

ОСОБЕННОСТИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА В КРИСТАЛЛАХ РЕШЕТОЧНО-АКТИВНЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ

В.Н. Моисеенко, В.С. Горелик

Установлено, что сечения комбинационного рассеяния света в кристаллах активных диэлектриков на два-три порядка превосходят соответствующие значения сечений, характерных для неактивных диэлектриков (кальцит).

К активным диэлектрикам относят класс кристаллов, характеризующихся сильным изменением физических свойств под влиянием внешних воздействий (механического напряжения, электрического и магнитного полей и т.д.). Примерами такого рода кристаллов являются сегнетоэлектрики, сегнетоэластики, а также многие кристаллы, не испытывающие структурных фазовых переходов, но характеризующиеся высокими пьезоэлектрическими, акустооптическими и электрооптическими коэффициентами.

В данной работе, в соответствии с теоретическими представлениями /1—3/, установлена взаимосвязь между характеристиками комбинационного рассеяния (КР) света и свойствами активных диэлектриков, не проявляющих структурных фазовых переходов при атмосферном давлении.

В качестве объектов исследования выбраны акустооптические кристаллы $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$ и TeO_2 и электрооптические кристаллы $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$. Для сравнения в качестве неактивного диэлектрика использовался кристалл кальцита (исландский шпат).

Спектры КР возбуждались линией генерации лазера на парах меди $\lambda = 510,6$ нм со средней мощностью 1 Вт. Рассеянный свет анализировался по спектральному составу спектрометром ДФС-24. Регистрация полезного сигнала осуществлялась фотоумножителем ФЭУ-79 по постоянному току.

Все исследуемые кристаллы активных диэлектриков были выращены методом Чохральского.

Неполяризованные спектры КР для всех кристаллов регистрировались в одинаковых условиях ($T = 300$ К) при рассеянии на малые ($\theta = 10^\circ$) углы в геометрии, при которой направление возбуждения было перпендикулярно оптической оси. Для оценки эффективности КР в исследуемых кристаллах (установления шкалы интенсивностей) в тех же условиях были получены спектры КР неактивных кристаллов CaCO_3 , для которых известны сечения рассеяния ряда колебаний /4/.

На рис. 1 представлены спектры КР в области внешних колебаний. Обращают на себя внимание различия в интенсивностях, ширинах и форме линий КР для кристаллов TeO_2 (кривая 3) и $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$ (кривая 4) по отношению к кристаллу кальцита (кривая 1).

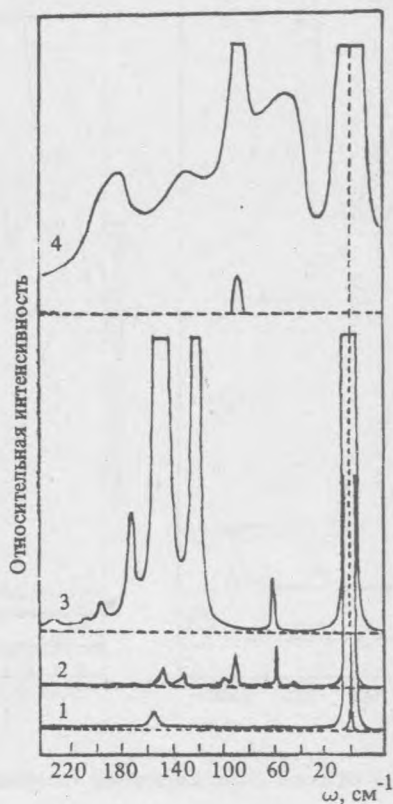


Рис. 1. Неполаризованные спектры КР в области внешних колебаний кристаллов: CaCO_3 (1), $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ (2), TeO_2 (3), $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$ (4).

Аналогичные особенности спектров КР имеют место и в областях деформационных и валентных колебаний (рис. 2, 3).

Результаты теоретико-группового анализа колебаний для центра зоны Бриллюэна без учета акустических мод для изучаемых кристаллов имеют вид:

$$\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2: \Gamma_M = 7A_g(\text{КР}) + 9B_g(\text{КР}) + 10E_g(\text{КР}) + 8A_u(\text{ИК}) + 7B_u(\text{ИК}) + 9E_u(\text{ИК}), \quad (1)$$

$$\text{TeO}_2: \Gamma_M = 4A_1(\text{КР}) + 4A_2(\text{ИК}) + 5B_1(\text{КР}) + 4B_2(\text{КР}) + 8E(\text{КР, ИК}), \quad (2)$$

$$\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}: \Gamma_M = 8A(\text{КР}) + 8E(\text{КР}) + 24F(\text{КР, ИК}), \quad (3)$$

$$\text{CaCO}_3: \Gamma_M = 9A_g(\text{КР}) + 6B_{1g}(\text{КР}) + 6B_{2g}(\text{КР}) + 9B_{3g}(\text{КР}) + 6A_u(\text{ИК}) + 8B_{1u}(\text{ИК}) + 8B_{2u}(\text{ИК}) + 5B_{3u}(\text{ИК}). \quad (4)$$

В (1)—(4) в скобках указана активность типов симметрии для процессов комбинационного рассеяния (КР) и инфракрасного поглощения (ИК).

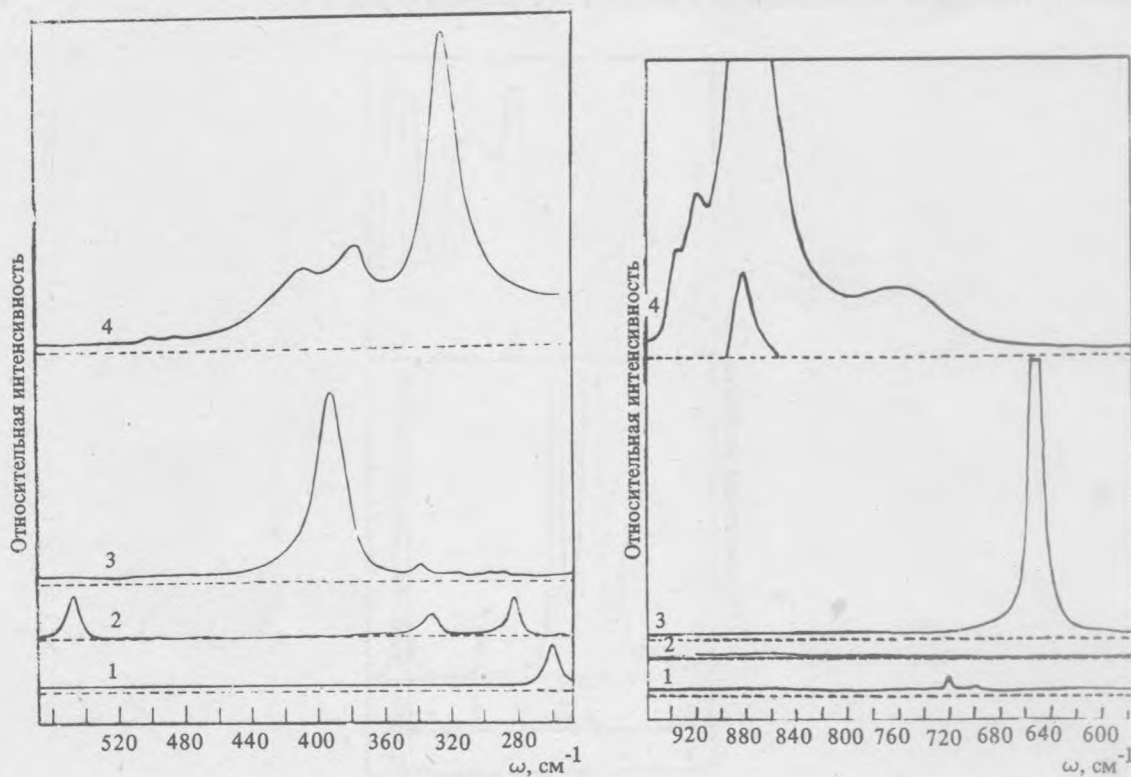


Рис. 2. Неполаризованные спектры КР в области деформационных колебаний кристаллов: CaCO_3 (1), $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ (2), TeO_2 (3), $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$ (4).

Рис. 3. Неполаризованные спектры КР в области валентных колебаний кристаллов CaCO_3 (1), $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ (2), TeO_2 (3), $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$ (4).

В кристаллах $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$ в области $0-220 \text{ cm}^{-1}$ (рис. 1) проявляются трансляционные и либрационные колебания ионов. Кроме того, согласно данным /5/, для кристаллов $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$ в области решеточных колебаний (рис. 1) присутствуют также линии КР, обусловленные внутренним колебанием тетраэдра $(\text{MoO}_4)^{2-}$: $\nu_2(\text{E})$. В диапазоне $240 - 960 \text{ cm}^{-1}$ (табл. 1 и рис. 2, 3) проявляются внутренние колебания тетраэдра $(\text{MoO}_4)^{2-}$.

Аналогичная структура спектра, связанная с внешними и внутренними колебаниями, проявляется и для других исследованных кристаллов (рис. 1—3).

Как видно из сравнения представленных спектров КР, в случае $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$ наблюдаются широкие асимметричные полосы КР, в отличие от резких линий для других исследованных кристаллов. Это объясняется характерным для $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$ разупорядочением подрешеток Na^+ и

Bi^{3+} по катионным позициям /6, 7/.

Известные значения сечений КР для колебаний ($\omega = 156 \text{ см}^{-1}$, 278 см^{-1} , 1086 см^{-1}) кристаллов CaCO_3 /4/ позволили рассчитать значения сечений ряда наиболее интенсивных колебаний кристаллов TeO_2 , $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$ и $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ (табл. 1). Для расчета величины эффективного сечения рассеяния использовалось выражение /4/:

$$\sigma_0 = I_{\text{КР}} n^2 / I_0 \tilde{N} \delta\Omega, \quad (5)$$

где $I_{\text{КР}}$ и I_0 — интегральные интенсивности линий КР и возбуждающей, оцениваемые как площади соответствующих спектральных линий, n — показатель преломления, l — длина кристалла в направлении возбуждения, \tilde{N} — число молекул в единице объема, $\delta\Omega$ — телесный угол. В табл. 1 приведены значения сечений КР для угла 4π ср в расчете на одну молекулу (σ_0).

Т а б л и ц а 1

Значения сечений КР света в активных кристаллах

Хим. формула кристалла	$l, \text{мм}$	n	$\rho, \text{г/см}^3$	$\tilde{N}, 10^{22} \text{ см}^{-3}$	$10^{-19} \sigma_0, \text{см}^2$	$\omega, \text{см}^{-1}$
$\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$	3,85	2,25	5,71	0,6233	1657	323
TeO_2	4,25	2,089	5,99	2,261	178 257	392 653
$\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$	2,5	2,5288	9,20	0,1941	441 396 649	282 330 548
CaCO_3	15,85	1,486	2,71	1,6311	1,1 1,4 1,1	156 278 1086

Как видно из таблицы, значения сечений КР в акустооптических кристаллах $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$ и TeO_2 на два-три порядка превосходят соответствующие значения в CaCO_3 . Это свидетельствует о большой величине взаимодействия валентных электронов с оптическими фононами в активных кристаллах.

Для электрооптических кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ величина электрооптических коэффициентов ($\gamma_{ijk}^{(m)}$) определяется согласно /3/:

$$-(1/4\pi)n_i^2 n_j^2 \gamma_{ijk}^{(m)} = \sum_{m=1}^N \pm \{ (1/\omega_{\text{TO}}^{(m)}) (\sigma_{\text{TO}}^{ijk,(m)} S^{(m)} / \kappa_{\text{TO}}^{(m)} 4\pi)^{1/2} [1 + (C^{(m)})^{-1}] \}. \quad (6)$$

Здесь n_i, n_j — показатели преломления на длине волны возбуждающего излучения, $S^{(m)}$ — сила осциллятора, N — число дипольно-активных колебаний ячейки,

$$(C^{(m)})^{-1} = a^{(m)} [1 \pm (\sigma_{\text{LO}}^{ijk,(m)} \kappa_{\text{TO}}^{(m)} / \sigma_{\text{TO}}^{ijk,(m)} \kappa_{\text{LO}}^{(m)})^{1/2}],$$

$$a^{(m)} = \omega_{\text{TO}}^{(m)} / [(\omega_{\text{LO}}^{(m)})^2 - (\omega_{\text{TO}}^{(m)})^2],$$

$$\kappa_{\text{LO,TO}}^{(m)} = \hbar (\omega_{\text{LO,TO}}^s)^4 (n_{\text{LO,TO}} + 1) / 2C^4 \omega_{\text{LO,TO}}.$$

Остальные обозначения взяты из /3/. Как видно из формулы (6), основной вклад в $\gamma_{ijk}^{(m)}$ вносят низкочастотные колебания, характеризующиеся высокими значениями сечений КР.

В случае акустооптических кристаллов можно предположить, что реализуется сильное взаимодействие ("гибридизация") низкочастотных оптических мод с акустическими модами решетки. В соответствии с этим наблюдаемая относительно высокая эффективность процессов КР на низкочастотных модах приводит также к высокой эффективности рассеяния света на акустических модах (процесс Мандельштама — Бриллюэна) и к высокой акустооптической эффективности такого кристалла.

Таким образом, в данной работе измерены эффективные сечения КР в широкой области спектра для ряда активных диэлектриков. Установлено, что обнаруживаются относительно высокие значения сечений КР для большинства линий, в частности для низкочастотных решеточных мод. Показано, что это приводит к соответствующим аномалиям макроскопических свойств активных диэлектриков.

ЛИТЕРАТУРА

1. Poulet H. Ann. Phys., 10, 908 (1955).
2. Johnston W.D. Phys. Rev., B1, 3494 (1970).
3. Горелик В.С., Золотухин О.Г., Сущинский М.М. Труды ФИАН, 180, 47 (1987).
4. Горелик В.С., Сущинский М.М. ФТТ, 12, 1475 (1970).
5. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений, М., Мир, 1966.
6. Клевцов П.В., Винокуров В.А. Кристаллография, 19, 763 (1974).
7. Клевцов П.В., Клевцова Р.Ф. Журнал структурной химии, 18, 419 (1977).

Поступила в редакцию 10 января 1992 г.