

УДК 537.226 : 539.12.04

УПРУГОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА ВБЛИЗИ ТОЧКИ КЮРИ В КРИСТАЛЛЕ ТГС : Ni²⁺

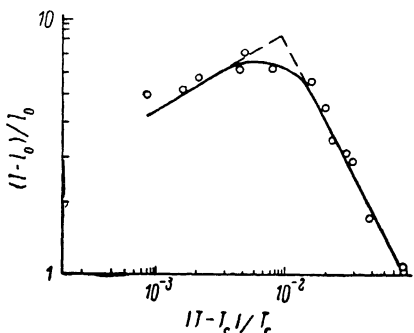
В. А. Рыбкин, Н. И. Лебедев, В. Ф. Китаева

Исследованы температурные зависимости интенсивности упругого рассеяния света вблизи точки Кюри в кристалле ТГС с малой концентрацией примеси Ni²⁺ (образующей в структуре ТГС заряженный комплекс), а также с примесями Cr³⁺, Fe³⁺ (образующими незаряженные неполярные комплексы) и Cu²⁺ (образующей незаряженный неполярный комплекс). Только в образце ТГС : Ni²⁺ ниже точки фазового перехода было обнаружено сильное рассеяние на несмещенной частоте, интенсивность которого обладала необычной температурной зависимостью. В теоретической части работы рассмотрено рассеяние 1-го порядка на точечных заряженных дефектах в одноосном сегнетоэлектрике. Оказалось, что такое рассеяние обладает специфической анизотропией, зависящей от температуры, и существенно превосходит по величине аналогичное рассеяние на полярных дефектах. Выводы теории находятся в хорошем согласии с экспериментом.

1. Хорошо известно, что дефекты могут приводить к заметным аномалиям упругого рассеяния света вблизи точек фазовых переходов (см., например, [1]). После экспериментальной работы [2] и теоретической работы [3] стало ясно, что в одноосных сегнетоэлектриках в этом плане особую роль играют заряженные дефекты. Вместе с тем до сих пор в экспериментах по рассеянию света в сегнетоэлектриках ни структура дефектов, ни их концентрация заранее не контролировались. Поэтому экспериментальное изучение аномалий упругого рассеяния света при фазовых превращениях в кристаллах с заранее известным составом и концентрацией примесей, а также сравнение полученных результатов с теорией представляется весьма интересным. При этом наибольший интерес представляет случай заряженных дефектов. В настоящей работе проведено экспериментальное исследование упругого рассеяния в кристалле триглицинсульфата (ТГС), в который в процессе выращивания вводились примеси Ni²⁺, Cr³⁺, Fe³⁺ и Cu²⁺. Согласно [4], ионы Ni²⁺ в водном растворе ТГС образуют заряженные комплексы [Ni²⁺G1]⁻. Можно ожидать поэтому, что в решетке ТГС заряд такого комплекса компенсируется на расстояниях порядка радиуса дебаевского экранирования, который значительно превышает межатомное расстояние. В этом смысле подобные дефекты следует считать заряженными. Ионы Cr³⁺ и Fe³⁺ и в растворе, и в кристалле ТГС образуют незаряженные полярные комплексы [5-7], а комплекс, образуемый ионом Cu²⁺, является незаряженным и неполярным [8, 9].

В кристалле ТГС : Ni²⁺ в сегнетоэлектрической фазе вблизи точки Кюри обнаружилось упругое рассеяние, обладающее необычной температурной зависимостью, в то время как в кристаллах с другими исследованными примесями наблюдался только температурно-независимый фон рассеянного света. Напомним, что влияние примесей Ni²⁺ и Cr³⁺, Fe³⁺ на релаксационные аномалии упругих свойств ТГС в гиперзвуковом диапазоне частот, измеренные на тех же образцах, оказалось подобным, а примесь Cu²⁺ влияния на них не оказывала [10].

В теоретической части работы получены формулы и оценки для интенсивности упругого рассеяния света 1-го порядка на заряженных точечных дефектах в одноосном сегнетоэлектрике. В работе [3] упругое рассеяние 1-го порядка на зарядах лишь кратко упоминается в том контексте, что оно не имеет сингулярности в точке фазового перехода. Оказалось же, что данный тип рассеяния обладает специфической анизотропией, зависящей от температуры. Кроме того, и что не менее важно, интенсивность такого рассеяния в сегнетофазе в широкой области температур вблизи точки Кюри значительно превосходит как аналогичное рассеяние на полярных дефектах, так и рассмотренное в [3] рассеяние 2-го порядка. Полученные теоретические результаты полностью объясняют всю совокупность экспериментальных данных, если, как уже говорилось, ионы Ni^{2+} образуют заряженные дефекты.



Зависимость аномальной части интенсивности упругого рассеяния света $(I - I_0)/I_0$ в кристалле ТГС : Ni^{2+} от приведенной температуры $(T - T_c)/T_c$.

В заключительной части работы обсуждаются возможности использования обнаруженного сильного температурно-зависящего рассеяния для контроля качества номинально чистых образцов и для определения радиуса дебаевского экранирования.

2. Исследованные кристаллы ТГС были выращены из водного раствора методом снижения температуры в интервале $35-25^\circ\text{C}$. Введение примеси осуществлялось добавлением в раствор сернокислой соли меди, хрома, железа или никеля. Концентрация примеси в кристалле определялась методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе АА-875 фирмы «Вариан». Концентрация никеля в исследованном образце ТГС : Ni^{2+} составляла $(4.5 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$ вес.%. В остальных случаях концентрация примеси была в пределах $(1 \div 5) \cdot 10^{-3}$ вес.%.

Экспериментальная установка для исследования рассеяния света была описана подробно ранее [10]. Падающий свет с длиной волны $\lambda = 514.5$ нм направлялся в кристалл вдоль оси z . Исследовался свет, рассеянный в направлении оси x . Таким образом, волновой вектор рассеяния был ориентирован перпендикулярно полярной оси y кристалла и под углом 45° к осям x и z . Векторы электрического поля в падающей и рассеянной световых волнах были параллельны оси y (геометрия рассеяния $z(yu)x$). Относительная погрешность измерения интенсивности рассеяния не превышала 20 %.

3. На рисунке в логарифмическом масштабе приведена зависимость относительной интенсивности $(I - I_0)/I_0$ несмещенной компоненты спектра рассеянного света от приведенной температуры $(T - T_c)/T_c$ (I_0 — интенсивность фона рассеяния вдали от точки фазового перехода). Частота несмещенной компоненты равна частоте падающего света. Интенсивность фона рассеяния при комнатной температуре во всех исследованных кристаллах на 1—2 порядка превышала интенсивность сателлитов мандельштам-бриллюэновского рассеяния света.

Как видно из рисунка, температурная зависимость интенсивности упругого рассеяния в кристалле ТГС : Ni^{2+} состоит из двух линейных участков с наклонами $\nu_1 = -1 \pm 0.05$ и $\nu_2 = 0.4 \pm 0.2$, т. е. при повышении температуры при подходе к точке Кюри (со стороны сегнетофазы) критическая расходимость рассеяния по закону $I \sim (T_c - T)^{-1}$ сменяется некритическим спадом по закону $I \sim (T_c - T)^{0.4 \pm 0.2}$. Температура Кюри определялась по измерениям температурной зависимости диэлектрической проницаемости в данном образце и составляла $T_c = 322.4$ К. Из рисунка видно, что кроссовер наступает при температуре $(T_c - T_m) \approx 2$ К. Выше точки фазового перехода (в парафазе) интенсивность рассеяния

слабо зависела от температуры. Какого-либо упрощения или изменения формы линии центральной компоненты спектра в пределах точности эксперимента замечено не было (погрешность измерения ширины линии не превышала 10 %).

4. Перейдем теперь к обсуждению полученных результатов. Согласно [3], для интенсивности упругого рассеяния света 1-го порядка ($T < T_c$) на заряженных дефектах в одноосном сегнетоэлектрике с учетом экранирования [11] имеем

$$I_1(q) = 4a^2 Q_{y0} P_{y0}^2 N \left[\frac{4\pi e q}{x^2 + \epsilon_1 q^2} \left(-2A + \frac{4\pi q^2}{x^2 + \epsilon_1 q^2} \right)^{-1} \right]^2, \\ Q_{y0} = (1/16\pi^2) V E_0^2 k^4 \sin^2 \varphi. \quad (1)$$

Здесь $q = k_i - k_s$ — волновой вектор рассеяния; k_i, k_s — волновые векторы падающего и рассеянного света; a — электрооптический коэффициент в разложении диэлектрической проницаемости ϵ на оптических частотах в ряд по степеням поляризации P_y (параметра порядка), $\epsilon_{yy} = \epsilon_{yy0} + aP_y^2$; $P_{y0}^2 = -A/B$ — спонтанная поляризация; A, B — коэффициенты при слагаемых второй и четвертой степени соответственно в разложении в ряд по степеням поляризации термодинамического потенциала в теории Ландау; $A = (4\pi/C)(T - T_c)$; C — константа Кюри; $B = \text{const}$; N — концентрация дефектов с зарядом e ; $x^{-1} = r_D$ — радиус Дебая; ϵ_1 — диэлектрическая проницаемость в направлении, перпендикулярном полярной оси y ; V — объем исследуемой (засвеченной) части кристалла; E_0 — амплитуда вектора электрического поля падающей световой волны; φ — угол между векторами E_0 и k_s .

Для интерпретации экспериментальных данных оказывается весьма существенным, что регистрируется свет, рассеянный в некотором конечном конусе углов θ . Раствор конуса ограничен угловым размером входной щели спектрометра θ_0 , а направление оси конуса определяется геометрией эксперимента, как она описана в разделе 2. В этих условиях измеряемый световой поток будет пропорционален не величине $I_1(q)$ (1) (которая только и обсуждалась в работе [3]), а величине

$$J = \int_{|\theta| \leq \theta_0} d\theta I_1(\theta), \quad (2)$$

где угол θ , отсчитываемый от плоскости xoz , определяет ориентацию луча (и тем самым текущего вектора рассеяния q) внутри конуса рассеянного света относительно полярной оси y .

Как можно показать, из (1) следует, что индикатриса рассеяния имеет максимум в направлении, составляющем некоторый угол с полярной осью кристалла. По мере приближения со стороны сегнетофазы к точке Кюри это направление приближается к плоскости рассеяния (плоскость xoz) и как бы наползает на входную диафрагму спектрометра. Выполняя интегрирование в (2) с учетом (1), получаем, что по мере приближения к T_c регистрируемая интенсивность $J(T)$ сначала растет по закону

$$J \sim (T_c - T)^{-1}, \quad T_c - T \gg T_c - T_m, \quad (3)$$

проходит через максимум при $T = T_m$

$$T_c - T_m \approx \frac{C}{\epsilon_1} \frac{\theta_0^2}{2} \left(\frac{x^2}{\epsilon_1 q^2} + 1 \right)^{-1}, \quad (4)$$

а затем уменьшается по закону

$$J \sim (T_c - T)^{1/2}, \quad T_c - T \ll T_c - T_m. \quad (5)$$

Температура T_m отвечает положению, когда максимум индикатрисы попадает на край апертурной диафрагмы спектрометра.

Именно такая зависимость и наблюдалась в нашем эксперименте (см. рисунок).¹

Сравним температуру, при которой наблюдается максимум на экспериментальной температурной зависимости (см. рисунок), с рассчитанной по формуле (4). Беря значения $C \approx 3000$, $\epsilon_1 \approx 10$ [12] и предполагая здесь и в дальнейшем радиус Дебая достаточно большим $r_D \geq \lambda/2\pi\epsilon_1 \approx 100 \text{ \AA}$, получаем оценку $T_c - T_m \approx 1.5 \text{ K}$ в разумном согласии с экспериментом.

Сравним интенсивность рассеяния $J(T)$ (2) на зарядах с аналогичным рассеянием $J_s(T)$ на полярных дефектах [2] (S -дефектах или дефектах типа случайное локальное поле в терминологии [3]). Проведем сравнение в области (3), где температурная зависимость обеих интенсивностей одинакова. Имеем

$$\frac{J(T)}{J_s(T)} \approx \frac{N}{N_s} \left(\frac{\lambda}{r_{c0}} \theta_0 \frac{er_{c0}}{h_1} \right)^2. \quad (6)$$

Здесь r_{c0} — радиус корреляции параметра порядка вдали от точки фазового перехода; h_1 — локальное поле одного полярного дефекта; N_s — концентрация полярных дефектов. При $N = N_s$ даже для полярных дефектов атомной силы (например, α -аланин) $h_1 \approx er_{c0}$, и тогда для очень малой апертуры $\theta_0 \approx 2 \cdot 10^{-1}$ при $\lambda \approx 5000 \text{ \AA}$ имеем $J(T)/J_s(T) \approx 10^2$. В условиях нашего эксперимента вклады Ni^{2+} и Cr^{3+} в аномалии упругих модулей одного порядка [10]. Для их отношения имеем оценку [1] $(N/N_s) (er_{c0}/h_1)^2$, что при $N \approx 10^{-1} N_s$ свидетельствует о сравнительно малой величине h_1 для ионов Cr^{3+} : $h_1^{\text{Cr}^{3+}} \approx 0.3 er_{c0}$ (0.3 от атомного значения). Тогда при $\theta_0 \approx 5^\circ$ имеем $J(T)/J_s(T) = 2 \cdot 10^3$.

Оценим также граничную температуру T_f , при которой интенсивности рассеяния на зарядах 1-го и 2-го порядков сравниваются

$$T_c - T_f \approx T_c \left(\frac{e^2 B}{r_{c0}^3} N r_{c0}^3 \frac{r_{c0}}{\lambda} \theta_0 \right)^{1/2}. \quad (7)$$

Для типичных значений параметров в (7) имеем $T_c - T_f \approx 10^{-1} \div 10^{-2} \text{ K}$, что много меньше, чем $T_c - T_m$ в нашем эксперименте.

Зная из эксперимента величину интенсивности упругого рассеяния в ТГС: Ni^{2+} , сравним концентрацию заряженных дефектов N , подсчитанную по формулам (1) и (2), с измеренной независимо концентрацией ионов Ni^{2+} . Для исключения неизвестных величин рассеивающего объема V и пропускания спектрометра используем интенсивность квазипродольной компоненты мандельштам-бриллюэновского рассеяния $J_{\text{МБ}}$, измеряемую в том же эксперименте. Выше T_c для $J_{\text{МБ}}$ имеем

$$J_{\text{МБ}} \approx 2b^2 Q_s \theta_0 \frac{k_B T}{\rho v^2}, \quad (8)$$

где b — упругооптический коэффициент; $\epsilon_{yy} = \epsilon_{0yy} + b u_{yy}$; ρ — плотность; v — скорость звука в кристалле. Подставляя в (1), (2) и (8) значения $P_{0y} \approx 3 \cdot 10^{-2} \text{ Кл} \cdot \text{м}^{-2}$ при $T - T_c \approx 2 \text{ K}$, $C = 3000$, $\epsilon_1 \approx 10$ [12], $a = 0.5 \text{ м}^4 \cdot \text{Кл}^{-2}$, $b = 0.3$ [13], $\rho = 1.6 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$, $v = 0.5 \cdot 10^4 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ [14], $e = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$, $\theta_0 = 2.8 \cdot 10^{-2}$ и принимая во внимание, что, по данным измерений в исследованном образце, отношение $J/J_{\text{МБ}} \approx 10$, получаем значение $N \approx 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ или 10^{-3} вес. \% , что находится в разумном согласии с приведенной выше

¹ Отметим, что сама по себе смена режимов температурной зависимости $J(T)$ при некоторой температуре $T = T'$ из-за конечной величины апертуры θ_0 не является специфической чертой рассеяния на заряженных дефектах и должна учитываться при интерпретации всех экспериментальных данных по рассеянию 1-го порядка в одноосных сегнетоэлектриках. Так, для динамического рассеяния на тепловых флуктуациях параметра порядка $J(T) = \text{const}$ при $T_c - T > T_c - T'$ и $J(T) \sim (T_c - T)^{1/2}$ при $T_c - T < T_c - T'$; для незаряженных полярных дефектов $J(T) \sim (T_c - T)^{-1}$ при $T_c - T > T_c - T''$ и $J(T) \sim (T_c - T)^{-1/2}$ при $T_c - T < T_c - T''$. Вместе с тем максимум на зависимости $J(T)$ должен наблюдаться только в случае заряженных дефектов.

концентрацией ионов Ni^{2+} : $4.5 \cdot 10^{-4}$ вес.%. Это дает основание считать, что заряженными дефектами, отвечающими за наблюдавшуюся температурную зависимость упругого рассеяния света, являются комплексы, образованные ионами Ni^{2+} .

5. Итак присутствие в одноосном сегнетоэлектрике заряженных дефектов приводит к появлению в низкосимметричной фазе сильного упругого рассеяния света, которое достигает максимума, не доходя до точки Кюри, при температуре $T_m < T_c$, причем величина T_m определяется углом сбора света (4). Наблюдение такого рассеяния может служить для определения наличия заряженных дефектов в одноосных сегнетоэлектриках. Нужно отметить, что в работе японских авторов [13], выполненной на высококачественных образцах кристаллов ТГС, тем не менее наблюдалась температурная зависимость интенсивности центральной компоненты в спектре рассеяния, где максимум интенсивности был смещен в область более низких температур по сравнению с максимумом диэлектрической проницаемости. Этот факт трудно объяснить, если не предположить, что температурная зависимость упругого рассеяния, обнаруженная в [13], хотя бы в какой-то ее части, была обусловлена наличием неконтролируемых заряженных дефектов (например, водородных вакансий), образовавшихся при выращивании кристалла и приготовлении образца. Критическое обсуждение альтернативных вариантов интерпретации результатов работы [13] содержится в обзоре [14].

Заметим также, что измерение зависимости $T_m(q)$, например, с помощью изменения угла рассеяния дает, согласно (4), информацию о радиусе дебаевского экранирования.

Авторы благодарны И. В. Гавриловой, Р. В. Кориной и И. А. Афонской за предоставленные кристаллы. Кристалл ТГС: Ni^{2+} был выращен Г. Ф. Добржанским. Авторы признательны А. П. Леванюку и В. А. Юрину за обсуждение полученных результатов.

Список литературы

- [1] Levanyuk A. P., Sigov A. S., Defects and structural phase transitions. N. Y., 1988. 524 p.
- [2] Sawafuji M., Tokunaga M., Tatsuzaki I. // J. Phys. Soc. Jap. 1979. V. 47. N 6. P. 1870—1878.
- [3] Лебедев Н. И., Леванюк А. П., Морозов А. И., Сигов А. С. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 10. С. 2979—2983.
- [4] Moraveč F., Novotny J. // Kristall und Technik. 1971. V. 6. N 3. P. 335—342.
- [5] Windsch W., Völkel G. // Ferroelectrics. 1975. V. 9. N 3/4. P. 187—195.
- [6] Юрин В. А., Вапляк С., Станковски Я., Анкудинов М. А., Желудев И. С. // Кристаллография. 1976. Т. 21. № 2. С. 327—332.
- [7] Половинко И. А., Станковски Я., Станецки Б. // Кристаллография. 1979. Т. 24. № 3. С. 611—613.
- [8] Lösche A., Windsch W. // Phys. St. Sol. 1965. V. 11. N 1. P. K55—K57.
- [9] Pawlowcki A., Hilczer B. // Acta Phys. Polon. 1985. V. A65. N 7. P. 673—677.
- [10] Рыбкин В. А., Китаева В. Ф., Юрин В. А., Желудев И. С., Соболев Н. Н. // Препринт ФИАН М., 1985. № 291.
- [11] Леванюк А. П., Морозов А. И., Сигов А. С. // ФФТ. 1986. Т. 28. № 1. С. 436—440.
- [12] Иона Ф., Ширани Д. Сегнетоэлектрические кристаллы: Пер. с англ. М., 1965. 555 с.
- [13] LANDOLT—BÖRNSTEIN. Elastic, piezoelectric, pyroelectric, piezooptic, electrooptic constants and nonlinear dielectric susceptibility of crystals / Eds. K.-H. Hellwege and A. M. Hellwege. Berlin, Heidelberg, N.—Y., 1979. 789 p.
- [14] Luspín Y., Haurett G. // Ferroelectrics. 1977. V. 15. N 1/2. P. 43—49.

Институт кристаллографии
АН СССР
им. А. В. Шубникова
Москва

Поступило в Редакцию
29 июня 1989 г.