

ОПТИЧЕСКАЯ МЯГКАЯ МОДА В КРИСТАЛЛАХ СЕГНЕТОЭЛАСТИКА Sb_5O_7I

В.Н. Моисеенко, В.С. Горелик, В.Ю. Скосарь, Ю.Д. Крохмаль,
В.И. Пастухов

Получены изочастотные зависимости спектральной интенсивности квазиупругого рассеяния света вблизи точки сегнетоэластического фазового перехода в кристаллах Sb_5O_7I . Установлены характеристики мягкой моды и проведено сравнение эксперимента с теорией.

Характерным свойством кристаллов, претерпевающих структурные фазовые переходы, является эффект "размягчения" кристаллической решетки. При этом в спектре решеточных колебаний обнаруживается мягкая мода, т.е. нормальное колебание, частота которого устремляется к нулю в непосредственной близости от точки фазового перехода. В случае сегнетоэластического фазового перехода роль мягких мод в конечном счете играют акустические колебания, размягчение которых приводит к появлению спонтанной деформации в низкосимметричной фазе. Однако первичной причиной акустического размягчения может служить размягчение оптической моды, симметрия которой совпадает с симметрией соответствующей акустической моды. Это должно приводить к сильному взаимодействию таких мод вблизи точки сегнетоэластического фазового перехода и размягчению акустической моды.

Для экспериментального подтверждения такого рода представлений в настоящей работе исследованы особенности спектров оптических решеточных мод методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) света в области сегнетоэластического фазового перехода в кристаллах Sb_5O_7I .

Монокристаллы Sb_5O_7I существуют в виде политипов, каждый из которых испытывает обратимый структурный фазовый переход ($438\text{ K} \lesssim T \lesssim 481\text{ K}$). Все политипы в низкосимметричной фазе являются сегнетоэластиками, а их нецентросимметричные модификации обладают дополнительно сегнетоэлектрическими свойствами /1/. Наиболее распространенным и изученным является политип $2MC-Sb_5O_7I$ /2/. Кристаллы этого политипа испытывают при $T_1 = 481\text{ K}$ слабый фазовый переход 1-го рода (величина температурного гистерезиса $\Delta T = T_1 - T_0 \sim 1\text{ K}$) типа смещения из высокотемпературной гексагональной фазы $C_{6h}^2 (P6_3/m)$ в сегнетоэластическую моноклинную фазу $C_{2h}^5 (P2_1/c)$ с удвоением элементарной ячейки вдоль моноклинной оси c /3/. В спектрах КР в работе /3/ для $T < T_1$ обнаружена сильно демпфированная мягкая мода симметрии A_g ; температурную зависимость частоты этой моды в /3/ установить не удалось.

Прозрачные монокристаллы Sb_5O_7I в виде пластин шестиугольной формы размером ~ 5 мм в диаметре и толщиной ~ 1 мм были выращены методом сублимации в вакууме /4/. Исследования проводились на centrosymmetric образцах, что контролировалось по сигналу второй оптической гармоники.

Спектры КР возбуждались линией генерации $\lambda_1 = 488$ нм лазера ILM-120 на смеси Ag и Kг мощностью ~ 250 мВт и линией генерации $\lambda_2 = 510,6$ нм лазера на парах меди мощностью 1 Вт. Регистрация сигнала осуществлялась охлаждаемым ФЭУ-79 в режиме счета фотонов с накоплением. Исследования низкочастотных спектров КР проводились при комнатной температуре с использованием спектрометра ДФС-12 в 90° -геометриях рассеяния $z(xx)y$, $z(yy)x$, а также при малых углах ($\sim 10^\circ$) рассеяния в поляризационной геометрии $z(xx)z + \Delta x$. Температурные исследования проводились методом изочастотного анализа спектральной интенсивности неупругого рассеяния света в геометрии $z(xx)y$ на фиксированных частотах $\omega = 0; 4,2; 6,3; 8,4; 10,5; 12,6; 14,7; 16,8; 18,9; 21; 23,1; 25,2; 27,3; 29,3$ cm^{-1} .

На рис. 1 приведен полученный при комнатной температуре низкочастотный спектр КР для геометрии $z(xx)y$. В нем обнаружены несколько перекрывающихся комбинационных полос. Стрелкой указано положение самого низкочастотного максимума, который соответствует оптической мягкой моде. Для геометрии рассеяния $z(yy)x$ картина низкочастотного спектра аналогична рис. 1.

На рис. 2 приведены изочастотные зависимости для геометрии $z(xx)y$ в диапазоне температур 350—550 К ($T_1 = 481$ К). На всех кривых для $\omega \neq 0$ обнаруживается максимум, положение которого с уменьшением частоты ω приближается к точке перехода $T = T_1$. Интенсивность рассеяния на несмещенной частоте $\omega = 0$ не испытывает заметного изменения с температурой (кривая 1). Это указывает на малый вклад в рассеяние доменных границ, что характерно для сегнетоэластиков.

Спектральная интенсивность неупругого рассеяния света в приближении одной эффективной мягкой моды может быть представлена в виде /5/:

$$J(\omega, T) = \eta_0^2(T) [n(\omega, T) + 1] \text{Im} \chi(\omega, T),$$

где $\eta_0(T)$ — равновесное значение параметра порядка при температуре T , $n(\omega, T) = 1 / [\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1]$, $\chi(\omega, T) = 1 / [(\omega_0^2 - \omega^2) - i\Gamma\omega]$, ω_0 и Γ — частота и затухание мягкой моды, k_B — постоянная Больцмана. Для фазовых переходов первого рода для параметра порядка $\eta_0(T)$ можно записать /5/:

$$\eta_0^2(T) = \eta_0^2(T_1) \{1 + [(T_1 - T)/(T_1 - T_0)]^{1/2}\},$$

где T_1 — температура фазового перехода, T_0 — температура Кюри — Вейса. Для частоты мягкой моды (ω_0) имеет место выражение (см. формулу (186) в работе /5/):

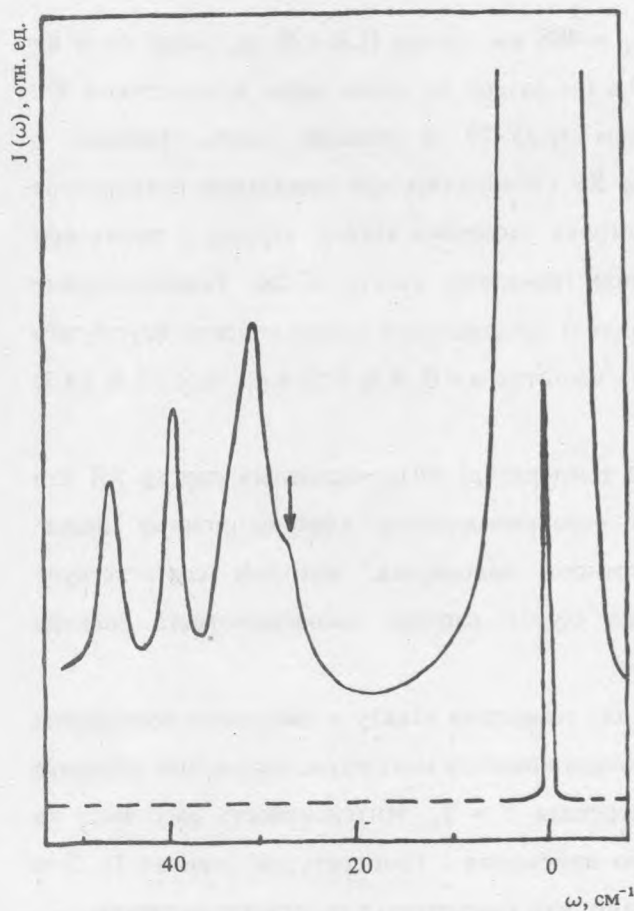


Рис. 1. Низкочастотный спектр КР для геометрии $z(xx)$; положение мягкой моды отмечено стрелкой.

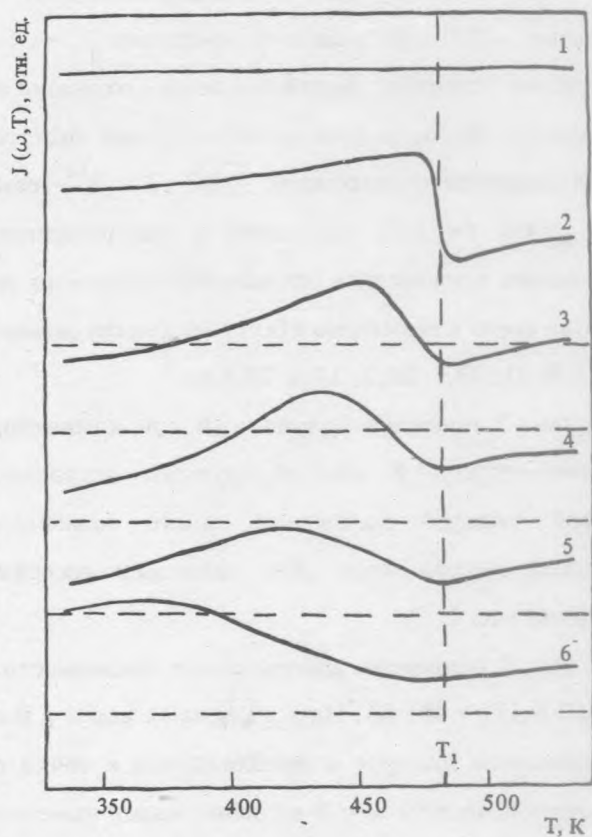


Рис. 2. Изочастотные температурные зависимости неупругого рассеяния света, полученные при значениях смещенной частоты $\omega = 0; 4,2; 8,4; 12,6; 21; 29,3 \text{ см}^{-1}$ (кривые 1-6 соответственно).

$$\omega_0^2(T_{\max}) = \omega^2/3 + \omega \sqrt{4\omega^2/9 + \Gamma^2/3}, \quad (1)$$

где ω — фиксированная частота, на которой измеряется изочастотная зависимость, T_{\max} — температура, соответствующая положению максимума изочастотной зависимости.

Для оценки частоты мягкой моды при T_{\max} , необходимо знать величину ее затухания. Сложность определения величины Γ мягкой моды обусловлена тем, что контур линии КР, соответствующий мягкой моде, перекрывается с другими линиями КР (рис. 1). Поэтому для оценки

величины Γ производилось моделирование спектрального контура, включающего линию КР мягкой моды, на ЭВМ с использованием выражения для спектральной интенсивности вида:

$$J(\omega, T) = [n(\omega, T) + 1] \left[\sum_{i=1}^3 \frac{A_i \omega_i^2 \Gamma_i \omega}{(\omega_i^2 - \omega^2)^2 + \Gamma_i^2 \omega^2} \right] + B,$$

где ω_i — собственная частота осциллятора, Γ_i — затухание осциллятора, B — постоянная величина, характеризующая уровень фона. Определение параметров мягкой моды производилось для

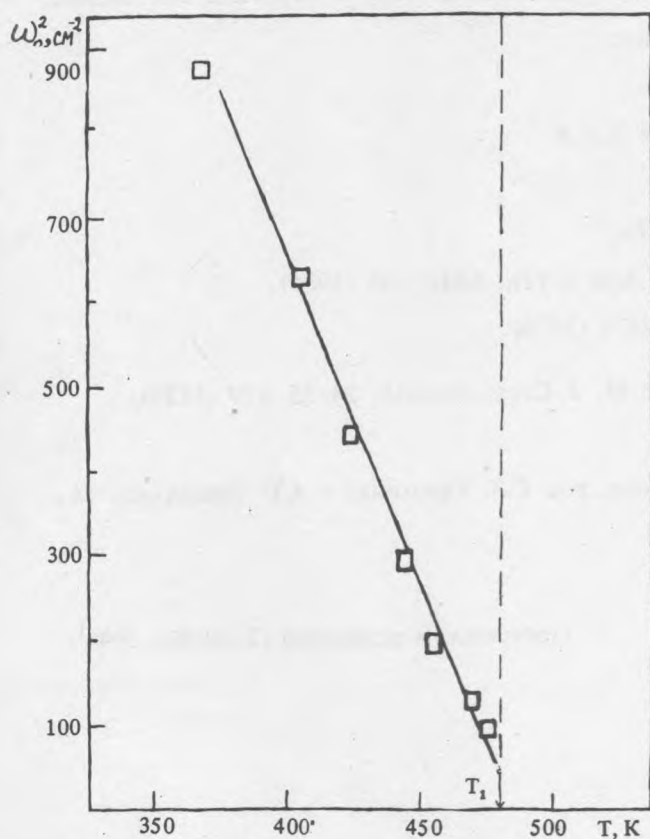


Рис. 3. Температурная зависимость квадрата частоты мягкой моды.

температуры, где ее спектральный контур наблюдался наиболее ясно ($T = 420$ K). Таким образом была определена величина затухания мягкой моды, которая оказалась равной 24 см^{-1} . В предположении, что Γ не зависит от температуры, можно определить температурную зависимость частоты мягкой моды, используя выражение (1). На рис. 3 представлена определенная таким образом температурная зависимость квадрата частоты мягкой моды, которая удовлетворительно

укладывается на прямую линию $\omega_0^2 \propto (T_1 - T)$. Как видно из рисунка, частота мягкой моды остается конечной в точке фазового перехода. По-видимому, причиной этого является взаимодействие оптической мягкой моды с лежащей ниже акустической модой, что является характерным для сегнетоэластиков /6/.

Таким образом, на основе анализа изочастотных зависимостей спектральной интенсивности неупругого рассеяния света установлено наличие оптической мягкой моды и определена ее температурная зависимость в непосредственной близости от точки сегнетоэластического фазового перехода в кристаллах Sb_5O_7I . Показано, что в самой точке перехода частота оптической мягкой моды остается конечной, что объясняется ее сильным взаимодействием с акустической модой, ответственной за сегнетоэластический фазовый переход.

ЛИТЕРАТУРА

1. Nitsche R. et al. J. Cryst. Growth, **42**, 549 (1977).
2. Jahn I.R., Altenburger W., Prandl W. Acta Cryst., **A44**, 1028 (1988).
3. Prettl W., Rieder K.H. J. Phys. Rev. B, **14**, 2171 (1976).
4. Krämer V., Nitsche R., Schuhmacher M. J. Cryst. Growth, **24/25**, 179 (1974).
5. Горелик В.С. Труды ФИАН, **180**, 180 (1987).
6. Рассеяние света вблизи точек фазовых переходов, под. ред. Г.З. Камминза и А.П. Леванюка, М., Наука, 1990, с. 416.

Поступила в редакцию 12 ноября 1991 г.