ранее в ряде работ [1 – 3]. Однако до сих пор остается неполной информация о продольных модах  $A_1$ -типа и эффектах сильного ангармонизма (бифонах). В связи с этим в данной работе была поставлена задача изучения характеристик

поперечных и продольных мод  $A_1T$  и  $A_1L$ -типов и эффектов сильного ангармонизма в кристалле ниобата лития при комнатной температуре и температуре кипения жидкого гелия (4.2 K).

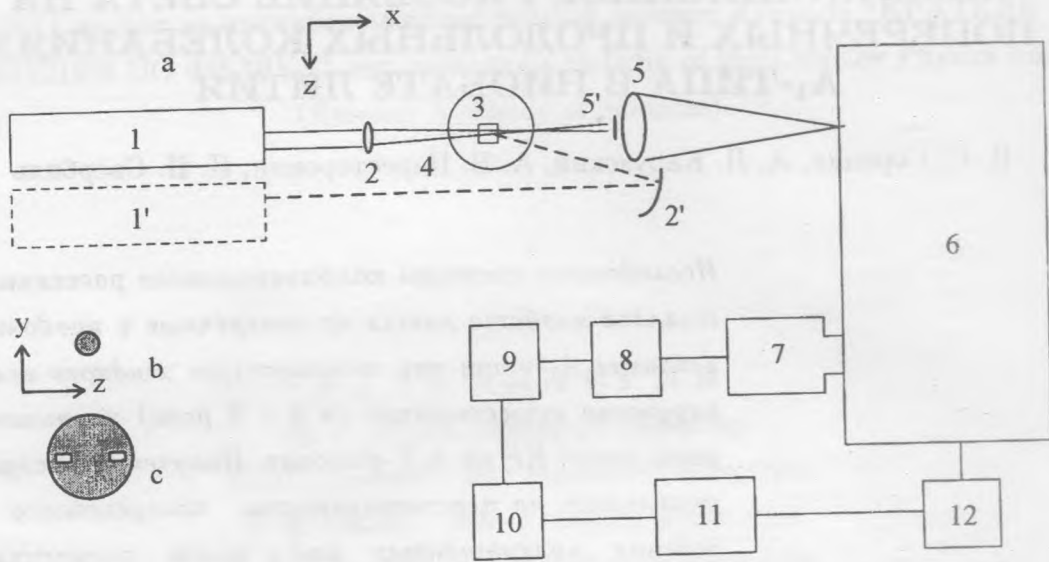


Рис. 1. Блок-схема экспериментальной установки для исследования низкотемпературных спектров комбинационного рассеяния (а): 1, 1' – лазер, 2 – объектив, 2' – вогнутое зеркало, 3 – образец, 4 – криостат, 5 – конденсор, 5' – экран (см. b, c), 6 – монохроматор, 7 – ФЭУ, 8 – усилитель-формирователь, 9 – дискриминатор, 10 – счетчик импульсов, 11 – компьютер, 12 – блок управления монохроматором. (b) – вид экрана для геометрии  $X(ZZ)X$ , (c) – вид экрана для геометрии  $X(ZZ)X + \Delta Z$ .

Для исследования низкотемпературных спектров КР применялась экспериментальная установка [4], блок-схема которой представлена на рис. 1. Излучение лазера (1) фокусировалось объективом (2) или сферическим зеркалом (2') на образец (3), помещенный в криостат (4). Рассеянный свет от образца фокусировался конденсором (5) на входной щели монохроматора (6). Излучение регистрировалось электронным фотоумножителем ФЭУ-79 (7), работающим в режиме счета фотонов. Его одноэлектронные импульсы подавались на усилитель-формирователь (8), затем на дискриминатор (9) и на счетчик импульсов (10) и, наконец, в память компьютера (11), который управлял, в свою очередь, монохроматором (6) посредством блока управления (12).

Исследуемый монокристалл ниобата лития размером  $10 \times 10 \times 5$  мм<sup>3</sup> вставлялся в оправку из медной фольги, которая привинчивалась к концу держателя для

образцов и опускалась в оптический гелиевый криостат [4] непосредственно в жидкий кипящий гелий ( $T = 4.2 \text{ K}$ ).

Спектры КР возбуждались гелий-неоновым лазером мощностью около  $5 \text{ мВт}$  для двух геометрий рассеяния – ”вперед” и ”назад” (см. рис. 1). В обоих случаях до и после образца по ходу луча ставились поляризаторы, выделявшие излучение, линейно-поляризованное вдоль сегнетоэлектрической оси кристалла, совмещенной с пространственной осью  $Z$ . Такая поляризация соответствует возбуждению  $A_1$ -колебаний в ниобате лития, электрическое поле которых поляризовано вдоль сегнетоэлектрической оси [2]. При этом излучение распространялось перпендикулярно сегнетоэлектрической оси  $Z$  кристалла, расположенной в горизонтальной плоскости.

В геометрии рассеяния ”вперед” излучение лазера (1) направлялось линзой (2) с фокусным расстоянием  $200 \text{ мм}$  на образец (3), расположенный от нее в  $140 \text{ мм}$  (при более острой фокусировке при комнатной температуре постепенно возникало оптически индуцированное помутнение), причем прямой пучок нерассеянного лазерного излучения, прошедшего сквозь кристалл, перекрывался экраном (5'). Вид экрана показан на рис. 1 слева внизу (b) для геометрии рассеяния вперед  $X(ZZ)X$  и (c) для геометрии рассеяния вперед  $X(ZZ)X + \Delta Z$  с преимущественным выделением лучей, рассеянных в горизонтальной плоскости с небольшим отклонением от оси  $X$  в направлении оси  $Z$ . В такой  $X(ZZ)X + \Delta Z$  геометрии преимущественно регистрировался сигнал рассеяния на фонах с волновым вектором, направленным вдоль оси  $Z$  (продольные  $A_1$ -колебания). Рассеянное кристаллом излучение в угловом растворе  $\pm 10^\circ$  (вне кристалла) собиралось конденсором (5), при этом для геометрии ”вперед” анализировалось интегральное по угловому раствору рассеяние света на поляритонах. В геометрии ”назад” луч лазера (в положении 1') направлялся сферическим зеркалом (2') на образец под углом  $160^\circ$  к направлению на спектрометр. Рассеянное излучение также собиралось в угловом растворе  $\pm 10^\circ$  (вне кристалла), при этом экран отсутствовал.

Кристалл ниобата лития является отрицательным одноосным ( $n_e = 2.2082$  и  $n_o = 2.2967$  для  $\lambda = 0.6 \text{ мкм}$ ) кристаллом, структура которого при обычных условиях характеризуется отсутствием центра инверсии. При температуре выше  $1490 \text{ K}$  этот кристалл испытывает фазовый переход из сегнетоэлектрической в centrosymmetric фазу. В низкотемпературной сегнетоэлектрической фазе кристалл  $\text{LiNbO}_3$  имеет простую ромбоэдрическую решетку с параметрами  $a = 5.4920 \text{ \AA}$  и  $\alpha = 55^\circ 53'$ . В элементарной ячейке содержатся две формульные единицы. Такая структура приводит к тому, что для низкотемпературной фазы кристалла активными в КР оказываются четыре  $A_1$  и девять

$E$ -колебаний [2].

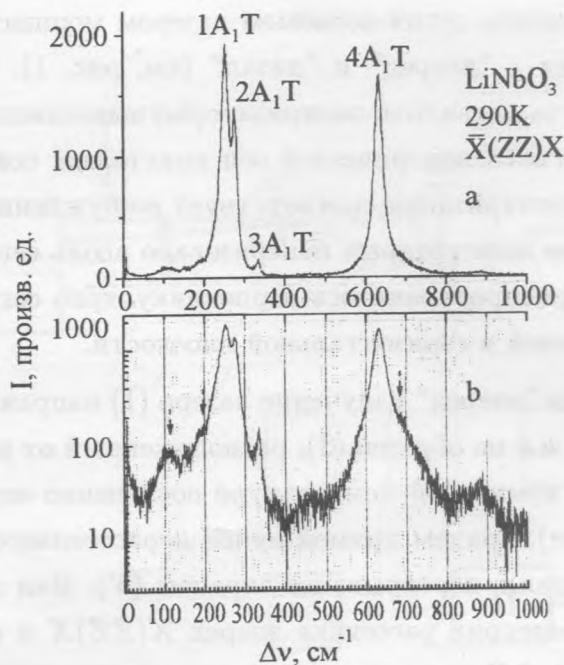


Рис. 2. Спектры КР в ниобате лития в геометрии "назад"  $\bar{X}(ZZ)X$  при  $T = 300$  К в линейном (а) и логарифмическом (б) масштабе.

Вид полученных спектров КР кристалла ниобата лития в геометрии "назад"  $\bar{X}(ZZ)X$  при  $T = 300$  К показан на рис. 2 в линейном (а) и логарифмическом (б) масштабе. В соответствии с видом тензора КР [2] в этом случае проявляются только колебания  $A_1T$ -типа (поперечные оптические фононы). В спектрах, приведенных на рис. 2, в согласии с теоретико-групповым анализом обнаруживаются фундаментальные колебания  $1A_1T$ ,  $2A_1T$ ,  $3A_1T$  и  $4A_1T$ , частоты которых при комнатной температуре соответственно равны  $254$ ,  $276$ ,  $333$  и  $633$   $\text{см}^{-1}$ . Кроме четырех  $A_1T$  колебаний на обсуждаемых спектрах присутствует (особенно хорошо заметный в логарифмическом масштабе – рис. 2b) ряд дополнительных слабых максимумов и полос. Широкие пики в области  $450$   $\text{см}^{-1}$  и  $880$   $\text{см}^{-1}$  (область частот продольных  $1A_1L$  и  $4A_1L$ -фононов) и слабые пики в области  $150$   $\text{см}^{-1}$  и  $370$   $\text{см}^{-1}$  (область частот  $1ET$  и  $5ET$ -фононов) можно объяснить небольшим нарушением поляризационной геометрии. Видны также дополнительные широкие полосы в области  $100$ ,  $200$  и  $700$   $\text{см}^{-1}$  (показаны штриховыми стрелками). Выполнение условий Ферми-резонанса вблизи частот фундаментальных

колебаний  $1A_1T$  и  $4A_1T$  приводит к тому, что здесь проявляются связанные состояния фононов, соответствующие бифононам [2, 3].

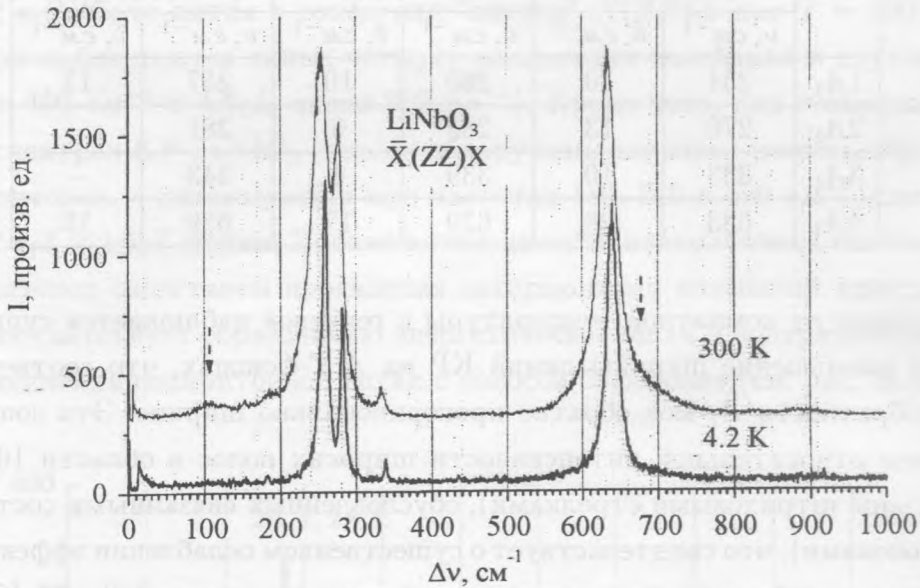


Рис. 3. Спектры КР в ниобате лития в геометрии "назад"  $\bar{X}(ZZ)X$  при  $T = 300\text{ K}$  и  $T = 4.2\text{ K}$ . Нулевой уровень для спектра  $T = 300\text{ K}$  смещен для наглядности.

На рис. 3 представлено сравнение спектров КР в ниобате лития в геометрии "назад"  $\bar{X}(ZZ)X$  при  $T = 300\text{ K}$  и  $T = 4.2\text{ K}$ . Анализ спектров рассеяния "назад" позволяет установить характер изменения ширины линий КР на  $A_1T$  поперечных фононах при переходе от комнатной температуры к  $T = 4.2\text{ K}$ . На основе такого анализа получена информация о частотах и временах жизни поперечных оптических фононов для всех четырех  $A_1T$  типов колебаний, активных в спектре КР. В таблице 1 приведены наблюдаемые частоты и ширины линий  $A_1T$  типов колебаний (спектральная ширина аппаратной функции составляла около  $2\text{ cm}^{-1}$ ) при температурах 300 и 4.2 K, а также при  $T = 80\text{ K}$  (по данным работы [2]). Полученные результаты находятся в хорошем соответствии с результатами работ [1, 2].

Т а б л и ц а 1

Частоты и ширины  $A_1T$ -фононов в  $LiNbO_3$ 

	$T = 300 K$		$T = 4.2 K$		$T = 80 K$ ([2])	
	$\nu, \text{см}^{-1}$	$\delta, \text{см}^{-1}$	$\nu, \text{см}^{-1}$	$\delta, \text{см}^{-1}$	$\nu, \text{см}^{-1}$	$\delta, \text{см}^{-1}$
$1A_1$	254	30	260	10	257	13
$2A_1$	276	13	282	6	281	
$3A_1$	333	10	339	4	343	–
$4A_1$	633	28	639	17	639	15

При переходе от комнатной температуры к гелиевой наблюдается существенное (в 2 – 3 раза) уменьшение ширины линий КР на  $A_1T$ -фононах, что соответствует увеличению добротности  $A_1$  мод обратно пропорционально ширине. Это сопровождается уменьшением относительной интенсивности широких полос в области 100, 200 и 700  $\text{см}^{-1}$  (показаны штриховыми стрелками), обусловленных связанными состояниями фононов (бифононами), что свидетельствует о существенном ослаблении эффектов сильного ангармонизма в ниобате лития при понижении температуры от 300 – 77 K (см. данные работы [2] для  $T = 80 K$ ) до температуры жидкого гелия 4.2 K.

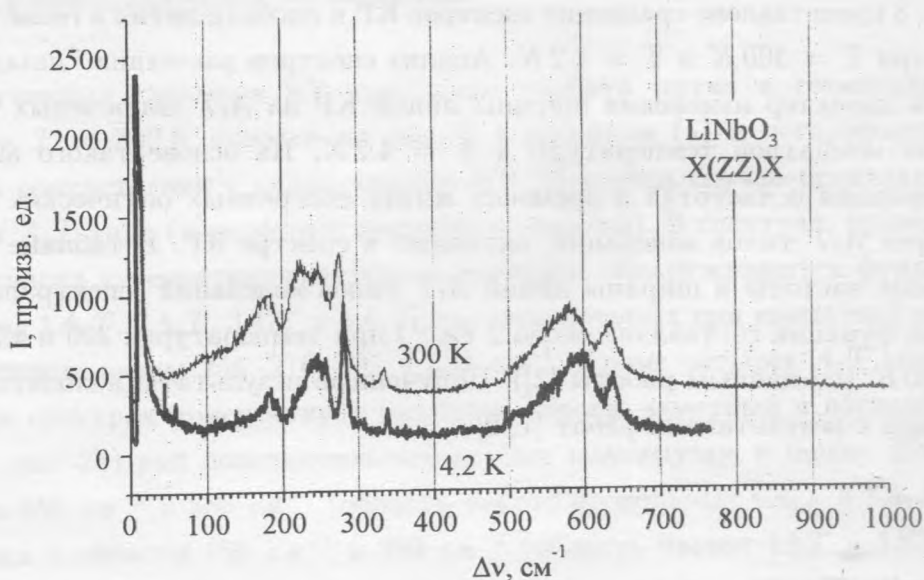


Рис. 4. Спектры КР в ниобате лития в геометрии "вперед"  $X(ZZ)X$  при  $T = 300 K$  и при  $T = 4.2 K$ . Нулевой уровень для спектра при  $T = 300 K$  смещен для наглядности.

При рассеянии "вперед" в геометрии  $X(ZZ)X$  разрешены правилами отбора  $A_1T$  и  $A_1L$  (продольные) оптические фононы, однако рассеяние на  $A_1T$ -модах в  $LiNbO_3$  намного интенсивнее, чем рассеяние, обусловленное  $A_1L$ -модами [1]. На рис. 4 представлены спектры КР в ниобате лития в геометрии "вперед"  $X(ZZ)X$  при  $T = 300 K$  и  $4.2 K$ . В этом случае наблюдаются линии четырех поперечных колебаний и двух продольных ( $1A_1L$ , около  $450 \text{ см}^{-1}$  и  $4A_1L$ , около  $880 \text{ см}^{-1}$ ). Кроме того, для геометрии "вперед"  $X(ZZ)X$  в спектрах КР  $LiNbO_3$  (рис. 4) обнаружены широкие полосы, обусловленные КР на поляритонах, с максимумами при частотах  $180, 240$  и  $590 \text{ см}^{-1}$ , соответствующих  $1A_1T, 2A_1T$  и  $4A_1T$  модам. Провал интенсивности поляритонной полосы в области  $200 \text{ см}^{-1}$  является следствием проявления ангармонизма колебаний кристаллической решетки и соответствует образованию энергетической щели в поляритонном спектре в области пересечения поляритонной ветви с полосой бифононов (см. рис. 2) [2, 3].

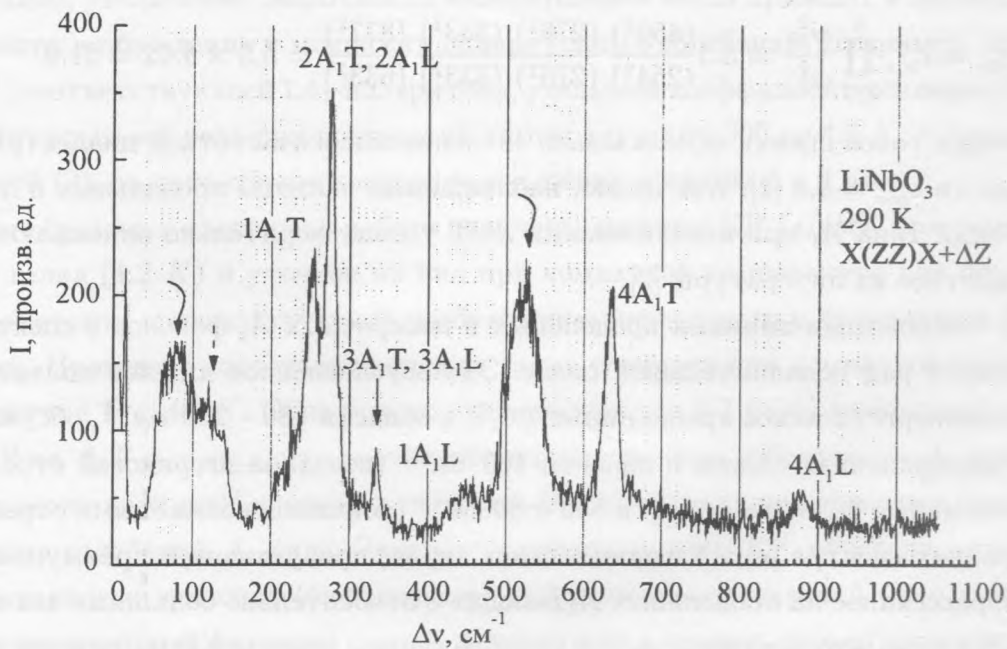


Рис. 5. Спектры КР в ниобате лития в геометрии  $X(ZZ)X + \Delta Z$  при  $T = 300 K$ .

Для уточнения положения  $A_1L$ -колебаний были проведены дополнительные измерения в слегка видоизмененной геометрии "вперед" с использованием специально вырезанного экрана с двумя отверстиями перед конденсором (рис. 1, вид "с"), пропускающего в основном излучение, рассеянное в горизонтальной плоскости  $XZ$  под углами  $+8^\circ \dots +10^\circ$ , и  $-8^\circ \dots -10^\circ$ . Такой экран должен пропускать преимущественно излучение, рассеянное

на  $A_1L$ -модах, и подавлять излучение, рассеянное на  $A_1T$ -модах. На рис. 5 приведены спектры КР в  $LiNbO_3$  при  $T = 300 K$  в геометрии  $X(ZZ)X + \Delta Z$ . Действительно, наблюдается относительное увеличение интенсивности рассеяния на частоте  $450 \text{ см}^{-1}$ , что соответствует  $1A_1L$ -моду, и на частоте  $877 \text{ см}^{-1}$ , что соответствует  $4A_1L$ -моду. Колебания  $2A_1L$  и  $3A_1L$  проявляются в виде относительного увеличения интенсивностей пиков в области  $276$  и  $333 \text{ см}^{-1}$ . Согласно [1], силы осцилляторов мод  $1A_1 - 4A_1$  относятся как 16, 1, 0.16 и 2.5, соответственно. Поэтому расщепление мод  $2A_1$  и  $3A_1$ , имеющих малые значения силы осциллятора, должно быть относительно мало, и в первом приближении частоты  $2A_1L$  и  $3A_1L$ -мод равны частотам соответствующих  $2A_1T$  и  $3A_1T$  мод. На основе полученных экспериментальных значений частот продольных и поперечных  $A_1$  оптических колебаний с использованием соотношения Лиддана – Сакса – Теллера (ЛСТ) проведем оценку  $\epsilon'_{0z}$  статической диэлектрической проницаемости  $LiNbO_3$  [2]:

$$\epsilon'_{0z} = \epsilon'_{\infty z} \prod_{j=1}^4 \frac{\omega_{Lj}^2}{\omega_{Tj}^2} = 5.3 \frac{(450^2)}{(254^2)} \frac{(276^2)}{(276^2)} \frac{(333^2)}{(333^2)} \frac{(877^2)}{(633^2)} = 5.3 \times 6.02 = 31.9. \quad (1)$$

Для получения такой оценки использовано значение высокочастотной диэлектрической проницаемости  $\epsilon'_{\infty z} = 5.3$  [2]. Как видно, наблюдаемые частоты продольных и поперечных колебаний типа  $A_1$  при использовании ЛСТ удовлетворительно описывают значение  $\epsilon'_{0z}$ , известное из литературы [2].

Наряду с основными линиями продольных и поперечных  $A_1$ -фононов в спектре рис. 5 присутствует ряд дополнительных полос. Это обусловленное нижней поляритонной ветвью низкоэнергетическое крыло линии  $1A_1T$  в области  $180 - 230 \text{ см}^{-1}$ , обсуждавшаяся ранее двухфононная полоса в области  $100 \text{ см}^{-1}$  (показана штриховой стрелкой) и новые интенсивные полосы в области  $530$  и  $80 \text{ см}^{-1}$  (показаны волнистыми стрелками). При измерениях спектра рис. 5 использовался экран, пропускавший преимущественно излучение, рассеянное на продольных  $A_1L$ -модах с относительно большими значениями волнового вектора, что подтверждается расположением полосы КР на нижней поляритонной ветви ( $180 - 230 \text{ см}^{-1}$ ) в непосредственной близости от линии  $1A_1T$  фонона. С учетом дисперсии поляритонных ветвей для такой геометрии, новые широкие полосы  $530 \text{ см}^{-1}$  и  $80 \text{ см}^{-1}$  могут быть приписаны возбуждениям верхних поляритонных ветвей  $1A_1L$ -моды (частота  $450 \text{ см}^{-1}$ ) и статической сегнетоэлектрической моды, соответственно. Аргументом в пользу такой интерпретации служит наличие заметного крыла у возбуждающей линии в области  $30 - 100 \text{ см}^{-1}$ , наблюдающегося на спектре рис. 4, полученном для  $T = 4.2 K$  при меньших углах рассеяния.



Согласно [5], удельный коэффициент усиления вынужденного КР (ВКР), в том числе на поляритонах, на единице длины среды равен

$$g = \frac{4\pi N(\alpha')^2 \omega_c}{M\omega_0 c^3 n_n n_c \delta}, \quad (2)$$

где  $N$  – число молекул в единице объема,  $\alpha'$  – производная электронной поляризуемости молекулы по координате атома  $q$ , взятая в положении равновесия ( $q = 0$ ),  $\omega_c$  – частота рассеянного излучения ("стоксовой компоненты"),  $M$  – приведенная масса молекулярного осциллятора,  $\omega_0$  – частота молекулярных колебаний среды,  $c$  – скорость света в вакууме,  $n_{n,c}$  – показатели преломления комбинационно-активной среды на частотах  $\omega_n$  и  $\omega_c$ , ( $\omega_n$  – частота волны накачки),  $\delta$  – ширина линии комбинационного рассеяния, в данном случае совпадающая с шириной соответствующего  $A_1$ -колебания ( $\delta = 1/\pi c T_2$ , где  $T_2$  – время дефазировки молекулярных колебаний, см. [2, 5]).

Очевидно, увеличение добротности колебательной моды приведет к повышению эффективности возбуждения и мощности поляритонных колебаний. Например, на частоте  $180 \text{ см}^{-1}$ , соответствующей  $1A_1$ -поляритону, удельный коэффициент усиления ВКР должен увеличиться в 3 раза при понижении температуры от 300 до 4.2 K, в соответствии с формулой (2), за счет обнаруженного уменьшения ширины  $\delta$  в 3 раза.

Таким образом, в настоящей работе получены спектры КР  $LiNbO_3$  при температуре жидкого гелия (4.2 K) и уточнен их вид при комнатной температуре для поляризационной геометрии, соответствующей возбуждению поперечных и продольных  $A_1$  типов колебаний. Проведено сопоставление вида таких спектров при комнатной температуре и температуре  $T = 4.2 \text{ K}$ . Обнаружено существенное (в 2-3 раза) уменьшение ширины линий КР на  $A_1 T$ -фононах, что соответствует увеличению добротности  $A_1$  мод при переходе от комнатной температуры к гелиевой. Определены характеристики спектров поляритонных колебаний  $A_1$  типа. Зарегистрированы полосы КР, обусловленные связанными состояниями фононов (бифононами) при выполнении условий Ферми-резонанса. На основе полученных значений частот поперечных и продольных оптических фононов с использованием соотношения Лиддана – Сакса – Теллера сделана оценка статической диэлектрической проницаемости  $LiNbO_3$ .

Полученные результаты демонстрируют возрастание добротности колебательных мод в ниобате лития с понижением температуры, повышение эффективности возбуждения и мощности поляритонных колебаний и указывают на перспективность когерентного возбуждения поляритонных мод при импульсной лазерной накачке с целью получения перестраиваемого по частоте излучения субмиллиметрового диапазона.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (98-02-17452), ГНТП АНФКС "Сверхпроводимость" (96-081).

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Barker A. S., Loudon R. Phys. Rev., **158**, 433 (1967).
- [2] Горелик В. С. Труды ФИАН, **132**, 95 (1982).
- [3] Маврин Б. Н., Стерин Х. Е. Письма в ЖЭТФ, **16**, 265 (1972).
- [4] Горелик В. С., Карузский А. Л., Пересторонин А. В., С вер бил ь П. П. В сб. "Комбинационное рассеяние – 70 лет исследований". Сборник кратких текстов докладов Международной конференции "Комбинационное рассеяние". Москва, 16-19 ноября 1998 г. Ред. Горелик В. С. Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН, Москва, 1998, с. 58.
- [5] А х м а н о в С. А., Н и к и т и н С. Ю. Физическая оптика. Издательство Московского университета, 1998.

Поступила в редакцию 26 июля 1999 г.