

## КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА ВБЛИЗИ ТОЧКИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ТИПА "ПОРЯДОК-БЕСПОРЯДОК"

В.С. Горелик, М.М. Сушинский

Известно, что в случае фазового перехода второго рода типа "смещения" в спектре комбинационного рассеяния (КР) наблюдается ряд аномалий при приближении к точке перехода<sup>1-3</sup>, в частности, одна из низкочастотных линий КР сильно уменьшается по частоте. Для переходов типа "порядок-беспорядок", когда параметром  $\eta$  фазового перехода является не смещение подрешёток кристалла, а разность вероятностей двух возможных конфигураций решётки, значительное уменьшение частоты одного из колебаний решётки возможно только при очень небольшой высоте потенциального барьера  $U^4$ , разделяющего две возможные равновесные конфигурации; в общем же случае уменьшение частоты "мягкого" колебания зависит от величины  $U$  и может быть небольшим.

Однако, и в случае перехода типа "порядок-беспорядок" изучение КР представляет большой интерес, так как данные по ширинам и сдвигам соответствующих линий КР дают информацию о динамике колебаний кристаллической решётки, ответственных за фазовый переход.

Нами изучались спектры КР монокристалла  $\text{NaNbO}_3$ , в котором происходит сегнетоэлектрический фазовый переход при  $160^\circ\text{C}$ .

Спектры КР записывались на спектрометре ДФС-12; возбуждение КР производилось мощной ( $\sim 1$  вт) линией аргонового лазера  $\lambda = 5145 \text{ \AA}$ ; приёмником излу-

чения служил малошумящий фотоумножитель ФЭУ-79. Большая мощность возбуждающей линии позволила выполнить измерения ширины линий КР  $\text{NaNO}_2$  при узких щелях монохроматора ( $\sim 1 \text{ см}^{-1}$ ); при этом наблюдаемая ширина возбуждающей линии составляла не более 30% от ширины линий КР. Исключение аппаратной функции производилось на основе метода, описанного в работе<sup>5</sup>.

Спектр КР  $\text{NaNO}_2$  исследовался в ряде работ<sup>6-8</sup>. С точки зрения фазового перехода наибольший интерес представляют поворотные качания группы  $\text{NO}_2$  около трёх координатных осей с частотами  $\Delta\nu_1 = 121 \text{ см}^{-1}$ ,  $\Delta\nu_2 = 154 \text{ см}^{-1}$ ,  $\Delta\nu_3 = 186 \text{ см}^{-1}$ \*) и полносимметричное колебание с частотой  $\Delta\nu_4 = 1326 \text{ см}^{-1}$ , при котором атом азота колеблется вдоль оси  $[010]$ . Нами исследованы зависимости ширины  $\delta_1, \delta_2, \delta_3, \delta_4$  этих линий от температуры (табл. 1, рис.1) и их сдвигов  $\Delta_1, \Delta_2, \Delta_3, \Delta_4$  по отношению к значениям частот при  $80^\circ \text{K}$  (табл. 2).

При приближении к точке перехода низкочастотные линии начинают сильно перекрываться (рис. 2), что увеличивает ошибку в измерении ширины и сдвигов; поэтому измерения для линий  $\Delta\nu_1$  и  $\Delta\nu_2$  проводились нами только до температуры  $t = 144^\circ \text{C}$  (рис. 1), а для наиболее слабой линии  $\Delta\nu_3$  - до  $75^\circ \text{C}$ .

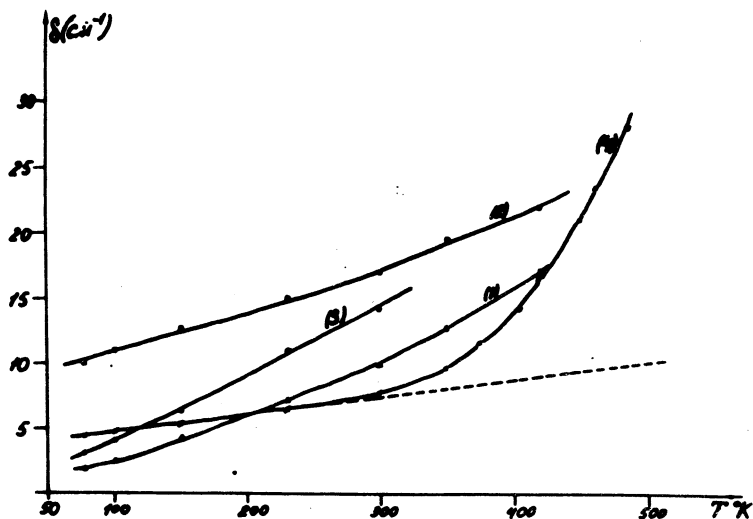
Известно, что фазовый переход в  $\text{NaNO}_2$  обусловлен изменением вероятности нахождения атома азота в двух равновесных положениях вдоль оси  $[010]$ , перпендикулярной связи 0-0 (рис. 9.5 в работе<sup>9</sup>). В полярной фазе атом азота преимущественно находится в

\*) Значения частот даны при температуре  $t = 22^\circ \text{C}$ .

Таблица 1

$T^{\circ}K$	$\delta_1$ ( $с.м^{-1}$ )	$\delta_2$ ( $с.м^{-1}$ )	$\delta_3$ ( $с.м^{-1}$ )	$\delta_4$ ( $с.м^{-1}$ )	$\delta''$ ( $с.м^{-1}$ )	$\ln \delta''$	$\tau \cdot 10^{12}$ (сек)
77	1,8	10	3,1	4,4	-	-	-
100	2,5	11	4,1	4,7	-	-	-
150	4,3	12,7	6,3	5,3	-	-	-
230	7,2	15	11	6,4	-	-	-
298	9,9	17	14,2	7,7	-	-	-
348	12,8	19,5	-	9,6	1,6	0,47	6,9
373	-	-	-	11,6	3,2	1,17	3,4
403	-	-	-	14,2	5,4	1,69	2,0
417	17	22	-	16,5	7,6	2,03	1,4
448	-	-	-	20,4	11,6	2,45	1,0
460	-	-	-	23,5	14	2,64	0,8
483	-	-	-	28	18	2,89	0,6

одном из этих положений, при приближении к точке перехода возрастает вероятность нахождения этого атома в зеркально-симметричном положении относительно



Р и с. 1. 1, 2, 3, 4 - зависимости ширины линий  $\Delta\nu_1, \Delta\nu_2, \Delta\nu_3, \Delta\nu_4$  от температуры.

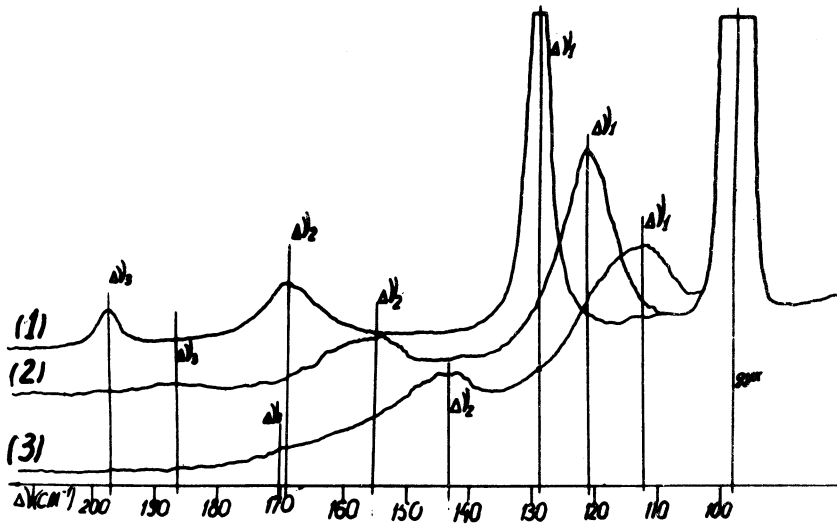
плоскости (100); в самой точке перехода эти вероятности уравниваются.

Остаётся однако неясным, осуществляется ли это за счёт "просачивания" атома азота между атомами кислорода вдоль  $[010]$  (что связано с полносимметричным колебанием  $\Delta\nu_4 = 1326 \text{ см}^{-1}$ ) или обусловлено переворотами группы  $\text{NO}_2$  около осей  $[100]$  и  $[001]$ .

Известно, что при наличии достаточно низких потенциальных барьеров  $U$  переориентации групп атомов в кристаллах ширина соответствующих линий КР нелинейно возрастает с температурой<sup>10</sup>; при этом полная ши-

Таблица 2

$T^{\circ}K$	$\Delta_1$ ( $cm^{-1}$ )	$\Delta_2$ ( $cm^{-1}$ )	$\Delta_3$ ( $cm^{-1}$ )	$\Delta_4$ ( $cm^{-1}$ )
77	0	0	0	0
150	2,5	4,5	3,5	0
230	6	160	8	0
298	9	15	12	0
350	12,5	19,5	15	0
417	17	26	-	0



Р и с. 2. Спектрограммы низкочастотного спектра  $NaNO_2$  при  $T = 77^{\circ}K$  (1),  $T = 298^{\circ}K$  (2),  $T = 417^{\circ}K$  (3).

рина  $\delta = \delta(T)$  может быть представлена в виде

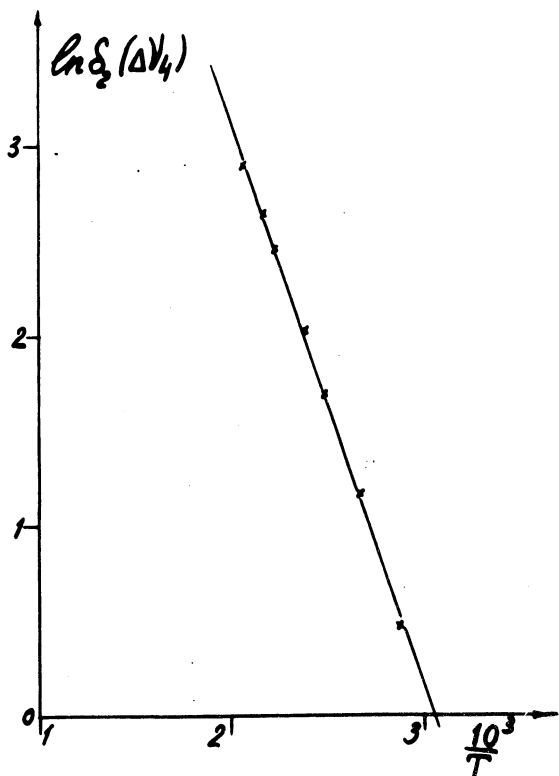
$$\delta(T) = \delta'(T) + \delta''(T) = AT + B \exp\left(-\frac{U}{RT}\right) \quad (1)$$

где  $A$  и  $B$  - некоторые константы,  $U$  - высота потенциального барьера.

Как показали наши измерения (рис. 1,2), зависимости ширины, а также сдвигов линий КР, соответствующих поворотным колебаниям групп  $\text{NO}_2$ , близки к линейным и могут быть объяснены на основе обычных механизмов уширения и сдвига линий КР<sup>11</sup>. Резко нелинейный температурный ход, который наблюдается для линии  $\Delta\nu_4 = 1326 \text{ см}^{-1}$ , свидетельствует о сильном возрастании релаксации соответствующего колебания при приближении к точке перехода. Для сравнения нами были проведены оценки ширины линии полносимметричного колебания  $\Delta\nu = 1051 \text{ см}^{-1}$  кристалла  $\text{KNO}_3$  при различных температурах; оказалось, что ширина этой линии меняется по линейному закону от  $0,7 \text{ см}^{-1}$  при комнатной температуре до  $1,2 \text{ см}^{-1}$  при  $t = 190^\circ\text{C}$ . Аналогичный линейный ход с очень небольшим наклоном получен для полносимметричного колебания  $\Delta\nu = 1086 \text{ см}^{-1}$   $\text{CaCO}_3$ <sup>12</sup>. Это даёт основание полагать, что аномальное уширение линии  $\Delta\nu_4 = 1326 \text{ см}^{-1}$  обусловлено туннелированием атома азота через потенциальный барьер в направлении  $[010]$ ; при этом на основе методики, развитой для нахождения потенциальных барьеров переориентации<sup>10</sup>, можно сделать оценку величины  $U$  потенциального барьера для движения атома азота в направлении  $[010]$ . В связи с этим нами построена зависимость

$$\ln [\delta''(T)] = \ln B - \frac{U}{RT} \quad (2)$$

и по наклону полученной прямой (рис. 3) найдено, что величина  $U$  равна  $6 \pm 1$  ккал/моль; кроме того нами вычислены времена релаксации  $\tau(T) = \frac{1}{\pi c \delta''(T)}$  (см. табл. 1).



Р и с. 3.

Таким образом, полученные результаты показывают, что главной причиной возрастания вероятности перехода атома азота в новое положение равновесия при приближении к точке перехода из полярной фазы в неполярную оказывается "просачивание" атома азота через по-

потенциальный барьер в направлении  $[010]$ ; что касается поворотных колебаний группы  $\text{NO}_2$ , то они характеризуются довольно быстрым возрастанием затухания при нагревании кристалла за счёт фонон-фононного взаимодействия, а потенциальные барьеры переориентации групп  $\text{NO}_2$  оказываются более высокими, чем потенциальный барьер непосредственного туннелирования атома азота в направлении  $[010]$ .

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Гинзбург В.Л. УФН 77, 621 (1962).
2. Fleury P.A., Worlock G.M. Phys. Rev. Lett., 18, 665(1967).
3. Shapiro S.M., O'Shea D.C., Cummins H.Z. Phys. Rev. Lett., 19, 361 (1967).
4. Вакс В.Г., Галицкий В.М., Ларкин А.И. Препринт ИАЭ-ИИ41 (1966).
5. Раутиан С.Г. УФН, 66, 475 (1968).
6. Числер Э.В. ФТТ, 7, 2258 (1965).  
Числер Э.В. и Шур М.С. ФТТ, 9, 961 (1967).
7. Горелик В.С., Желудев И.С., Сушинский М.М. Кристаллография, II, 604 (1966).
8. Горелик В.С., Сушинский М.М. и Новик А.Е. ФТТ, II, 771 (1969).
9. Иона Ф., Широне Д. Сегнетоэлектрические кристаллы, М., "Мир", 1965 г.
10. Рахимов А.А. Диссертация ФИАН, 1966 г.
11. Горелик В.С., Сушинский М.М. УФН, 98, 237 (1969).
12. Park K. Phys. Lett., 22, 39 (1966).