

НИЗКОЧАСТОТНАЯ НЕУПРУГАЯ ОПАЛЕСЦЕНЦИЯ В ПОЛИКРИСТАЛЛАХ НИОБАТА КАЛИЯ

В.С. Горелик, С.Д. Точилин

В поликристаллах ниобата калия обнаружено резкое возрастание спектральной интенсивности низкочастотного неупругого рассеяния света вблизи точек структурных фазовых переходов. Наблюдаемый эффект связывается с "размягчением" кристаллической решетки вблизи температуры фазового перехода.

Температурная зависимость спектральной интенсивности низкочастотного комбинационного рассеяния (КР) в монокристаллах для определенной геометрии рассеяния характеризуется аномалиями вблизи точки фазового перехода [1,2]: с уменьшением частоты Ω спектральная интенсивность КР возрастает на два-три порядка. В настоящей работе впервые сообщается о проявлении аналогичного эффекта в кристаллическом порошке сегнетоэлектрика ниобата калия.

Изучение температурной зависимости спектральной интенсивности рассеяния света в исследуемых поликристаллах были выполнены по изочастотной методике [3]. Регистрация сигнала КР проводилась на спектрометре ДФС-24 при спектральной ширине щелей $0,5-1 \text{ см}^{-1}$. В качестве источника возбуждающего излучения использовался гелий-неоновый лазер ЛГН-104. Все исследования проводились по оптической схеме "на просвет"; размер зерна порошка составлял $\sim 10 \text{ мкм}$.

Для установления влияния фона возбуждающего излучения были проделаны измерения температурного хода интенсивности рассеянного излучения на несмещенной частоте ($\Omega = 0$), т.е. упругого, или рэлеевского рассеяния. При этом использовался абсорбционный светофильтр, действие которого было эквивалентно ослаблению возбуждающего сигнала двойным монохроматором на низких частотах.

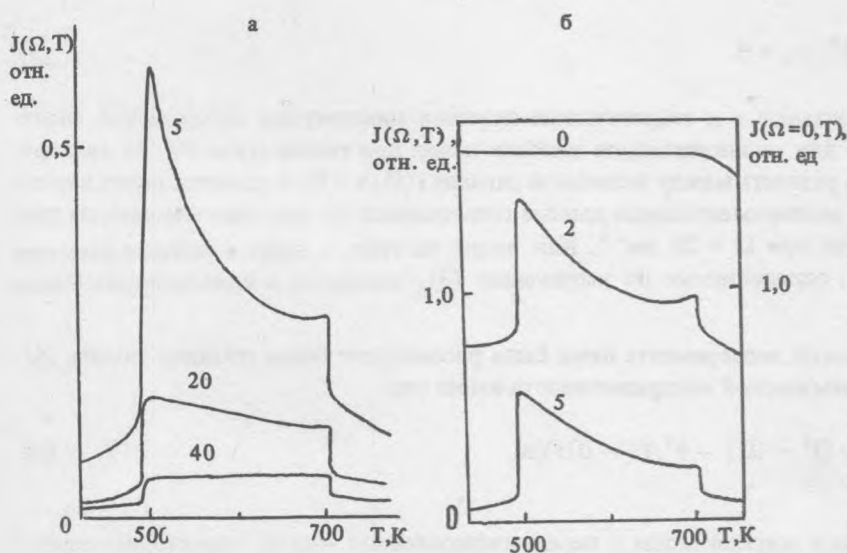


Рис. 1. Наблюдаемые изочастотные зависимости $J(\Omega, T)$ для поликристаллов ниобата калия. Цифры у кривых — частоты в см^{-1} ; а и б соответствуют различным значениям частот.

На рис. 1 приведены полученные изочастотные температурные зависимости $J(\Omega, T)$ для нескольких значений частот Ω . Как видно из рисунка, интенсивность упругого рассеяния не претерпевает каких-либо изменений в точках фазовых переходов (верхняя кривая на рис. 1б). В то же время интенсивность неупругого рассеяния резко изменяется в области двух исследуемых фазовых переходов; при этом с уменьшением частоты Ω "скачок" интенсивности в точках переходов ($\Theta_1 = 494$ К и $\Theta_2 = 705$ К) возрастает. Положение обсуждаемых пиков спектральной интенсивности на шкале температур оказывается мало зависящим от частоты Ω . В области наиболее низких частот (см. кривые, соответствующие 2 и 5 см^{-1}) характер изменения спектральной интенсивности приобретает вид неупругой низкочастотной опалесценции (ННО), т.е. интенсивность возрастает более чем на порядок по сравнению с сигналами вдали от точки перехода.

Важно отметить, что для рэлеевского рассеяния ($\Omega = 0$) в кристаллическом порошке никакой аномалии в области фазовых переходов не обнаруживается. Это свидетельствует о том, что обсуждаемые аномалии не могут быть объяснены за счет статических изменений характеристик частиц кристаллического порошка в точке перехода (их растрескивания, изменения показателя преломления и т.д.).

В настоящей работе был изучен эффект ННО в поликристаллах ниобата калия при структурном переходе из орторомбической в тетрагональную фазу. Ответственным за этот переход является мягкое колебание кристаллической решетки E-симметрии в тетрагональной фазе /4/.

Согласно /5/, выражение для спектральной интенсивности имеет вид:

$$J(\Omega, T) = \eta_0^2(T) [m(\Omega) + 1] \text{Im}\chi(\Omega, T). \quad (1)$$

Здесь $\chi^{-1}(\Omega, T) = (\Omega_0^2 - i\Omega\Gamma - \Omega^2)m$, $\eta_0(T)$ — равновесное значение параметра порядка, $m(\Omega)$ — фактор Бозе — Эйнштейна, $\chi(\Omega, T)$ — динамическая восприимчивость, обусловленная мягкой модой, Ω_0 — частота мягкой моды, Γ — ее затухание, m — масса осциллятора.

При количественном анализе неупругого рассеяния света использовались приведенные изочастотные зависимости $i(\Omega, x) = J(\Omega, T)/nT$, n — не зависящий от температуры коэффициент. Согласно /2/, приведенная интенсивность в случае релаксационного приближения ($\Omega \ll \Gamma$) для перехода первого рода имеет вид:

$$i(\Omega, x) = (b^2 x + \Omega^2)^{-1}, \quad (2)$$

где $x = \Theta_1 - T$, $b^2 x = \Omega_R^2$, Ω_R — "частота" релаксации мягкой моды, b — коэффициент.

Выражение (2) справедливо вблизи точки спинодали несимметричной фазы и характеризуется наличием максимума с координатами:

$$i_0 = 1/\Omega^2, \quad x_0 = 0. \quad (3)$$

В табл. 1 приведены экспериментальные и теоретические значения максимумов приведенной спектральной интенсивности, полученные для поликристаллов ниобата калия при температуре Θ_1 . За экспериментальные значения i_0 принималась разность между величиной сигнала $i(\Omega, x = 0)$ и уровнем шума в орторомбической фазе. Теоретические и экспериментальные данные совмещались по величине максимума приведенной спектральной интенсивности при $\Omega = 20 \text{ см}^{-1}$. Как видно из табл. 1, лишь в области высоких частот Ω теоретические значения i_0 , определяемые по выражению (3), находятся в удовлетворительном согласии с экспериментом.

Для объяснения таких особенностей эксперимента нами была рассмотрена более сложная модель /6/, согласно которой выражение для динамической восприимчивости имеет вид:

$$\chi^{-1}(\Omega, T) = [\Omega_\infty^2 - \Omega^2 - i\Omega\Gamma - \delta^2/(1 - i\Omega\tau)]m, \quad (4)$$

где δ — коэффициент взаимодействия мягкой моды с передемпфированной модой, характеризующейся временем дебаевской релаксации τ , $\Omega_\infty^2 = \Omega_0^2 + \delta^2$.

Экспериментальные и теоретические значения i_0 для поликристаллов $KNbO_3$. Значения нормированы на 100 при $\Omega = 20 \text{ см}^{-1}$

$\Omega, \text{см}^{-1}$	2	5	7	10	12	15	20	25	30	40	50	60
i_0												
Эксперимент	509	400	325	227	201	159	100	69	48,6	25,3	13,8	6,8
по формуле (3)	10^4	1600	816	400	278	178	100	64	44,4	25	16	11
по формуле (6)	481	400	336	250	205	154	100	69	50	29,4	19,2	13,5

С учетом (4) выражение для функции $i(\Omega, x)$ приобретает следующий вид:

$$i(\Omega, x) = \frac{1}{(bx^{1/2} + \Omega'_R)^2 + \Omega^2} + \frac{\delta^2 \Omega_Q \Gamma}{\Omega_0^2 \Omega_\infty^2 (\Omega_Q^2 + \Omega^2)}, \quad (5)$$

где $\Omega'_R = \delta^2 / \Gamma$ – предельная “частота” релаксации, $\Omega_Q = \tau^{-1} (\Omega_0^2 / \Omega_\infty^2)$.

Функция (5) при $\Omega = \text{const}$ имеет максимум с координатами:

$$i_0 = [(\Omega'_R)^2 + \Omega^2]^{-1} + \Delta, \quad x_0 = 0, \quad (6)$$

где $\Delta = \Gamma / \Omega^2 \tau \delta^2 = 1 / \Omega_R \Omega'_R \tau$.

Как видно из табл. 1, экспериментальные и теоретические значения i_0 , полученные по выражению (6), близки между собой во всем исследованном диапазоне частот Ω . При вычислении i_0 по формуле (6) величина Ω'_R полагалась равной 10 см^{-1} , а $\Delta = 0$.

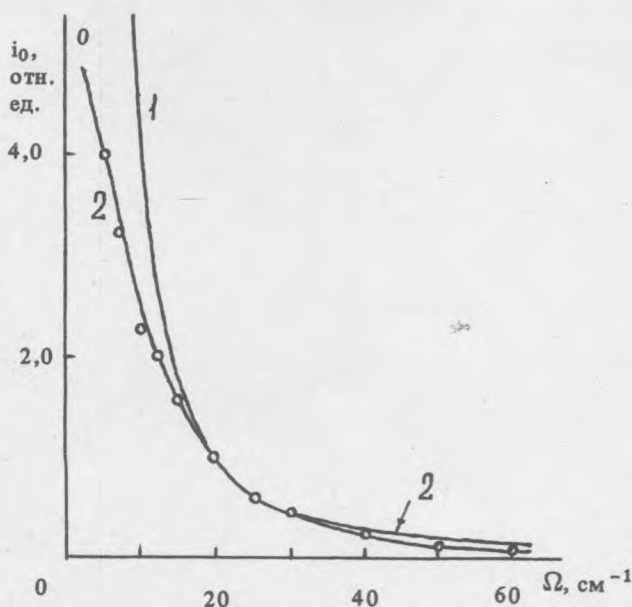


Рис. 2. Зависимость $i_0(\Omega)$ для фазового перехода при $\Theta_1 = 494 \text{ К}$. Точки соответствуют экспериментальным данным; кривая 1 построена в приближении одной мягкой моды (формула (3)); кривая 2 получена с учетом взаимодействия мягкой моды с низкочастотным релаксатором (формула (6)).

Как видно из рис. 2, экспериментальные значения хорошо ложатся на теоретическую зависимость $i_0(\Omega)$, учитывающую частотную дисперсию параметров мягкой моды (кривая 2). Однако на самых высоких исследованных частотах ($\Omega > 30 \text{ см}^{-1}$) лучшее соответствие теории с экспериментом получается для приближения одной мягкой моды, не взаимодействующей с другими модами кристаллической решетки (кривая 1).

Таким образом, в настоящей работе обнаружен эффект ННО в кристаллическом порошке ниобата калия и дана теория этого эффекта, удовлетворительно согласующаяся с экспериментом.

Можно полагать, что обсуждаемая аномалия низкочастотного неупругого рассеяния света носит общий характер и должна проявляться для всех поликристаллических объектов, претерпевающих фазовый переход, обусловленный "размягчением" кристаллической решетки. Исследования подобного рода открывают возможности для индикации и анализа с большой точностью фазовых переходов в дисперсных и гетерогенных системах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Горелик В. С. Изв. АН СССР, 49, 282 (1985).
2. Горелик В. С., Точилин С. Д. Препринт ФИАН № 121, М., 1985.
3. Горелик В. С., Иванова С. В. Краткие сообщения по физике ФИАН, № 11, 18 (1981).
4. Vozin D. G., Sciabrin A., in: Light Scattering in Solids, Proc. of the Third Intern Conf. on Light Scat. in Solids, ed. M. Balkanski, R.C.C. Leite, S.P.S. Porto, Flammarion Sciences, Paris; 1976, p. 856.
5. Гинзбург В. Л., Леванюк А. П., Собянин А. А. УФН, 130, 615 (1980).
6. Feder J., in: Local Properties at Phase Transitions, ed. K.A. Müller, A. Rigamonti, North-Holland, Amsterdam, 1976, p. 312.

Поступила в редакцию 18 июня 1986 г.