

©1995

КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКЕ LaBGeO_5

*Р.В.Писарев, М.Серан**

Физико-технический институт им.А.Ф.Иоффе Российской академии наук,
194021, Санкт-Петербург, Россия
(Поступила в Редакцию 27 апреля 1995 г.)

Исследованы поляризационные спектры комбинационного рассеяния нового одноосного сегнетоэлектрика LaBGeO_5 ($T_c \simeq 805$ K) в температурном интервале от 190 K до 1050 K. Предложена возможная интерпретация различных групп линий. Установлено, что выше T_c число полносимметричных мод в спектре уменьшается примерно вдвое, что находится в согласии с изменением структуры от $P3_121$. При повышении температуры наблюдается аномальное поведение одной низкочастотной поперечной моды $A(T)$ (148 cm^{-1} при $T = 190$ K), характеризующееся существенным уменьшением частоты и уширением, что типично для мягких мод при переходах типа смещения. Однако частота этой моды не обращается в нуль вблизи T_c . Выше T_c упомянутая мода сливается с другими модами в области $\approx 100 \text{ cm}^{-1}$.

Борогерманат лантана LaBGeO_5 (LBGO) является новым материалом, который привлек к себе значительное внимание в последние несколько лет [1–7]. Он кристаллизуется в нецентросимметричной структуре типа стилвеллита CeBSiO_5 , описываемой при комнатной температуре тригональной пространственной группой $C_3^2 - P3_1$ [8]. Диэлектрические исследования [5,6] и исследование теплоемкости [7] показали, что в LBGO при $T_c \simeq 805$ K имеется фазовый переход из низкотемпературной сегнетоэлектрической фазы в высокотемпературную параэлектрическую фазу, описываемую предположительно нецентросимметричной пространственной группой $P3_121$ [5]. В литературе приводились также несколько отличные от указанного выше значения для T_c , а также сообщалось о наличии дополнительных особенностей на температурных зависимостях диэлектрической проницаемости и теплоемкости [5–7], связанных, возможно, с дефектами [7]. Для константы Кюри приводятся значения от $2.7 \cdot 10^3$ K [5] до $1.0 \cdot 10^4$ K [6,7], что примерно на порядок меньше значений, обычно наблюдаемых в других оксидных сегнетоэлектриках с переходами типа смещения, но заметно больше, чем в сегнетоэлектриках типа порядок–беспорядок [9]. Отсутствие

* М.Серан (M.Serhane) во время выполнения работы являлся сотрудником Лаборатории механических и термодинамических свойств материалов Университета Пари-Нор (Laboratoire PMTM, Université Paris-Nord), Франция.

качественно и гистерезисов в диэлектрических и оптических исследованиях говорит о том, что фазовый переход в LBGO является переходом второго рода, причем высокотемпературная фаза является нецентросимметричной, как это следует из результатов по генерации второй оптической гармоники при температурах выше T_c [5].

Спектры комбинационного рассеяния LBGO изучались ранее лишь при комнатной температуре и либо на поликристаллических образцах [1], либо в смешанных поляризациях [2], что не позволяет дать однозначное объяснение наблюдаемых линий с модами A и E тригональной группы $P3_1$. В настоящей работе мы сообщаем о результатах исследования поляризованных спектров комбинационного рассеяния в широком температурном интервале и даем их анализ в связи с симметрией кристалла и с ее изменениями при фазовом переходе.

1. Методические замечания

В экспериментах использовались монокристаллы LBGO, выращенные методом Чохральского; детали метода выращивания были описаны в [4]. Спектры комбинационного рассеяния регистрировались с использованием тройных спектрометров типа Coderg и Dilog, контролируемых компьютерами. В качестве источника возбуждения использовался аргоновый ионный лазер с длиной волны 514.5 нм и с мощностью возбуждающей линии в пределах от 150 до 240 мВт. Точность определения частот линий комбинационного рассеяния составляла примерно 0.5 cm^{-1} . Температурные исследования проводились с использованием криостатов и специально сконструированных печей. Образцы вырезались из ориентированных рентгенографически буль монокристаллов. Образцы имели форму параллелепипедов с полированными гранями с типичными размерами 2–5 мм.

2. Тензоры комбинационного рассеяния LBGO

Тригональная элементарная ячейка LaBGeO_5 содержит три формульные единицы, $Z = 3$ [2,3,7]. Ионы V^{3+} находятся в слегка искаженных тетраэдрических позициях, образующих винтовые цепочки вдоль тригональной оси $c(z)$. Ионы Ge^{4+} также находятся в слегка искаженных тетраэдрических позициях. Большие ионы La^{3+} находятся в позициях, образованных девятью ионами кислорода; эти позиции расположены внизу и вверху GeO_4 -тетраэдров в направлениях оси c . Каждый La-полиэдр имеет общие ребра с двумя GeO_4 -тетраэдрами, двумя VO_4 -тетраэдрами и двумя соседними La-полиэдрами. В стиллвеллите CeBSiO_5 тригональная симметрия $P3_121$ понижается до группы $P3_1$ только за счет смещений иона V^{3+} и одного из пяти ионов кислорода O^{2-} , в основном вдоль направления полярной оси третьего порядка [8]. В LBGO все ионы находятся в общих позициях с локальной симметрией C_1 [3].

В элементарной ячейке LaBGeO_5 имеются 24 атома, т.е. 72 степени свободы, что, за вычетом трех акустических мод, дает 69 оптических мод. В центре зоны Бриллюэна эти 69 мод имеют следующие свойства: 1) 23 невырожденные моды типа $A(z)$, активные в комбинационном рассеянии и в инфракрасных спектрах; 2) 23 вырожденные моды типа $E(x, y)$, активные в комбинационном рассеянии и в инфракрасных спектрах.

При пренебрежении полярными эффектами тензоры комбинационного рассеяния этих мод имеют следующий вид [10]:

$$\begin{array}{ccc|ccc|ccc} a & 0 & 0 & c & d & e & d & -c & -f \\ 0 & a & 0 & d & -c & f & -c & -d & e \\ 0 & 0 & b & e & f & 0 & -f & e & 0 \end{array} \quad (1)$$

$A(z) \qquad E(x) \qquad E(y)$

Из вида этих тензоров следует, что в поляризации (zz), где первый и второй значки в (zz) указывают поляризацию возбуждающего и рассеянного света соответственно, наблюдаются только A -моды. Спектры комбинационного рассеяния в поляризациях (xy), (xz) и (yz) формируются только E -модами. Спектры в поляризациях (xx) и (yy) определяют одновременно A - и E -моды.

Данный анализ спектров в полярном кристалле справедлив лишь при отсутствии электростатического взаимодействия, т.е. когда волновой вектор фононов \hat{q} параллелен или перпендикулярен оси c . В случае произвольной ориентации волнового вектора фонона \hat{q} все «чистые» полярные моды оказываются связанными друг с другом из-за действующих электростатических взаимодействий. Частоты смешанных мод даются корнями определителя [11]:

$$\left| (\Omega_j^2 - \omega^2) \delta_{ij} + \frac{(\hat{q} \cdot M_i)(\hat{q} \cdot M_j)}{\epsilon_0 \epsilon_\infty(\hat{q})} \right| = 0, \quad (2)$$

где Ω_j — частота «чистой» моды с индексом j , M_j — диэлектрическая поляризация, которая в случае тригонального кристалла параллельна оси c для A -мод и перпендикулярна этой оси для E -мод. Значение $\epsilon_\infty(\hat{q})$ зависит от угла θ между \hat{q} и осью c следующим образом:

$$\epsilon_\infty(\hat{q}) = \epsilon_\infty^\perp + (\epsilon_\infty^\parallel - \epsilon_\infty^\perp) \cos^2 \theta, \quad (3)$$

где $\epsilon_\infty^\parallel$ и ϵ_∞^\perp — высокочастотные значения диэлектрической проницаемости вдоль и перпендикулярно оси c соответственно.

Из уравнения (2) непосредственно следует, что полярные фононы, распространяющиеся вдоль оси c ($\theta = 0$), являются поперечными (TO) фононами типа $E(x, y)$ и продольными (LO) фононами типа $A(z)$. С другой стороны, полярные фононы, распространяющиеся в c -плоскости ($\theta = \pi/2$), являются поперечными (TO) фононами типа $A(z)$ и поперечными (TO) и продольными (LO) фононами типа $E(x, y)$.

При произвольном значении угла θ имеются в общем случае 23 поперечные E -моды и 46 смешанных E и A -мод. Первая группа этих мод сохраняет свои «чистые» частоты Ω_j , и они подчиняются тем же правилам отбора для E -мод, которые имеют место в спектрах комбинационного рассеяния в неполярных кристаллах. Вторая группа характеризуется смешением A и E -мод и изменением значений их «чистых» частот. Как уже отмечалось выше, ранее спектры комбинационного рассеяния LBGGO были исследованы лишь на поликристаллах [1] или в смешанных поляризациях $z(xy)x$, $z(xz)$, $z(yu)x$ и $z(yz)x$ (см., например, рис. 2 в [4]), что исключает возможность корректного отнесения наблюдаемых линий спектра к A - или E -представлениям.

Выше рассмотрены сегнетоэлектрического перехода T_c предполагаемая симметрия $LBGO D_3$, пространственная группа $P3_121$ [5]. В этом случае тензоры комбинационного рассеяния имеют следующий вид [9]:

$$\begin{array}{ccc} \left| \begin{array}{ccc} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{array} \right| & \left| \begin{array}{ccc} c & 0 & 0 \\ 0 & -c & d \\ 0 & d & 0 \end{array} \right| & \left| \begin{array}{ccc} 0 & -c & -d \\ -c & 0 & 0 \\ -d & 0 & 0 \end{array} \right| \\ A_1 & E(x) & E(y) \end{array} \quad (4)$$

23 E -моды низкотемпературной фазы переходят в 23 E -моды высокотемпературной фазы, и хотя вид тензоров для этих мод слегка изменяется, основные правила отбора остаются неизменными. С другой стороны, 23 $A(z)$ -моды низкотемпературной сегнетоэлектрической фазы переходят в 12 мод типа A_1 , активных в комбинационном рассеянии, и в 11 $A_2(z)$ -мод, неактивных в комбинационном рассеянии. Таким образом, можно ожидать уменьшения числа мод с 23 до 12 в поляризации (zz) при переходе в высокотемпературную фазу.

3. Спектры комбинационного рассеяния $LBGO$ при $T = 295$ К

Наиболее полное исследование спектров комбинационного рассеяния было проведено при комнатной температуре. Всего было зарегистрировано 24 спектра в спектральном интервале до 1200 см^{-1} в 90° и 180° -геометриях рассеяния. Для волновых векторов фононов вдоль и перпендикулярно оптической оси с спектры по своим основным характеристикам распадаются на три группы.

Г р у п п а 1. Поперечные A -моды были исследованы в геометриях $x(zz)\bar{x}$, $y(zz)\bar{y}$, $x(zz)y$. На рис. 1, *a* приведен спектр $x(zz)\bar{x}$, который позволяет надежно выделить 23 линии, как это и ожидалось на основе симметричного анализа, см. п. 3. Частоты A -мод приведены в таблице. Аналогичный вид имеют спектры $y(zz)\bar{y}$ и $x(zz)y$, хотя относительные интенсивности некоторых линий несколько изменяются при изменении геометрии. Число линий и их частоты одинаковы для этой группы спектров поперечных A -мод.

Г р у п п а 2. Поперечные моды типа $E(x, y)$ исследовались в геометрии $z(xy)\bar{z}$. Типичный спектр поперечных $E(x, y)$ мод приведен на рис. 1, *b*. Интенсивность рассеяния в этом случае ниже, чем для A -мод. Частоты E -мод также приведены в таблице, около 10 из них совпадают со значениями частот в поляризации (zz). По нашему мнению, этот псевдосмешанный характер линий происходит из-за квазивырождения соответствующих мод. К данной группе относятся также спектры, наблюдаемые в геометриях $z(xx)\bar{z}$ и $z(yy)\bar{z}$, в которых, согласно правилам отбора, (см. п. 3), должны проявляться также фононы типа $A(z)(LO)$. Идентичность спектров в трех диагональных поляризациях говорит о слабой интенсивности рассеяния на продольных модах $A(z)$. К этой же группе относятся спектры в геометриях $x(yu)\bar{x}$ и $y(xx)\bar{y}$, что свидетельствует о слабой интенсивности рассеяния на модах $A(z)(TO)$ и $E(x, y)(LO)$ в поляризациях (xx) и (yy) .

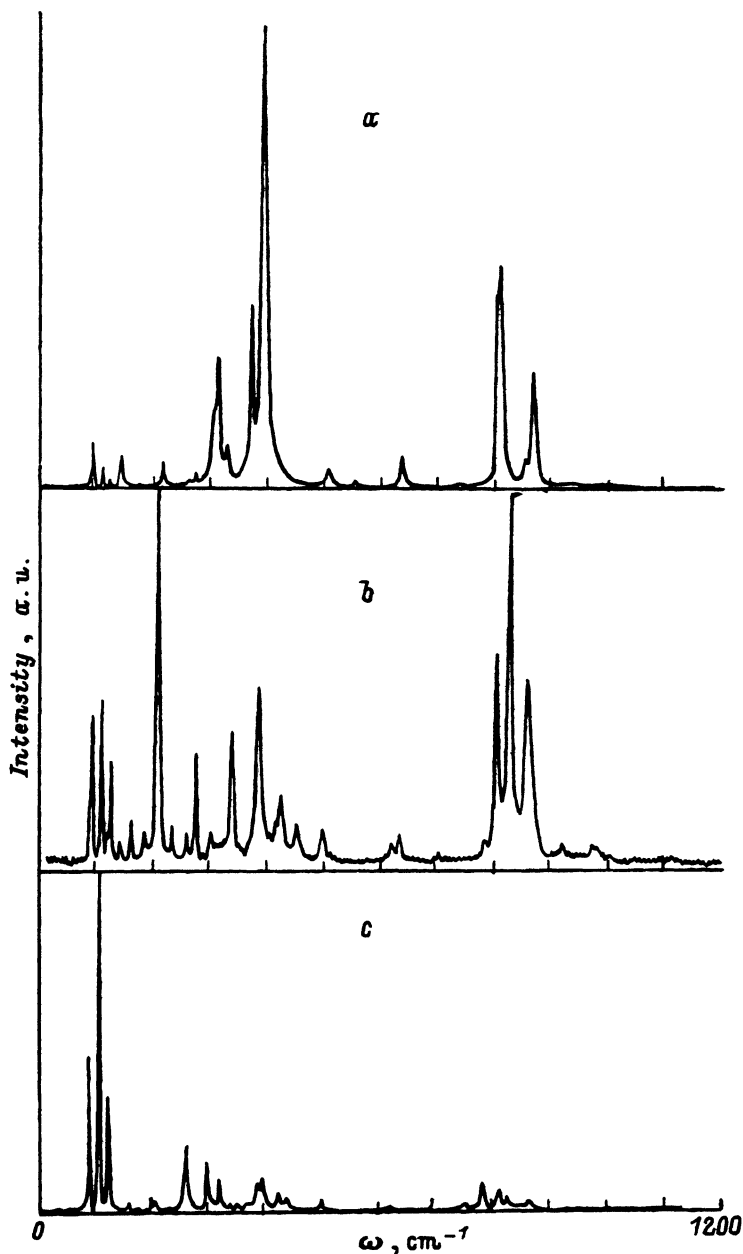


Рис. 1. Три типа характерных спектров комбинационного рассеяния LaBGe_3 при $T = 295 \text{ K}$.

$a - A(z)TO, x(zz)\bar{x}$; $b - E(x,y)(TO), z(xy)\bar{z}$; $c - E(x,y)(TO + LO), x(yz)\bar{x}$.

Г р у п п а 3. К этой группе относятся спектры, наблюдаемые в геометриях типа $z(yz)x$, $z(xz)y$, $z(yz)y$, т.е. при поляризациях типа (xz) и (yz) . Характерный спектр этой группы приведен на рис. 1, c , а частоты линий даны в таблице. В этой группе отсутствует линия $\omega_4 = 146 \text{ cm}^{-1}$, проявляющая anomальное температурное поведение (см. п. 5).

Частоты (в см^{-1}) линий комбинационного рассеяния в LaBGeO_5 для трех основных групп спектров при $T = 295 \text{ K}$

$A(T)$	$E(T)$	$E(T + L)$	$A(T)$	$E(T)$	$E(T + L)$
$x(zz)x$	$z(xx)z$	$x(yz)x$	$x(zz)x$	$z(xy)z$	$x(yz)x$
$y(zz)y$		$y(zx)y$	$y(zz)y$		$y(zx)y$
$x(zz)y$		$x(yz)y$	$y(zz)y$		$x(yz)y$
		$x(zx)y$			$x(zx)y$
96.0	94.5	<u>94.4</u>	-	-	441.6
				455.8	
111.3	111.2	<u>111.3</u>	505.9	499.3	502.2
-	121.6	-	551.2	555.0	-
126.8	126.4	<u>126.8</u>		618.4	621.6
146.3	146.2	-	632.4	634.0	632.0
-	165.0	164.4	-	700.0	701.0
				726.0	-
175.0	-	-	734.0	-	-
-	-	180.0	-	750.0	753.0
-	187.7	187.8	-	-	756.0
-	-	204.6	-	785.7	784.8
-	<u>208.5</u>	209.1	<u>801.4</u>	-	800.0
217.0	-	216.2	<u>805.2</u>	<u>805.9</u>	-
-	224.0	-			
-	234.5	236.0	-	-	<u>812.0</u>
-	260.1	261.2	-	<u>826.8</u>	826.6
263.9	-	<u>265.3</u>	-	-	836.0
275.1	<u>275.2</u>	275.6	850.2	-	-
303.2	302.5	<u>302.3</u>	<u>866.1</u>	<u>860.9</u>	864.8
			-	868.0	-
<u>310.5</u>	310.7	311.0	-	920.4	925.0
326.7	-	322.2	-	-	930.0
-	339.5	338.5	936.0	-	-
-	-	355.5	-	976.2	979.0
<u>371.0</u>	-	371.2	997.2	-	-
	383.0	-			
<u>391.8</u>	<u>387.7</u>	389.0	-	-	1020.0
-	-	398.0	-	-	1045.0
-	-	414.0	-	1090.0	1095.0
-	425.9	426.1	-	-	1113.0

Примечание. Во втором ряду указаны типичные геометрии. В каждой группе подчеркнута несколько наиболее интенсивных линий.

Сопоставление спектров поперечных $A(z)$ и $E(x, y)$ -мод со спектрами, допускающими наблюдение продольных или косых мод, показывает, что электростатические эффекты проявляются слабо и спектры в большей степени зависят от поляризации падающего и рассеянного излучения, чем от направления волнового вектора. Тем не менее для

некоторых мод можно говорить о существовании небольшого расщепления между поперечными и продольными модами. Кроме того, для некоторых линий при переходе от одной геометрии к другой наблюдаются изменения в интенсивностях при неизменной частоте.

Полученные спектры комбинационного рассеяния достаточно сложны и их однозначная интерпретация на сегодняшний день, по-видимому, невозможна. Тем не менее на основе полученных ранее [1,12] и в данной работе спектров можно предположить возможный вариант идентификации наблюдаемых групп линий. В LBGO тетраэдры VO_4 содержат наиболее легкие ионы V^{3+} и характеризуются более короткими длинами связей центрального иона с кислородом ($d_{av.} = 1.47 \text{ \AA}$) в сравнении с тетраэдрами GeO_4 и полиэдрами LaO_9 [4]. Следовательно, наиболее высокочастотные линии в области $900\text{--}1100 \text{ cm}^{-1}$, наблюдаемые в инфракрасных спектрах комбинационного рассеяния, следует отнести к преимущественно антисимметричным валентным колебаниям тетраэдра VO_4 . Антисимметричный характер этих колебаний приводит к очень сильному электродипольному поглощению для инфракрасных полос [1] и, наоборот, к очень слабой интенсивности соответствующих линий комбинационного рассеяния. Слабые линии в спектрах рассеяния в области $500\text{--}700 \text{ cm}^{-1}$ можно отнести к смешанным валентно-деформационным колебаниям тетраэдров VO_4 . Проявление чисто деформационных колебаний можно ожидать в области $400\text{--}500 \text{ cm}^{-1}$. Тетраэдры GeO_4 в сравнении с тетраэдрами VO_4 характеризуются более тяжелым центральным ионом и более длинными связями Ge-O ($d_{av.} = 1.74 \text{ \AA}$). Следовательно, соответствующие колебания должны иметь более низкие частоты для тетраэдров GeO_4 , чем для тетраэдров VO_4 , и группа интенсивных линий в области $800\text{--}900 \text{ cm}^{-1}$ может быть отнесена к валентным колебаниям тетраэдров GeO_4 . Другую группу интенсивных линий в поляризации (zz) в области $300\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$ можно отнести к деформационным колебаниям тетраэдров GeO_4 . Низкочастотную часть спектра комбинационного рассеяния следует связать с внешними колебаниями, а также с трансляционным движением тяжелых ионов La^{3+} в кислородных полиэдрах. Но, несомненно, взаимодействие кислородных полиэдров между собой и с тетраэдрами GeO_4 и VO_4 сильно усложняют картину низкочастотных спектров, и на данном этапе, по-видимому, не следует стремиться к более конкретно-отождествлению отдельных линий.

4. Температурная зависимость спектров комбинационного рассеяния

Исследования диэлектрической проницаемости, оптического дву-преломления и теплоемкости показали [5-7], что в кристалле LBGO при $T_c \approx 805 \text{ K}$ имеет место фазовый переход второго рода из сегнетоэлектрической в параэлектрическую фазу. Хотя этот переход характеризуется сравнительно небольшим значением константы Кюри $C = 10^3\text{--}10^4 \text{ K}$, характерным для переходов типа порядок-беспорядок, анализ имеющихся результатов говорит в пользу того, что фазовый переход в LBGO является, скорее, переходом типа смещения. В таком случае можно ожидать существования в сегнетоэлектрической фазе полносимметричной поперечной мягкой моды типа $A(z)TO$ в спектрах комбинационного рассеяния.

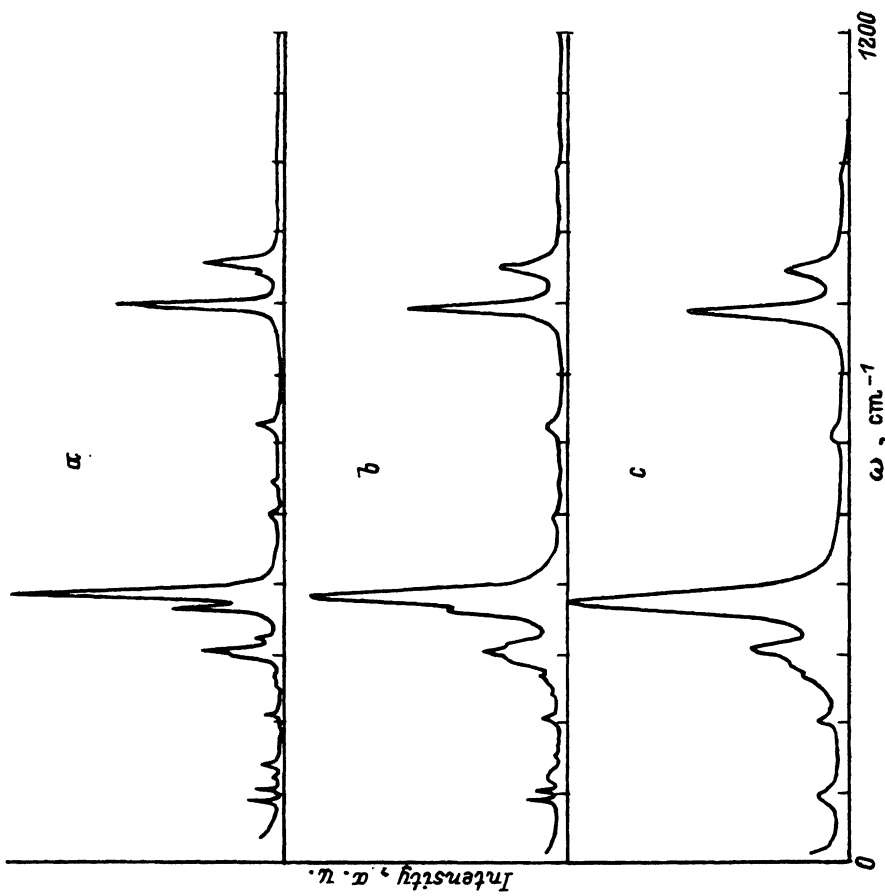


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния в геометрии $x(zz)\bar{x}$ при различных температурах в спектральном интервале до 1200 cm^{-1} T (K): a — 295, b — 595, c — 853.

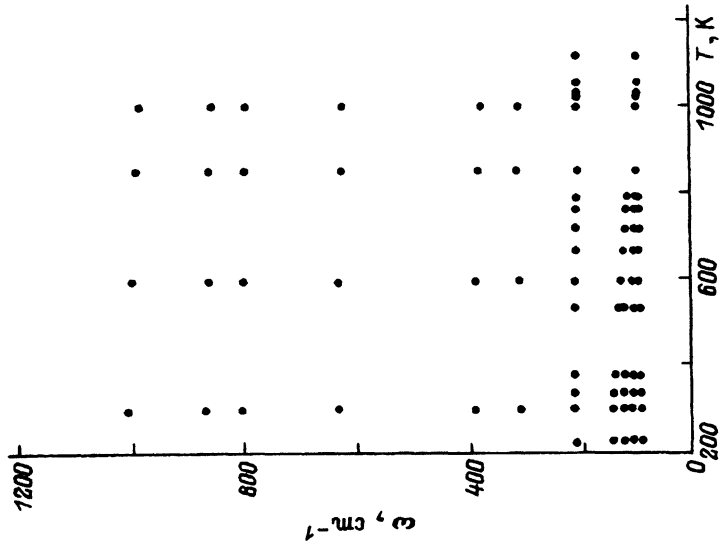


Рис. 3. Температурные зависимости частот некоторых линий комбинационного рассеяния в геометрии $x(zz)\bar{x}$.

На рис. 2 приведены спектры комбинационного рассеяния для поперечных мод $A(z)$ при трех значениях температуры во всем диапазоне исследования спектров (до 1200 cm^{-1}). Эти спектры говорят о существовании 23 полностью симметричных полярных поперечных $A(z)$ -мод ниже T_c и 12 неполярных A_1 -мод выше T_c . Такое изменение спектров, как отмечалось выше, ожидается для фазового перехода $P3_1 \rightarrow P3_121$ без изменения размеров элементарной ячейки. Температурные зависимости частот для некоторых наиболее интенсивных линий показаны на рис. 3. Некоторые из этих линий, например с частотами 95 cm^{-1} , 310 cm^{-1} , 1096 cm^{-1} , не обнаруживают сколь-либо заметных изменений частот, что говорит о наличии в структуре стиллвеллита жесткого

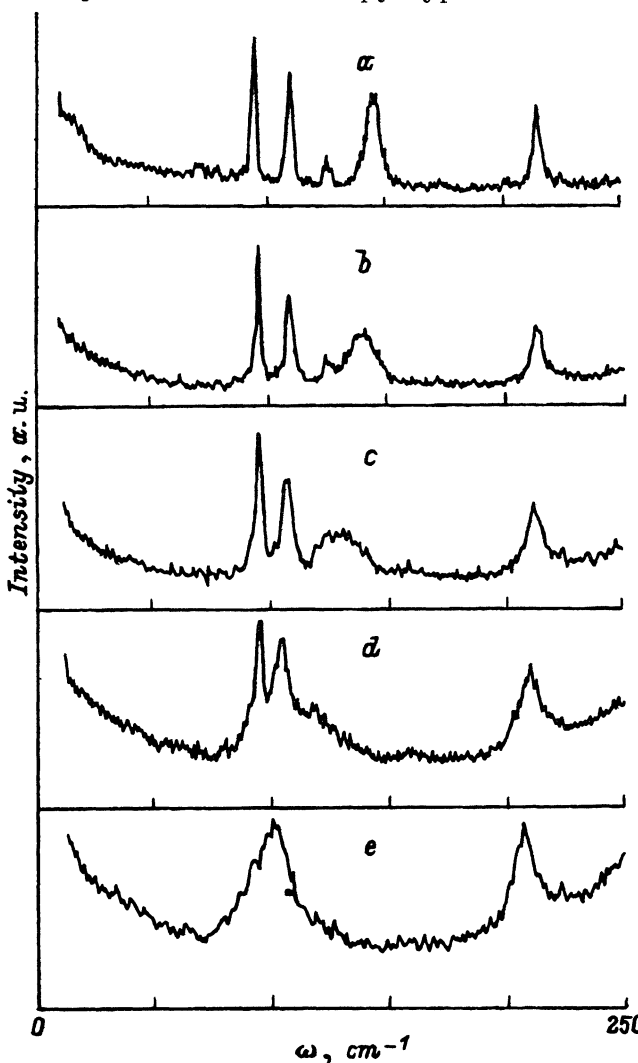


Рис. 4. Низкочастотные спектры комбинационного рассеяния в геометрии $x(zz)\bar{x}$ при различных температурах ниже и выше $T_c \approx 805\text{ K}$. $T(\text{K})$: $a - 295$, $b - 455$, $c - 595$, $d - 762$, $e - 853$.

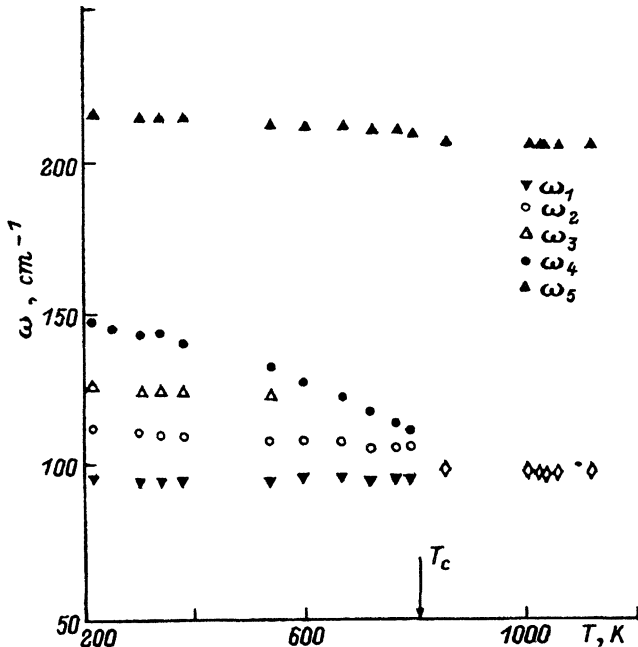


Рис. 5. Температурные зависимости низкочастотных линий в геометрии $x(zz)\bar{x}$.

каркаса, практически не меняющегося при изменении температуры. Для других линий наблюдаются изменения частот порядка нескольких процентов при изменении температуры от комнатной до ≈ 1000 К.

В отличие от этих жестких линий необычное поведение наблюдается для линии, обозначаемой ω_4 ($\omega_4 = 148 \text{ см}^{-1}$ при 190 К). Поведение этой линии было исследовано в интервале от 190 К до 1050 К, и некоторые результаты показаны на рис. 4 и 5. Несомненно, что эта поперечная $A(z)$ -мода характеризуется существенно более сильным уменьшением частоты и уширением, чем все другие моды, при повышении температуры и при приближении к T_c . Такое поведение характерно для мягких мод в кристаллах с фазовыми переходами типа смещения, однако в LBG0 частота данной аномальной моды не стремится к нулю при приближении к переходу. При $T = 790$ К, т.е. при температуре на 15 К ниже T_c , эта мода еще различима (максимум около 105 см^{-1}), однако выше T_c она сливается с двумя другими низкочастотными линиями.

Хотя сильное понижение частоты и существенное уширение линии по мере приближения к T_c являются типическими признаками мягкой моды, квадрат частоты ω_4^2 для данной аномальной линии не стремится к нулю, как это видно из рис. 6, а. Сплошная прямая на этом рисунке в области сегнетоэлектрической фазы ($T < T_c$) проведена в соответствии с уравнением

$$\omega_4^2 = a(T_c - T) + \delta^2. \quad (5)$$

Процедура минимизации ошибки дает следующие значения:

$$\delta \approx 110.8 \text{ см}^{-1} \quad \text{и} \quad a \approx -17.75^{-2} \text{ К}.$$

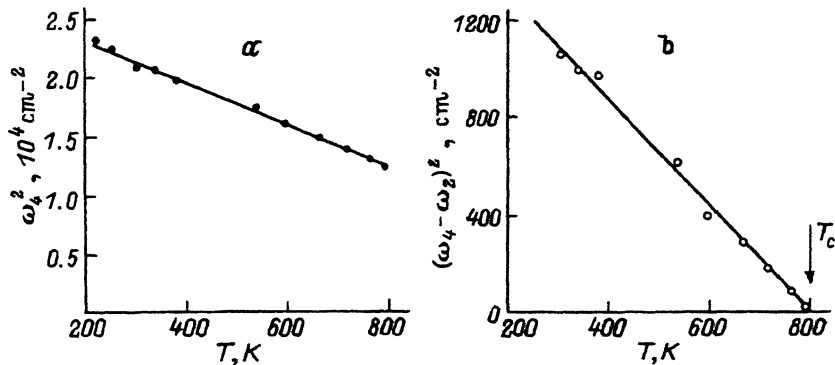


Рис. 6. Температурные зависимости квадратов частот ω_4^2 (а) и $(\omega_4 - \omega_2)^2$ (б).

С другой стороны, интересно отметить, что квадрат разности частот $(\omega_4 - \omega_2)^2$ меняется линейно с температурой, с наклоном примерно $-2.16 \text{ cm}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$, и обращается в нуль при $T \simeq T_c$, см. рис. 6, б. По нашему мнению, этот результат доказывает, что два решеточных колебания ω_2 и ω_4 , расщепленные в низкосимметричной фазе, становятся вырожденными в высокотемпературной фазе. Несомненно, что мода ω_4 непосредственно связана со структурными искажениями, ответственными за фазовый переход при T_c .

Возникает вопрос, в какой мере именно эта мода ω_4 ответственна за фазовый переход? Соответствующую оценку можно получить, исходя из обобщенного соотношения Лиддана-Сакса-Теллера [13]:

$$\varepsilon_s = \varepsilon_\infty \Pi \left(\omega_i(L) / \omega_i(T) \right)^2, \quad (6)$$

где ε_s — высокочастотная оптическая диэлектрическая проницаемость, $\omega_i(L)$ и $\omega_i(T)$ — частоты продольных и поперечных мод соответственно. Полагая, как это обычно делается, что ε_∞ и $\omega_i(L)$ не меняется с температурой, из уравнения (6) находим, что смягчение моды ω_4 может привести к увеличению ε_s вблизи T_c примерно в два раза по сравнению со значением ε_s при комнатной температуре. Вклад других жестких полярных мод в изменении ε_s несравненно меньше. Итак, хотя размягчение моды ω_4 дает заметный вклад в температурную зависимость статической диэлектрической проницаемости при приближении к T_c , этот вклад далеко не достаточен для объяснения расходимости ε_s вблизи T_c [5,6]. Таким образом, расходимость ε_s в LBGО обусловлена какими-то другими, пока не обнаруженными модами. Такими модами могут быть низкочастотные мягкие моды, ненаблюдаемые в экспериментах по комбинационному рассеянию, или низкочастотные релаксационные моды. Эта проблема требует дальнейших исследований.

В заключение сформулируем основные результаты работы. Исследование поляризованных спектров комбинационного рассеяния LaVGeO_5 говорит о соответствии наблюдаемых ниже температуры перехода T_c спектров ожидаемым спектрам для тригональной группы $P3_1$ с тремя молекулами в элементарной ячейке. Наблюдаемое уменьшение числа полносимметричных мод с 23 (ниже T_c) до 12 (выше T_c) находится в согласии с предполагаемыми изменениями структуры, описываемой выше T_c группой $P3_121$. Все наблюдаемые в рассеянии моды,

за исключением одной $\omega_4 = 148 \text{ cm}^{-1}$ ($T = 190 \text{ K}$), являются жесткими и мало меняются до температур $\sim 1000 \text{ K}$. Аномальная мода ω_4 характеризуется сильным уменьшением частоты и уширением по мере приближения снизу к $T_c \simeq 805 \text{ K}$, однако ее частота не стремится к нулю и ее вклад в изменение статической диэлектрической проницаемости ϵ_s не может объяснить расходимость ϵ_s вблизи T_c . По всей видимости, эта расходимость вызвана другими низкочастотными модами, ненаблюдаемыми в комбинационном рассеянии, или, возможно, релаксационными модами.

В настоящем исследовании использовались монокристаллы, любезно предоставленные нам Б.В.Миллем и А.В.Буташиным. Авторы выражают также признательность Ф.Моку (Ph.Moch) и Р.Фари (R.Farhi) за предоставленные возможности проведения исследований и за полезные дискуссии.

Список литературы

- [1] Rulmont A., Tarte P. J. Sol. Stat. Chem. **75**, 244 (1988).
- [2] Каминский А.А., Милль Б.В., Белоконова Е.Л., Буташин А.В. Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы **26**, 1103 (1990).
- [3] Белоконова Е.Л., Милль Б.В., Буташин А.В., Каминский А.А. Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы **27**, 556 (1991).
- [4] Kaminskii A.A., Butashin A.V., Maslyanizin I.A., Mill B.V., Mironov V.S., Rosov S.P., Sarkisov S.E., Shigorin V.D. Phys. Stat. Sol. (a) **125**, 671 (1991).
- [5] Стефанович С.Ю., Милль Б.В., Буташин А.В. Кристаллография **37**, 965 (1992).
- [6] Uesu Y., Horiuchi N., Osakabe E., Strukov B.A. J. Phys. Soc. Jap. **62**, 2522 (1993).
- [7] Onodera A., Strukov B.A., Belov A.A., Taraskin S.A., Haga H., Yamashita H., Uesu Y. J. Phys. Soc. Jap. **62**, 4311 (1993).
- [8] Воронков А.А., Пятенко Ю.А. Кристаллография **12**, 258 (1968).
- [9] Lines M.E., Glass A.M. Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials. Clarendon Press, Oxford (1977).
- [10] Loudon R. Adv. Phys. **13**, 423 (1964).
- [11] Shapiro S.M., Axe J.D. Phys. Rev. **B6**, 2420 (1973).
- [12] Лазарев А.Н., Миргородский А.П., Игнатьева И.С. Колебательные спектры сложных окислов. Л. (1975).
- [13] Cochran W., Cowley R.A. J. Phys. Chem. Sol. **23**, 447 (1962).