

## ОСОБЕННОСТИ ГИПЕРРЕЛЕЕВСКОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА В СЛАБОПОЛЯРНОМ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКЕ $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$

*В. Н. Моусеенко, В. Н. Шарайчук, М. Д. Волнянский*

УДК 535.361

© 1992

Проведены исследования температурной зависимости интенсивности гиперрелеевского рассеяния света (ГРР) в полидоменных кристаллах  $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ . Получены данные о температурной зависимости доменной структуры в чистых и легированных ионами кристаллах Si и Na. При исследовании 90° ГРР обнаружены аномальные максимумы интенсивности при  $T = 173$  К и  $T = T_c$ , которые связываются с особенностями сегнетоэлектрического перехода. Резкий  $\lambda$ -образный максимум гиперопалесценции в геометрии  $b$  ( $cc$ )  $a$  при  $T_c$  интерпретирован как результат критического проведения центрального пика.

Кристаллы гептагерманата лития (ГГЛ)  $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$  по совокупности сегнетоэлектрических свойств относятся к слабополярным сегнетоэлектрикам [1, 2]. Они испытывают собственный сегнетоэлектрический переход второго рода типа смещения  $C_{2v}^5 \leftrightarrow D_{2h}^{14}$  при  $T_c = 283.5$  К, который характеризуется слабой диэлектрической аномалией, малым значением константы Кюри—Вейсса ( $S_{K-V} = 4.6$  К), выполнимостью закона Кюри—Вейсса лишь в ближайшей окрестности  $T_c$  ( $\Delta T_{K-V} = 3.5$  К), малой величиной спонтанной поляризации ( $P_s = 3 \cdot 10^{-8}$  Кл/см<sup>2</sup>). Для сравнения: соответствующие величины в одноосном сегнетоэлектрике германате свинца  $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$  составляют:  $S_{K-V} = 1.2 \cdot 10^4$  К,  $\Delta T_{K-V} = 10$  К,  $P_s = 4.6 \cdot 10^{-6}$  Кл/см<sup>2</sup> [3]. Природа сегнетоэлектрических свойств слабополярных сегнетоэлектриков связывается с аномально малым эффективным зарядом мягкой моды [4, 5]. Следствием последнего обстоятельства является слабое диполь-дипольное взаимодействие, которое существенно только в ближайшей окрестности  $T_c$  [5]. Поэтому следует ожидать значительного проявления флуктуационных эффектов в аномалиях физических свойств кристалла в окрестности сегнетоэлектрического перехода [6, 7]. Особый интерес представляет доменная структура ГГЛ и ее поведение в окрестности  $T_c$ , которая к настоящему времени практически не изучена. Имеются лишь косвенные сведения о проявлении 180-градусной доменной структуры в экспериментах по гиперрелеевскому рассеянию света (ГРР) [8].

Настоящая работа посвящена экспериментальным исследованиям сегнетоэлектрического перехода в ГГЛ с целью выявления закономерностей в поведении доменной структуры, характере размягчения кристаллической решетки в чистых и легированных кристаллах.

Новые возможности для решения поставленной задачи открывают исследования по рассеянию света с удвоением частоты возбуждающего излучения вследствие высокой чувствительности нелинейной диэлектрической восприимчивости на оптических частотах  $\chi_{ijk}$  к пространственным неоднородностям кристалла, к динамике решетки.

Кристаллы  $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$  хорошего оптического качества были выращены методом Чохральского. Легированные кристаллы содержали 0.6 ат% Si ( $T_c = 279$  К) и

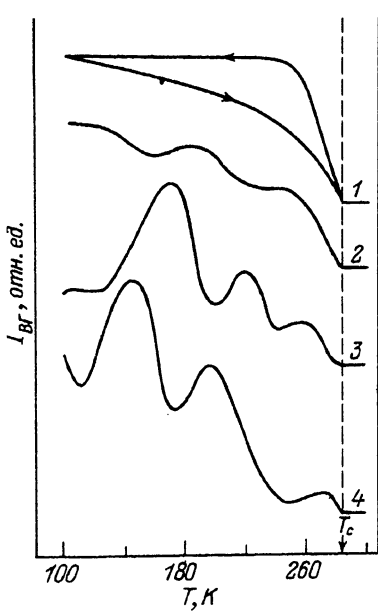


Рис. 1. Температурные зависимости интенсивности гиперрелеевского рассеяния света на малые углы при циклировании через фазовый переход в чистых (1, 2) и легированных Si (3) и Na (4) кристаллах  $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ .

Циклы: 1 — первый, 2 — второй, 3 — третий, 4 — первый.

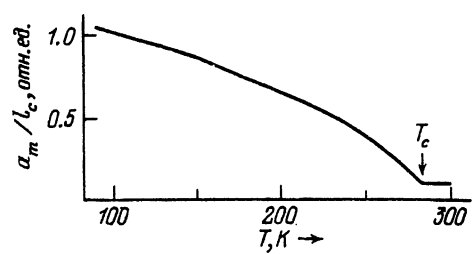


Рис. 2. Температурная зависимость наиболее вероятного размера доменов ( $a_m$ ) в номинально чистых кристаллах  $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ .

$l_c$  — длина когерентности.

10 ат% Na ( $T_c = 281$  К). Образцы представляли собой параллелепипеды, грани которых были перпендикулярны кристаллографическим осям группы  $D_{2h}^{14}$  (a || [100], b || [010], c || [001]). Все исследования проводились на полидоменных образцах.

Возбуждение ГРП осуществлялось излучением YAG:Nd<sup>3+</sup>-лазера с длиной волны  $\lambda_1 = 1.06$  мкм, работающего в режиме модуляции добротности, средней мощностью 5 Вт, длительностью импульсов генерации  $10^{-6}$ – $10^{-7}$  с и частотой их следования 8 кГц.

Лазерное излучение направлялось на образец перпендикулярно оси C (C || P<sub>s</sub>), расположенной вертикально. Для очистки исследуемой области спектра от линий газового разряда перед образцом устанавливался светофильтр КС-19. Излучение, рассеянное на частоте второй оптической гармоники (ВГ) ( $\lambda_2 = 532$  нм), после светофильтра ЗС-8 и конденсора попадало на фотокатод ФЭУ-79, который располагался на алидаде гониометра ГС-5. Регистрация полезного сигнала осуществлялась в режиме счета фотонов с накоплением одноканальным анализатором УНО 4096-90. Использовались схемы регистрации рассеянного излучения «на просвет» и «на 90°». Все измерения проводились в криостате с кварцевыми окнами в диапазоне температур 100–300 К. Скорость линейной развертки по температуре составляла ~1 К/мин. Температура контролировалась хромель-копелевой термопарой с точностью ~0.1 К.

Во всех случаях в геометрии «на просвет»  $b(cc)b$  при  $T = 100$  К (в сегнетофазе) на экране, расположенном перпендикулярно направлению распространения возбуждающего излучения, наблюдалась узкая сплошная полоса рассеянного света на частоте ВГ в плоскости, перпендикулярной P<sub>s</sub>. Интенсивность рассеянного излучения, обусловленная компонентами тензора нелинейной диэлектрической восприимчивости  $\chi_{zzz}$  и  $\chi_{xxx}$ , зависела от наличия и типа примеси и была максимальной в номинально чистых образцах ГГЛ. Установлено, что указанная полоса возникает благодаря ГРП на 180-градусной доменной структуре. Сплошной характер полосы свидетельствует о нерегулярном расположении доменов и о схожести доменных структур кристаллов  $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$  и  $\text{Pb}_3\text{Ge}_3\text{O}_{11}$  [9]. Температурные зависимости ГРП ( $I_{\text{ГРП}}$ ) «на малые углы», обусловленные компонентой  $\chi_{zzz}$ , представлены на рис. 1. Для чистых образцов наблюдался заметный температурный гистерезис, который исчезал после 2–3 циклирования через фазовый

переход. После исчезновения гистерезиса на температурной зависимости  $I_{ГРР}$  появлялись характерные осцилляции, свидетельствующие об увеличении степени монокристаллическости образца с ростом числа циклирования через фазовый переход. В легированных кристаллах гистерезис был выражен значительно слабее, осцилляции  $I_{ГРР}$  имели место уже при первом цикле. Анализ температурных зависимостей интенсивности ВГ в номинально чистых кристаллах по методике [10] позволил выделить доменный вклад в ГРР и определить температурную зависимость среднестатистической толщины доменов ( $a_m$ ), которая представлена на рис. 2.

Исследования температурной зависимости интегральной интенсивности ГРР в 90° геометрии  $b(cc)a$  в сегнетофазе позволили выявить ряд дополнительных особенностей (рис. 3).

1. При  $T = 173$  К наблюдался широкий максимум интенсивности ГРР, имеющий дополнительную тонкую структуру.

2. При  $T = T_c$  наблюдался резкий максимум интенсивности ГРР  $\lambda$ -образной формы с резким нарастанием интенсивности при  $T \rightarrow T_c^-$  и более плавным при  $T \rightarrow T_c^+$ . Величина и положение пика незначительно изменялись в зависимости от направления изменения температуры.

Наблюдаемый характер температурной зависимости можно объяснить следующим образом. Вклад в ГРР в сегнетофазе дают две составляющие.

1. *Статистическая составляющая* обусловлена свойствами неподвижной решетки. Ее температурная зависимость определяется температурной зависимостью компонент тензора нелинейной диэлектрической восприимчивости [11, 12]

$$I_{ГРР} \sim \langle \chi_{zzz} \rangle^2 \sim \langle \hat{P}_S \rangle^2 \sim \frac{a}{2B} (T_c - T)^\beta, \quad T < T_c, \quad (1)$$

температурной зависимостью доменного вклада (в полидоменных кристаллах)  $A(T)$  [10] и температурной зависимостью показателей преломления на частоте возбуждающего излучения ( $n_1$ ) и ВГ ( $n_2$ ) соответственно:

$$I_{ВГ} \sim \frac{\left[ \sin \frac{2\pi}{\lambda_1} (n_2 - n_1) d \right]^2}{(n_2 + n_1)^2 (n_2 - n_1)^2}, \quad (2)$$

где  $a$  и  $B$  — коэффициенты в разложении плотности термодинамического потенциала по степеням параметра порядка,  $d$  — толщина кристалла в направлении возбуждения. Вблизи  $T_c$  дополнительный вклад в ГРР дадут статические флуктуации параметра порядка. Интенсивность аномального ГРР определяется выражением [11, 12]

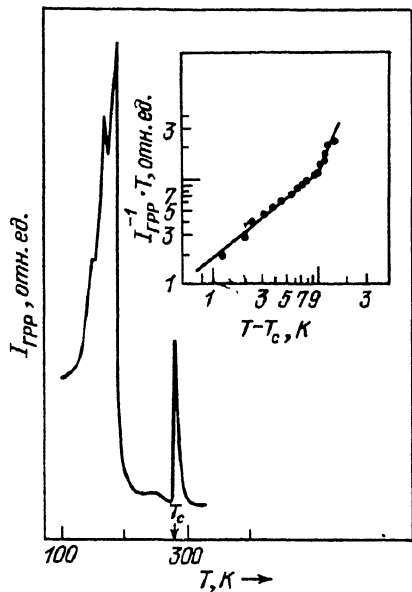


Рис. 3. Температурная зависимость 90° ГРР в кристаллах  $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}:\text{Si}$  ( $T_c = 279$  К).

$$\Delta I_{\text{ГРР}} \sim \langle \chi_{zzz}^2 \rangle \sim \langle P_s^2 \rangle = \begin{cases} \frac{k_B}{2a} \frac{T}{(T - T_c)^\gamma}, & T > T_c, \\ \frac{k_B}{4a} \frac{T}{(T_c - T)^{\gamma'}}, & T < T_c. \end{cases} \quad (3)$$

2. *Динамическая составляющая* отражает температурное поведение динамического центрального пика, наблюдаемого в ряде сегнетоэлектриков в линейном рассеянии света и рассеянии нейтронов в окрестности  $T_c$  [11]. Последний может быть обусловлен как одной мягкой модой, так может иметь и более сложную природу, описываемую, в частности, с помощью частотно-зависимого коэффициента затухания. Обычно вблизи  $T_c$  интенсивность центрального пика увеличивается, а ширина уменьшается в соответствии с критическим замедлением динамических флуктуаций. Характер температурной зависимости динамической составляющей в ГРР при  $T \rightarrow T_c^+$  определяется спектральной интенсивностью гиперкомбинационного рассеяния (ГКР) на мягкой моде при  $\omega = 0$  [13]

$$I_{\text{ГКР}}(\omega, T) = K [n(\omega, T) + 1] \frac{\omega \Gamma}{[\omega_0^2 - \omega^2]^2 + \Gamma^2 \omega^2} \sim \frac{1}{\omega_0^4}, \quad (4)$$

где  $K = \text{Const}$ ,  $n(\omega, T)$  — фактор Бозе—Эйнштейна,  $\omega_0^2 = a(T - T_c)^\gamma$  — квадрат частоты мягкой моды.

В отличие от геометрии «на просвет», в которой доминирует упругое рассеяние на доменах с характерной диаграммой направленности «вперед», в 90-градусной геометрии его доля заметно меньше, что позволяет выделить как зависимость  $I_{\text{ГРР}}^2 \sim \langle P_s \rangle^2$ , так и флуктуационную составляющую. Широкий максимум интенсивности ГРР при  $T = 173$  К возможно связан с зависимостью  $P_s^2(T)$ , отражающей специфику слабополярного сегнетоэлектрика [5].

С целью выяснения статистической или динамической природы наблюдаемой гиперопалесценции строилась зависимость  $(I_{\text{ГРР}}^1 \cdot T)$  от  $(T - T_c)$  в логарифмических координатах со стороны парафазы ( $T \rightarrow T_c^+$ ) (рис. 3, вставка). Оказалось, что указанная зависимость имеет линейный характер и определяется двумя наклонами: для  $T > 290.6$  К  $I_{\text{ГРР}} \sim T/(T - T_c)^{1.8}$ , для  $T < 290.6$  К  $I_{\text{ГРР}} \sim T/(T - T_c)^{0.9}$ . С учетом (3) и (4) можно с хорошей точностью оценить величину  $\gamma = 1$ . Наблюдаемый характер температурной зависимости  $I_{\text{ГРР}}$  при  $T \rightarrow T_c^+$  свидетельствует о динамическом вкладе в аномальное рассеяние для  $T > 290.6$  К. Для  $T < 290.6$  К в соответствии с (3) гиперопалесценция обусловлена статическими флуктуациями параметра порядка. Полученный результат хорошо коррелирует с данными работы [12] по исследованию гиперкомбинационного рассеяния света в кристаллах  $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ .

Таким образом, экспериментально установлены основные закономерности температурной зависимости интегральной интенсивности ГРР, отражающие особенности сегнетоэлектрического перехода в полидоменных кристаллах  $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ . Получено, что введение примесей даже в небольших количествах ( $\sim 0.6$  ат% Si,  $T_c = 279$  К) влияет на характер доменной структуры, характеристики фазового перехода. В окрестности  $T_c$  обнаружена критическая гиперопалесценция, которая удовлетворительно описывается в рамках флуктуационной теории Ландау.

#### Список литературы

- [1] Wada M., Sawada A., Ishibashi Y. // J. Phys. Soc. Jpn., 1981. V. 50. N 6. P. 1811—1812.
- [2] Wada M., Ishibashi Y. // I. Phys. Soc. Jpn. 1983. V. 52. N 1. P. 193—199.
- [3] Буш А. А., Веневцев Ю. Н. // Обзор информ. сер. Научно-технические прогнозы в обл. физ.-хим. исслед. М.: НИИТЭХИМ, 1981. 69 с.

- [4] Смолянский Г. А., Синий И. Г., Таганцев А. К., Прохорова С. Д., Миквабия В. Д., Виндш В. // ЖЭТФ. 1985. Т. 88. С. 1020—1028.
- [5] Таганцев А. К., Синий И. Г., Прохорова С. Д. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1987. Т. 51. № 12. С. 2082—2089.
- [6] Струков Б. А., Кожевников М. Ю., Соркин Е. Л., Волнянский М. Д. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 9. С. 2823—2825.
- [7] Синий И. Г., Федосеев А. И., Волнянский М. Д. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 10. С. 3130—3132.
- [8] Моисеенко В. Н., Пастухов В. И., Петерс И. И., Шарайчук В. Н. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1991. Т. 55. № 5. С. 619—622.
- [9] Моисеенко В. Н., Петерс И. И., Линник В. Г., Клименко В. В. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 8. С. 2377—2380.
- [10] Vogt H., Happ H., Häfele // Phys. Stat Sol. (A.) 1970. V. 1. P. 439—450.
- [11] Рассеяние света вблизи точек фазовых переходов / Под ред. Г. З. Камминза и А. П. Леванюка. М.: Наука, 1990. 416 с.
- [12] Morioka Y., Wada M., Sawada A. // I. Phys. Soc. Jpn. 1988. V. 57. N 9. P. 3198—3202.
- [13] Prusseit-Elffroth W., Schwabl F. // Appl. Phys. 1990. V. A51. P. 361—368.

Днепропетровский  
государственный университет

Поступило в Редакцию  
7 августа 1991 г.