

УПРУГИЕ АНОМАЛИИ И СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО
РАССЕЯНИЯ СВЕТА В КРИСТАЛЛАХ $Pb_3(PO_4)_2$ И $Pb_3(P_{0,9}V_{0,1}O_4)_2$

Л. П. Авакянц ^{*)}, В. С. Горелик, Е. Ф. Дудник ^{**)},
П. С. Смирнов ^{*)}, Б. А. Струков ^{*)}

УДК 535.361

Приводятся результаты экспериментального исследования спектров комбинационного рассеяния и рассеяния Манделъштама-Бриллюэна в кристаллах $Pb_3(PO_4)_2$ и $Pb_3(P_{0,9}V_{0,1}O_4)_2$. Обсуждается взаимосвязь колебательного спектра с ферроэластическим фазовым переходом.

"Чистый" несобственный ферроэластик $Pb_3(PO_4)_2$ при $T = 180^\circ C$ претерпевает ферроэластический фазовый переход и в низкотемпературной фазе обнаруживает области спонтанной деформации /I/. При этом фазовый переход не сопровождается появлением сегнетоэлектрических доменов. С точки зрения динамической теории колебаний кристаллических решеток он может быть обусловлен размягчением в парафазе коротковолнового акустического колебания.

Известно /2,3/, что фазовый переход в ортофосфате свинца описывается параметром порядка, соответствующим точке L границы первой зоны Бриллюэна высокотемпературной фазы. В низкотемпературной фазе точка L переходит в центр зоны Бриллюэна, а соответствующее акустическое колебание становится оптическим. Это позволяет, таким образом, выявить возможные мягкие оптические колебания методом комбинационного рассеяния света /4/.

Данная работа посвящена исследованию спектров комбинационного рассеяния света (КР) и спектров рассеяния Манделъштама-Бриллюэна (РМБ) с целью выяснения взаимосвязи между низкочастотным

^{*)} Московский Государственный университет.

^{**)} Днепропетровский Государственный университет.

оптическим и акустическим фонами и влияния на них примеси типа замещения.

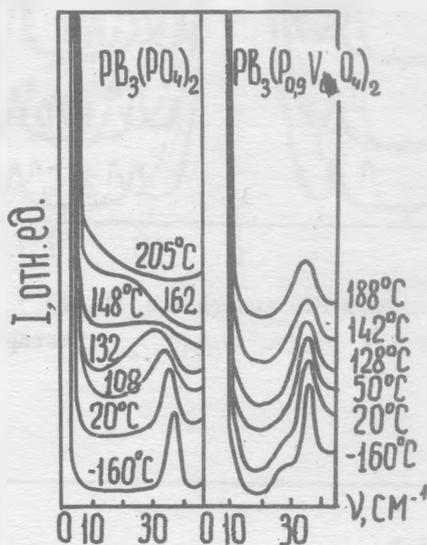
Спектры КР регистрировались на спектрометре ДФС-12. Возбуждение КР осуществлялось с помощью аргонового лазера с суммарной выходной мощностью ~ 1 Вт. Для получения спектров РМБ использовался гелий-неоновый лазер ЛГ-38 и сканируемый давлением интерферометр Фабри-Перо с областью дисперсии 37,5 Гц и резкостью ~ 30 . Для регистрации интенсивности использовался охлаждаемый ФЭУ-79 и система счета фотонов с последующей записью спектров на самописец.

На рис. 1 представлены спектрограммы комбинационного рассеяния света для кристаллов $Pb_3(PO_4)_2$ и $Pb_3(P_{0,9}V_{0,1}O_4)_2$ в диапазоне 0 - 50 cm^{-1} . Оба спектра снимались в поляризационной геометрии $\Upsilon(ZZ)X$, которая позволяла выявить тип симметрии A_g , характерный для мягкого оптического колебания.

Комбинационный максимум $\nu_1 = 37 cm^{-1}$ в спектре колебаний кристалла $Pb_3(PO_4)_2$ обнаруживает явно выраженную температурную зависимость. Это позволяет предположить, что данное колебание является мягким и именно оно ответственно за ферроэластический фазовый переход. В то же время как видно из рис. 1 спектр КР для кристалла $Pb_3(P_{0,9}V_{0,1}O_4)_2$ не проявляет явных особенностей, характерных для фазового перехода типа смещения. Обсуждавшийся пик ν_1 испытывает весьма малый частотный сдвиг в сторону возбуждающей линии и основные изменения в спектре при нагревании образца связаны с перераспределением интенсивности и появлением слабо выраженного максимума в низкочастотной области. Таким образом легирование кристаллов ортофосфата свинца примесью ванадия приводит, как это видно из спектров КР кристаллов $Pb_3(PO_4)_2$ и $Pb_3(P_{0,9}V_{0,1}O_4)_2$, к уменьшению лабильности кристаллической решетки при нагревании кристалла. Это позволяет также предположить, что возникшее при введении примеси внутрикристаллическое поле, обуславливает размытие фазового перехода. При этом спектрограммы КР, приведенные на рис. 1 в случае чистого образца не позволяют точно определить температуру фазового перехода, а в случае примесного не дают возможность надежно установить сам факт его наличия.

Естественно предположить, что как чистый, так и примесный кристаллы ортофосфата свинца, будучи ферроэластиками (о чём сви-

детельствует легко наблюдаемая в обоих случаях доменная структура), испытывает в точке фазового перехода аномалию упругих свойств. В связи с невозможностью определения точки фазового перехода по спектрограммам КР и с целью исследования характерных особенностей акустического колебательного спектра кристаллов ортофосфата свинца, те же самые образцы, на которых проводилась запись спектров КР, были исследованы методом РМБ.

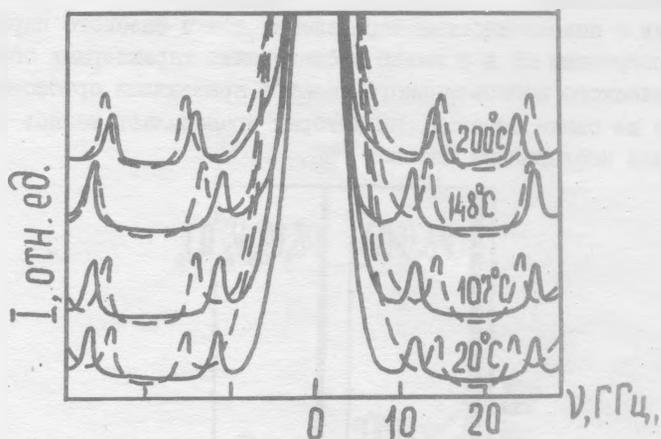


Р и с. 1. Спектр КР кристаллов $Pb_3(PO_4)_2$ и $Pb_3(P_{0,9}V_{0,1}O_4)_2$ для поляризационной геометрии $Y(ZZ)X$

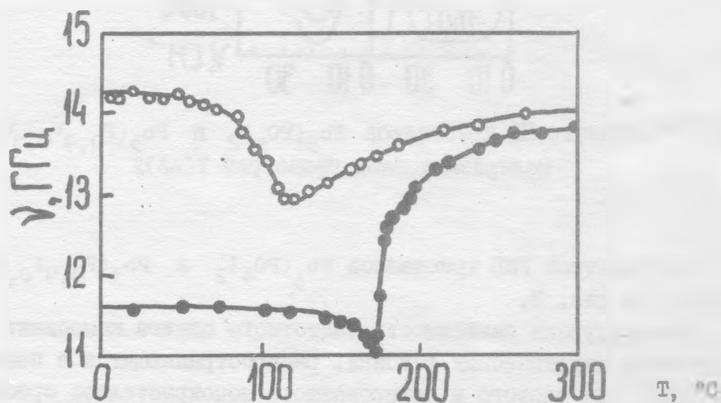
Вид спектров РМБ кристаллов $Pb_3(PO_4)_2$ и $Pb_3(P_{0,9}V_{0,1}O_4)_2$ показан на рис. 2.

Температурная зависимость частотного сдвига компонент РМБ на продольных акустических фоновых, распространяющихся в направлении $[110]$ для чистого и легированного монокристаллов ортофосфата свинца представлены на рис. 3.

Частотный сдвиг компонент РМБ в высокотемпературной фазе для данного направления определяется упругими постоянными C_{11} , C_{33} , C_{44} , C_{66} , C_{12} . Упругие постоянные C_{33} , C_{44} , C_{66} , C_{12} меняются с



Р и с. 2. Вид спектров РМБ кристаллов $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ (сплошная линия) и $\text{Pb}_3(\text{P}_{0,9}\text{V}_{0,1}\text{O}_4)_2$ (пунктир)



Р и с. 3. Температурная зависимость частоты компонент РМБ для $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ (●) и для $\text{Pb}_3(\text{P}_{0,9}\text{V}_{0,1}\text{O}_4)_2$ (○)

температурой линейно /5/ и аномальный ход температурной зависимости компонент РМБ является следствием аномального температурного хода модуля C_{II} . Из рис. 3 видно, что скорости квазипродольных акустических фононов, распространяющихся в направлении [110] испытывают резкие аномалии при приближении к температуре фазового перехода $T = 180^\circ\text{C}$, тогда как для легированного кристалла эти аномалии значительно меньше.

Таким образом, спектрограммы комбинационного рассеяния света и рассеяния Мандельштама-Бриллюэна обнаруживают явно выраженные оптическую и акустическую мягкие моды в колебательном спектре кристаллической решетки чистого кристалла ортофосфата свинца. Внедрение примеси ванадия приводит к замораживанию соответствующих оптических колебаний, препятствуя возрастанию лабильности решетки при приближении к фазовому переходу. При этом сам фазовый переход приобретает характерные признаки размытого перехода, что подтверждается уменьшением упругих аномалий и одновременно расширением температурного интервала их проявления в акустическом спектре.

Поступила в редакцию
9 апреля 1979 г.

Л и т е р а т у р а

1. L. H. Brixner, P. E. Bierstedt, W. F. Jaep, J. R. Barkley, *Mat. Res. Bull.*, **8**, 497 (1973).
2. I. Torres, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **71**, 141 (1975).
3. В. В. Гене, Е. Ф. Дудник, *ФТТ*, **17**, 2403 (1975).
4. I. P. Benoit, I. P. Chappelle, *Solid State Comm.*, **15**, 531 (1974).
5. CaO-Xuān An, I. P. Chappelle, *C. R. Acad. Sci., Paris*, **280**, B-543 (1975).