

# КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА НА ОБЕРТОННЫХ СОСТОЯНИЯХ ПОЛЯРНЫХ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ МОД В МОНОКРИСТАЛЛЕ ТАНТАЛАТА ЛИТИЯ

В. С. Горелик<sup>1,2</sup>, П. П. Свербиль<sup>1</sup>

*Исследовались спектры комбинационного рассеяния (КР) в монокристаллах танталата лития при 180-градусной геометрии рассеяния в широком спектральном диапазоне частот (50–2500 см<sup>-1</sup>). Зарегистрированы пики интенсивности КР, соответствующие фундаментальным поперечным (ТО) и продольным (ЛО) полярным оптическим модам этого кристалла. Обнаружено, что в высокочастотной области спектра (1300–2000 см<sup>-1</sup>) присутствуют пики интенсивности КР, частоты которых превышают значения удвоенных частот фундаментальных колебаний A<sub>1</sub>- и E-типов кристаллической решётки LiTaO<sub>3</sub>. Интенсивность этих пиков оказалась сравнимой с интенсивностью линий, соответствующих фундаментальным поперечным и продольным полярным оптическим модам A<sub>1</sub>- и E-типов. Проанализированы условия проявления связанных состояний полярных фононов в спектрах КР кристалла танталата лития.*

**Ключевые слова:** комбинационное рассеяние, обергон, танталат лития, фундаментальная мода, связанное состояние, бифонон.

*Введение.* Кристалл танталата лития (LiTaO<sub>3</sub>) при комнатной температуре характеризуется нецентросимметричной пространственной группой симметрии  $R3c(C_{3V}^6)$  и является пьезоэлектриком с большим значением спонтанной поляризации:  $P_s =$

<sup>1</sup> ФИАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 53; e-mail: sverbilpp@lebedev.ru.

<sup>2</sup> Московский государственный технический университет им. Н. Э. Баумана, 105005 Россия, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1.

50 мкКл/см<sup>2</sup> [1–4]. При температуре  $T_c = 933$  К в этом кристалле происходит сегнетоэлектрический переход в параэлектрическую фазу  $R\bar{3}c$  с появлением центра симметрии в точечной группе симметрии. Большое значение эффективного сечения комбинационного рассеяния (КР) на поперечных и продольных полярных оптических модах в этом кристалле [5–8] было использовано для генерации вынужденного комбинационного рассеяния (ВКР) в стоксовой и антистоксовой областях спектра. Высокие значения пьезоэлектрических коэффициентов этого кристалла обеспечили возможность его использования для генерации поверхностных акустических волн [9, 10]. Благодаря отсутствию центра инверсии в точечной группе симметрии ( $C_{3V}$ ) и высокому значению нелинейно-оптических коэффициентов в пироэлектрической фазе этот кристалл представляет интерес для лазерного возбуждения поляритонов, а также для создания параметрических генераторов с “down” и “up”-конверсией лазерного излучения.

Исследования спектров КР в кристалле  $LiTaO_3$  ранее проводились во многих работах [11–15]. Основная информация, полученная в результате этих исследований, состояла в анализе фундаментальных оптических мод  $A_1$ - и  $E$ -типов, проявляющихся в спектрах КР в соответствии с правилами отбора. Спектр частот этих колебаний находится в диапазоне 0–900 см<sup>-1</sup>. В данной работе ставилась задача анализа спектров КР танталата лития в более широком спектральном диапазоне, включая область обертоновых переходов (до 2500 см<sup>-1</sup>). Проанализирована возможность проявления в спектрах КР в этом спектральном диапазоне связанных состояний – антиполярных бифононов.

*Методика эксперимента.* Исследования спектров КР выполнены с использованием волоконно-оптического спектрометра типа BWS465-785Н. Экспериментальная методика анализа спектров КР со спектрометром такого типа подробно изложена ранее в работе [16]. Источником возбуждающего излучения служил полупроводниковый лазер, генерирующий непрерывное излучение с длиной волны  $\lambda = 785$  нм и средней мощностью 200 мВт. Исследовался ориентированный монокристалл танталата лития в виде параллелепипеда, в котором наибольшая сторона (20 мм) совпадала с направлением спонтанной поляризации  $P_s$  и соответствовала направлению кристаллографической оси  $Z$ . Номинально монокристаллы подвергались многократному нагреву и последующему охлаждению, что сопровождалось переходами из пироэлектрической в параэлектрическую фазу и обратно с образованием полидоменного кристалла. Использовались 180-градусные схемы регистрации КР:  $Z(XX; YY; XY)\bar{Z}$  и  $X(ZZ; ZY)\bar{X}$ , позволяющие анализировать поперечные и продольные моды  $A_1$ - и  $E$ -типов в соответствии с видом тензора КР в обсуждаемом кристалле. Для подавления возбуждающего излу-

чения применялся notch-фильтр, обеспечивающий регистрацию низкочастотных спектров, начиная с частоты  $50 \text{ см}^{-1}$  (вблизи возбуждающей линии). Рассеянный в образце свет фильтровался notch-фильтром в параллельном пучке рефокусатора. Далее сигнал КР попадал на вход миниспектрометра с многоэлементным приёмником. Спектральное разрешение при записи спектров КР составляло  $2\text{--}3 \text{ см}^{-1}$ . Применяемый волоконно-оптический метод регистрации позволил регистрировать спектры монокристаллов танталата лития при различных геометриях рассеяния с экспозициями до  $100 \text{ с}$ , в широком спектральном диапазоне:  $50\text{--}2500 \text{ см}^{-1}$ .

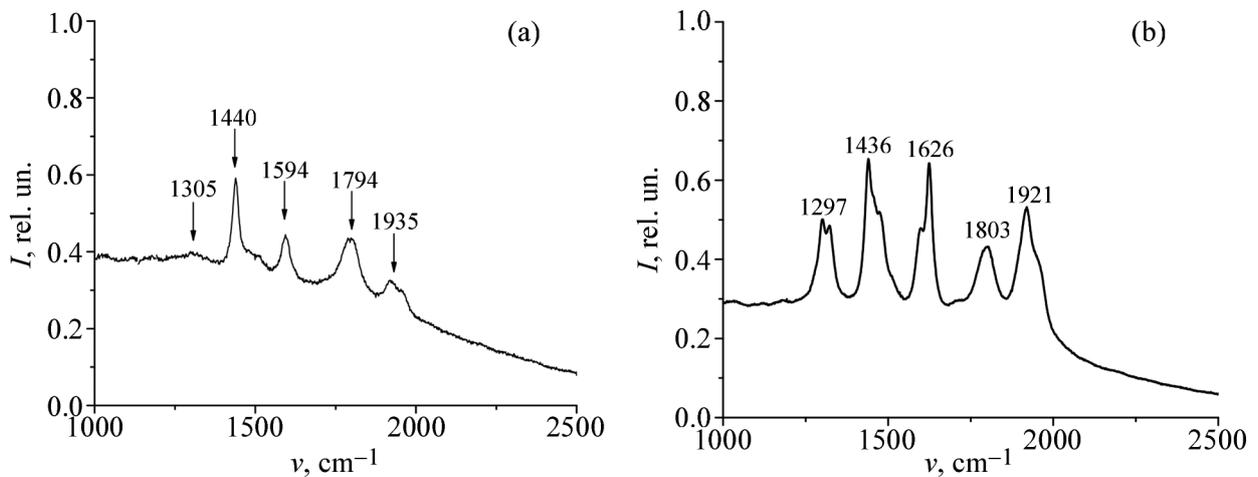


Рис. 1: Спектр КР второго порядка в монокристалле танталата лития при  $Z(XX;YY;XY)\bar{Z}$  (a) и  $X(ZZ;ZY)\bar{X}$  (b) геометриях рассеяния.

*Результаты и их обсуждение.* На рис. 1((a), (b)) показаны спектры КР второго порядка монокристалла полидоменного танталата лития, зарегистрированные в диапазоне  $1000\text{--}2500 \text{ см}^{-1}$  при поляризационных геометриях  $Z(XX;YY;XY)\bar{Z}$  и  $X(ZZ;ZY)\bar{X}$ . В этих спектрах обнаруживаются интенсивные резкие пики в области обертоновых частот полярных фононов. Как видно из этого рисунка, в обертоновой области спектра обнаруживаются интенсивные рамановские сателлиты с частотами  $\nu = 1305, 1440, 1594, 1794$  и  $1935 \text{ см}^{-1}$ . Интенсивность этих пиков оказалась сравнимой с интенсивностью линий, соответствующих поперечным и продольным полярным фундаментальным модам  $A_1$ - и  $E$ -типов. Наблюдаемые высокочастотные пики КР можно объяснить как проявление обертоновых состояний поперечных и продольных полярных фундаментальных оптических мод (см. табл. 1)  $9E(TO)$  ( $\nu = 730 \text{ см}^{-1}$ );  $8E(LO)$  ( $\nu = 650 \text{ см}^{-1}$ );  $9E(LO)$  ( $\nu = 866 \text{ см}^{-1}$ );  $4A_1(TO)$  ( $\nu = 600 \text{ см}^{-1}$ ) и  $4A_1(LO)$

( $\nu = 867 \text{ см}^{-1}$ ), подробно исследованных в предыдущих работах [11–14]. В высокочастотных спектрах обнаруживаются спутники, соответствующие возбуждению свободных “запутанных” пар полярных фононов, а также связанных состояний антиполярных бифононов с частотами 1440, 1594, 1794 и  $1935 \text{ см}^{-1}$ , превышающими удвоенные значения частот полярных оптических мод (см. рис. 1). Относительная интенсивность обертонов в спектрах КР изменялась в разных образцах и зависела от точки измерения. Это можно объяснить наличием доменных стенок, а также дефектов и неоднородностей в кристаллах танталата лития, концентрация которых была непостоянна в объеме кристалла. Вблизи этих неоднородностей эффективность КР может изменяться [17] из-за локального нарушения симметрии.

Т а б л и ц а 1

Значения частот  $A_1(Z)$  и  $E(X, Y)$  полярных колебаний кристаллической решетки танталата лития

№ моды	$A_1(Z)$				$E(X, Y)$								
	1	2	3	4	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\nu$ ТО, $\text{см}^{-1}$	208	256	358	600	142	208	256	314	381	381	462	591	661
$\nu$ LO, $\text{см}^{-1}$	255	355	405	864	190	–	279	–	380	453	–	660	864

Общая схема формирования связанных состояний фононов в кристаллах рассматривалась в теоретических работах [18–22]. В соответствии с этими работами, плотность двухфононных состояний  $\rho_2(\omega)$  вычисляется с помощью свертки  $F(\omega)$  однофононных функций Грина  $G_1(k, \omega)$  по формулам (1)–(5):

$$G_1(k, \omega) = \frac{\omega(k)}{2} \left( \frac{1}{\omega - \omega(k) + i\gamma} - \frac{1}{\omega + \omega(k) - i\gamma} \right), \quad (1)$$

$$F(\omega) = \frac{i}{(2\pi)^4} \int d^3k \int d\omega_1 (G_1(k, \omega - \omega_1) \cdot G_1(-k, \omega_1)). \quad (2)$$

Однофононная плотность состояний  $\rho_1(\omega)$  оптических LO-фононов в  $\text{LiTaO}_3$  с максимальной частотой  $\omega_0$  (см. табл. 1) зависит от частоты  $\omega$  вблизи  $\omega_0$  следующим образом:

$$\rho_1(\omega) = \alpha \sqrt{\omega_0 - \omega}. \quad (3)$$

Соотношение (2) с учетом (3) перепишем в виде:

$$F(\omega) = \frac{\omega_0^2}{4} \alpha \int_0^{\Delta} \sqrt{x} \left( \frac{1}{(\omega - 2\omega_0 + i\gamma) + 2x} \right) dx. \quad (4)$$

Здесь  $\Delta = 0.05\omega_0$  – диапазон частот фононов, учитываемый при интегрировании,  $\gamma = 0.03\omega_0$  – коэффициент затухания фононов. Интенсивность КР второго порядка пропорциональна плотности двухфононных состояний  $\rho_2(\omega)$ :

$$\rho_2(\omega) = -\frac{1}{\pi\omega_0^2} \text{Im} \left[ \frac{2F(\omega)}{(1 - \lambda F(\omega))} \right]. \quad (5)$$

Здесь  $\lambda$  – параметр ангармонизма решетки кристалла. В спектре КР на рис. 1 эти состояния проявляются в виде пиков в области обертоновых частот (1200–2000  $\text{см}^{-1}$ ). Пик при 1436  $\text{см}^{-1}$  располагается выше удвоенной частоты  $8E(LO)$ -фонона ( $2\omega_0 = 1300 \text{ см}^{-1}$ ); пик при 1920  $\text{см}^{-1}$  располагается выше удвоенной частоты  $4A_1(LO)$ -фонона ( $2\omega_0 = 1732 \text{ см}^{-1}$ ). На рис. 2 приведено сопоставление экспериментально измеренного спектра КР с рассчитанным по формулам (3)–(5) с параметрами  $\omega_0 = 650 \text{ см}^{-1}$ ,  $\lambda = 0.08$  и  $\omega_0 = 866 \text{ см}^{-1}$ ,  $\lambda = 0.08$  спектром бифононов в  $\text{LiTaO}_3$  (показан пунктиром). При этом частоты бифононов повышаются при положительных значениях константы ангармонизма.

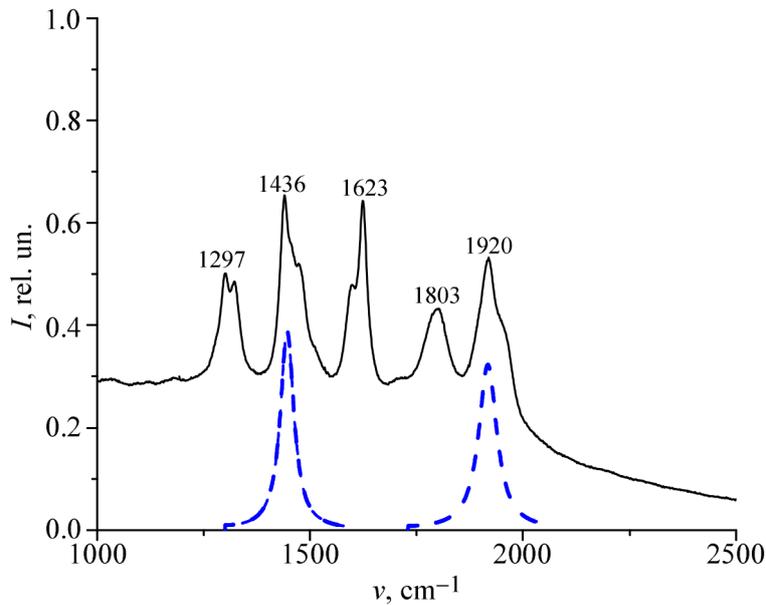


Рис. 2: Сопоставление экспериментально измеренного спектра КР с расчетным спектром (пунктир) бифононов в  $\text{LiTaO}_3$ .

В связи с этим мы полагаем, что, с учетом эффектов ангармонизма и высокой плотности фононных состояний, вблизи критических точек колебательных спектров формируются связанные состояния пар фононов, относящихся к зеркально-симметричным

точкам зоны Бриллюэна. При этом волновой вектор бифона (связанного состояния двух фононов) оказывается близким к нулю. Соответственно, бифоны разрешены для наблюдения в спектре КР.

*Заключение.* Таким образом, в данной работе в результате исследований спектров КР в монокристаллах танталата лития в широком спектральном диапазоне ( $50\text{--}2500\text{ см}^{-1}$ ) обнаружены интенсивные комбинационные спутники в высокочастотной области спектра. Присутствие таких спутников объясняется как результат обертоновых переходов фундаментальных мод кристаллической решётки этого кристалла, соответствующих поперечным и продольным полярным оптическим возбуждениям танталата лития. В обертоновых спектрах КР обнаруживаются спутники, соответствующие проявлению свободных “запутанных” пар фононов, а также связанных состояний – бифононов. Связанные полярные возбуждения  $E(X, Y; TO)$ - и  $A_1(Z; TO)$ -типов соответствуют поперечным квадрупольным осцилляциям электромагнитного поля. Связанные полярные возбуждения  $E(X, Y; LO)$ - и  $A_1(Z; LO)$ -типа соответствуют продольным бифонам. Интенсивность КР на обертоновых переходах оказалась сравнимой с интенсивностью КР на фундаментальных полярных  $A_1(Z)$  и  $E(X, Y)$  модах в монокристаллах танталата лития. Ранее в кристаллах танталата лития наблюдалось вынужденное КР на поперечных и продольных полярных модах при использовании в качестве возбуждающего излучения интенсивных импульсных лазеров видимого диапазона [23]. Сравнительно большая интенсивность спонтанного КР на поперечных квадрупольных осцилляциях электромагнитного поля в кристалле танталата лития открывает возможность для генерации интенсивных когерентных поперечных квадрупольных [24–27] волн на выходе из этого кристалла, в свободном пространстве.

Данная работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (грант № 20-52-00002).

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] J. Imbrock, S. Wevering, K. Buse, and E. Kratzig, *JOSA B* **16**, 1392 (1999). DOI: 10.1364/JOSAB.16.001392.
- [2] T. Hatanaka, K. Nakamura, T. Taniuchi, et al., *Optics Letters* **25**, 651 (2000). DOI: 10.1364/ol.25.000651.
- [3] I. P. Kaminow, and W. D. Jr. Johnston, *Physical Review* **160**, 519 (1967). DOI: 10.1103/PhysRev.160.519.

- [4] A. F. Penna, A. Chaves, P. da R. Andrade, and S.P.S. Porto, *Physical Review B* **13**, 4907 (1976). DOI: 10.1103/PhysRevB.13.4907.
- [5] C. Raptis, *Physical Review B* **38**, 10007 (1988). DOI: 10.1103/physrevb.38.10007.
- [6] I. Tomeno, and S. Matsumura, *Physical Review B* **38**, 606 (1988). DOI: 10.1103/physrevb.38.606.
- [7] A. Hushur, S. Gvasaliya, B. Roessli, et al., *Physical Review B* **76**, 064104 (2007). DOI: 10.1103/PhysRevB.76.064104.
- [8] K. M. Rabe, C. H. Ahn, and J.-M. Triscone, *Physics of Ferroelectrics, a Modern Perspective. Topics in Applied Physics* (Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 2007). <https://link.springer.com/book/10.1007/978-3-540-34591-6>, ISBN 978-3-540-34591-6.
- [9] Y. Xu, *Ferroelectric Materials and their Applications* (Elsevier, North Holland, Amsterdam, 1991). DOI: 10.1016/C2009-0-12800-3.
- [10] S. Sanna, S. Neufeld, M. Ruesing, et al., *Physical Review B* **91**, 224302 (2015). DOI: 10.1103/PhysRevB.91.224302.
- [11] W. D. Jr. Johnston, and J. P. Kaminov, *Physical Review* **168**, 1045 (1968). DOI: 10.1103/PhysRev.168.1045.
- [12] В. С. Горелик, *Известия АН СССР. Серия физическая* **49**, 282 (1985).
- [13] В. С. Горелик, П. П. Свербиль, А. И. Водчиц, Ю. П. Войнов, *Известия РАН. Серия физическая* **82(3)**, 299 (2018). DOI: 10.3103/S1062873818030085.
- [14] V. S. Gorelik, S. D. Tochilin, and M. M. Sushchinsky, *Journal of Molecular Structure* **143**, 83 (1986). DOI: 10.1016/0022-2860(86)85210-3.
- [15] M. Friedrich, A. Schindlmayr, W. G. Schmidt, and S. Sanna, *Physica Status Solidi B* **253**, 683 (2016). DOI: 10.1002/pssb.201552576.
- [16] С. Д. Абдурахмонов, В. С. Горелик, *Оптика и спектроскопия* **127(4)**, 532 (2019). DOI: 10.21883/OS.2019.10.48352.168-19.
- [17] V. Ya. Shur, P. S. Zelenovskiy, M. S. Nebogatikov, et al., *Journal of Applied Physics* **110**, 052013 (2011). DOI: 10.1063/1.3623778.
- [18] M. H. Cohen, and J. Ruvalds, *Physical Review Letters* **23**, 1378 (1969). DOI: 10.1103/PhysRevLett.23.1378.
- [19] J. Ruvalds, A. Zawadowski, *Physical Review B* **2**, 1172 (1970). DOI: 10.1103/PhysRevB.2.1172.
- [20] J. Ruvalds, and A. Zawadowski, *Solid State Communications* **9**, 129 (1971). DOI: 10.1016/0038-1098(71)90271-7.

- [21] V. M. Agranovich, and I. T. Lalov, *Journal of Experimental and Theoretical Physics* **34**, 350 (1972).
- [22] L. P. Pitaevskii, *Journal of Experimental and Theoretical Physics* **43**, 382 (1976).
- [23] V. S. Gorelik, N. V. Sidorov, P. P. Sverbil, and A. I. Vodchits, *Proc. SPIE 10176, Asia-Pacific Conference on Fundamental Problems of Opto- and Microelectronics* (2016) 101761H. DOI: 10.1117/12.2268158.
- [24] В. С. Горелик, *Известия РАН. Серия физическая* **80(7)**, 855 (2016). DOI: 10.3103/S1062873816070145.
- [25] В. С. Горелик, В. О. Гладышев, В. Л. Кауц, *Краткие сообщения по физике ФИАН* **45(2)**, 10 (2018). DOI: 10.3103/S1068335618020021.
- [26] V. S. Gorelik, and V. V. Filatov, *Journal of Physics: Conf. Series* **1051**, 012012 (2018). DOI: 10.1088/1742-6596/1051/1/012012.
- [27] V. S. Gorelik, *Journal of Physics: Conf. Series* **1051**, 012032 (2018). DOI: 10.1088/1742-6596/1051/1/012032.

Поступила в редакцию 2 сентября 2020 г.

После доработки 19 января 2021 г.

Принята к публикации 20 января 2021 г.