

НИЗКОЧАСТОТНЫЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ
КРИСТАЛЛОВ RbH_2PO_4 И KH_2AsO_4

А. А. Волков, Г. В. Козлов, С. П. Лебедев

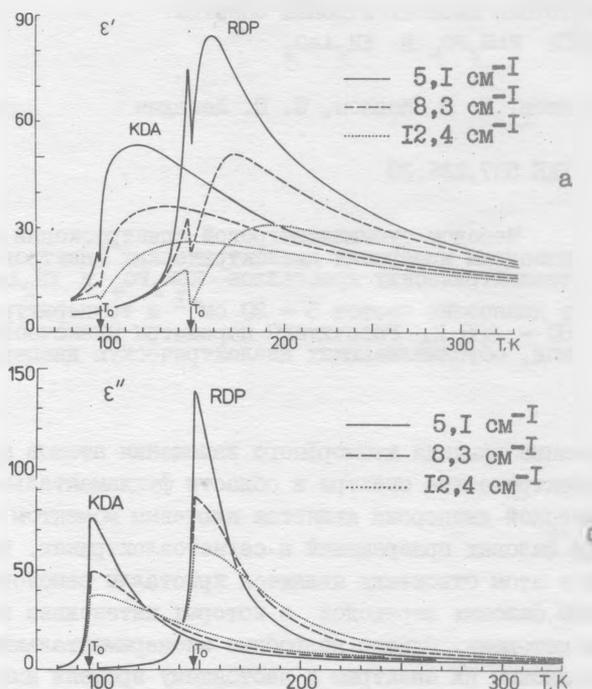
УДК 537.226.33

Методом субмиллиметровой спектроскопии произведены измерения диэлектрических спектров сегнетоэлектрических кристаллов RbH_2PO_4 и KH_2AsO_4 в диапазоне частот 5 - 20 см^{-1} и температур 80 - 300 К. Рассчитаны параметры низкочастотных мод, обуславливающих диэлектрическую дисперсию.

Изучение влияния изоморфного замещения атомов кристалла на его диэлектрические спектры в области фундаментальной сегнетоэлектрической дисперсии является ключевым моментом исследований динамики фазовых превращений в сегнетоэлектриках. Особенно популярными в этом отношении являются кристаллы семейства KH_2PO_4 , механизмы фазовых переходов в которых интенсивно изучаются различными методами. Однако подробные экспериментальные данные по длинноволновым ИК спектрам к настоящему времени имеются только для двух представителей семейства - KH_2PO_4 и KD_2PO_4 , и лишь отдельные результаты, касающиеся низкочастотных сегнетоэлектрических мод, были получены для кристаллов с изоморфным замещением тяжелых ионов методом комбинационного рассеяния света /1-3/.

В данной работе диэлектрические спектры кристаллов RbH_2PO_4 и KH_2AsO_4 изучались методом субмиллиметровой спектроскопии в диапазоне 5 - 20 см^{-1} . Используемый при этом экспериментальный подход был таким же, как и в работе /4/, посвященной кристаллам KH_2PO_4 . Именно, производились измерения зависимостей от частоты и температуры модулей и фаз коэффициентов пропускания плоскопараллельных образцов изучавшихся кристаллов. На основе этих измерений затем осуществлялся расчет соответствующих зависимостей мнимой и действительной частей диэлектрической проницаемости.

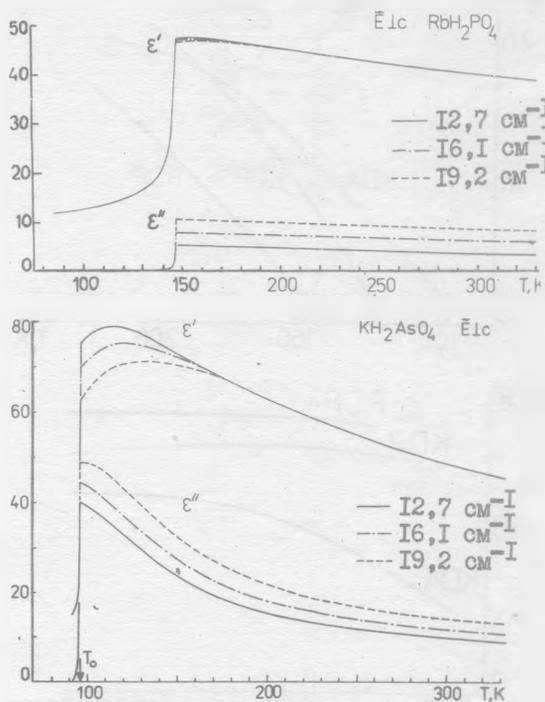
Нами исследовались как продольные ($\vec{E} \parallel c$) так и поперечные ($\vec{E} \perp c$) диэлектрические спектры. Полученные результаты представлены на рис. 1 и 2.



Р и с. 1. Температурные зависимости действительной (а) и мнимой (б) частей диэлектрической проницаемости кристаллов RbH_2PO_4 и KN_2AsO_4 , измеренные при $\vec{E} \parallel c$

При температурах, превышающих примерно на 20° температуры фазовых переходов обоих кристаллов, кривые $\epsilon'_c(T)$, снятые на различных частотах, пересекаются. Это означает, что частота возбуждения, вызывающего дисперсию $\epsilon'_c(\omega)$ и $\epsilon''_c(\omega)$, меняется с температурой и в этой области проходит через рабочий диапазон частот. В поперечных спектрах (рис. 2) изменение ϵ'_a с частотой менее значительно, но дисперсия $\epsilon''_a(\omega)$ при этом проявляется во всей области температур (80 - 300 K).

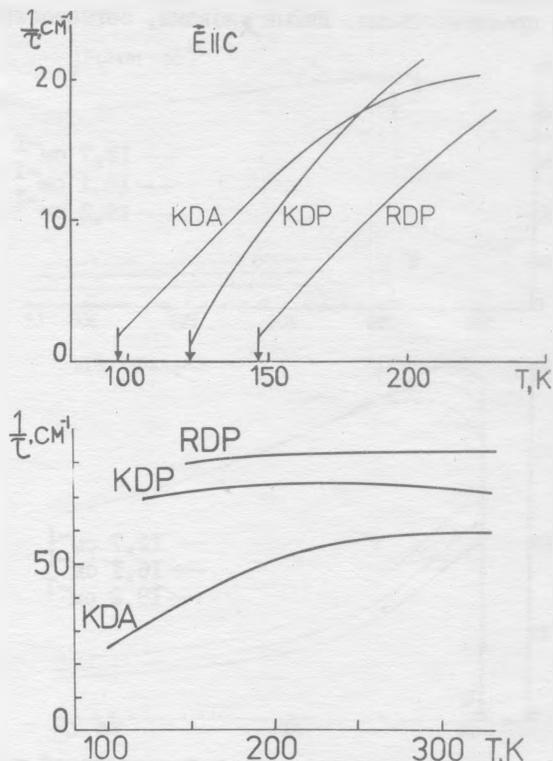
Обработка спектров $\epsilon_c^*(\omega, T)$, выполненная на основе феноменологических моделей, показала, что их детальное описание дает релаксационная модель, и более сложные модели дисперсии не обладают никакими преимуществами. Иными словами, сегнетоэлектрические



Р и с. 2. Температурные зависимости действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости кристаллов RbH_2PO_4 (а) и KH_2AsO_4 , (б) измеренные при $\bar{E}1c$

возбуждения в кристаллах RbH_2PO_4 и KH_2AsO_4 являются сильно затененными и проявляются в виде диффузных мод. На рис. 2а представлены температурные зависимости соответствующих времен релаксации, рассчитанные на основании полученных диэлектрических спектров. Здесь же, для сравнения, приведены данные для кристалла KH_2PO_4 /4/.

Для всех трех кристаллов в достаточно большой области температур выше точек фазовых переходов наблюдается, по существу, линейная зависимость обратного времени релаксации от температуры,



Р и с. 3. Зависимости от температуры частот продольных (а) и поперечных (б) мод, обуславливающих длинноволновую дисперсию диэлектрической проницаемости

что не подтверждает вывод работы [3] о постоянстве частот сегнетоэлектрической моды вблизи температуры фазового перехода.

Анализ спектров $\epsilon_a^*(\omega, T)$ кристаллов RbH_2PO_4 и KN_2AsO_4 показывает, что в них также проявляются достаточно низкочастотные (по сравнению с обычными фононами) моды, диэлектрический вклад которых определяет большую часть статического значения ϵ_a' . Ре-

зультаты подбора температурных зависимостей частот этих возбуждений представлены на рис. 3б. В исследованных кристаллах частоты поперечных мод не имеют аномалий при температурах фазовых превращений. Они оказываются в несколько раз выше, чем частоты продольных мод, и связанная с ними дисперсия имеет резонансный характер. Обсуждаемые низкочастотные моды, очевидно, аналогичны тем, которые исследовались нами в кристаллах KN_2PO_4 KD_2PO_4 /4,5/, и связаны с возбуждениями протонной подсистемы кристалла. Независимая обработка данных по продольной и поперечной дисперсии на основе псевдоспиновой модели /6/ дала сходные значения микроскопических параметров. Оказалось, что характерное время поперечной релаксации и величина интеграла туннелирования меняются в значительно большей степени при изоморфном замещении ионов Р на As, чем К на Rb. Это указывает на то, что возбуждения протонных подсистем кристаллов, лежащие в основе продольной и поперечной низкочастотных мод, тесно связаны с движением тетраэдров $\text{PO}_4(\text{AsO}_4)$. По-видимому, переход протонов между локальными минимумами внутри ям приводит к развороту тетраэдров. Это предположение объясняет ИК активность сегнетоэлектрической моды, так как ион Р смещен относительно центра тетраэдра /7/ и разворот последнего приводит к изменению дипольного момента элементарной ячейки по оси с.

В заключение авторы выражают признательность профессору И. Татпутзаки за любезно предоставленный кристалл KN_2AsO_4 .

Поступила в редакцию
 1 июня 1979 г.

Л и т е р а т у р а

1. Light Scattering in Solids, ed. by M. Balkansky, Paris(1971).
2. R. C. Leung, R. P. Lowndes and N. E. Tornberg, Phys. Lett., 44A, 383 (1973).
3. M. A. F. Scarparo, R. S. Katiyar, R. Szivastava and S. P. S. Porto, Phys. Stat. Sol. (b), 90, 543 (1978).
4. А. А. Волков, Г. В. Козлов, С. П. Лебедев, ФТТ, 30, 2021 (1978).
5. А. А. Волков, Г. В. Козлов, С. П. Лебедев, ФТТ, 21, 1715 (1979).
6. Y. Takagi, T. Shigenari, J. Phys. Soc. Japan, 39, 2,440(1975).
7. Ф. Иона, Д. Ширане, Сегнетоэлектрические кристаллы, "Мир", М., 1965 г.