

Особенности поведения центрального пика в спектрах комбинационного рассеяния света кристалла ниобата лития

© Н.В. Суровцев, А.М. Пугачев, В.К. Малиновский

Институт автоматики и электрометрии Сибирского отделения Российской академии наук,
630090 Новосибирск, Россия

E-mail: lab21@iae.nsk.su

Низкочастотные спектры комбинационного рассеяния света (КРС) сегнетоэлектрического кристалла LiNbO_3 изучены в температурном диапазоне 300–1423 К. Центральный пик, отражающий релаксационную восприимчивость кристаллической решетки, зарегистрирован во всем исследованном температурном диапазоне, включая температуры, много меньшие температуры Кюри ($T_c = 1470$ К). Показано, что вдали от T_c характеристики центрального пика отличаются от ожидаемых в рамках стандартных подходов. (i) Ширина центрального пика γ_R увеличивается с ростом температуры до $T \sim 1300$ К и только выше этой температуры наблюдается критическое замедление $\gamma_R \propto T_c - T$. (ii) Центральный пик присутствует для геометрии КРС, где разрешено рассеяние на „несегнетоэлектрических“ фонах E -симметрии. Предлагается интерпретация экспериментальных результатов, учитывающая релаксационную динамику в локальных областях кристаллической решетки.

PACS: 77.84.Dy, 78.30.Hv

1. Введение

При приближении к температуре фазового перехода T_c сегнетоэлектрик–параэлектрик низкочастотные спектры комбинационного рассеяния света (КРС) сегнетоэлектрического кристалла испытывают достаточно резкие изменения при относительно небольших изменениях температуры. Существуют хорошо разработанные теоретические подходы, которые описывают эти изменения [1,2]. В случае сегнетоэлектриков, в которых движущим механизмом фазового перехода является механизм смещения, частота мягкой сегнетоэлектрической моды ω_T следует выражению

$$\omega_T^2(T) \propto T_c - T. \quad (1)$$

В спектрах КРС сегнетоэлектриков типа порядок–беспорядок возникает так называемый центральный пик, причиной которого является равновесная релаксация спонтанных флуктуаций параметра порядка. Теоретические модели предсказывают критическое замедление времени релаксации τ вблизи температуры фазового перехода [1,2], соответствующее уменьшению ширины центрального пика γ_R по закону

$$\gamma_R(T) = \gamma_0 \frac{|T_c - T|}{T_c}. \quad (2)$$

Обычно при изучении спектров КРС сегнетоэлектрических кристаллов возможность интерпретировать на основе уравнения (1) или (2) является аргументом для отнесения сегнетоэлектрика к типу смещения или порядок–беспорядок.

Кристалл ниобата лития LiNbO_3 является сегнетоэлектриком с единственным фазовым переходом при температуре около 1470 К (для стехиометрического состава). Несмотря на почти сорокалетнюю историю исследования спектров КРС в LiNbO_3 [3,4] информация

о поведении низкочастотных спектров является достаточно противоречивой. В работе [4] предполагается, что происходит переход типа смещения и показано, что центр тяжести низкочастотного спектра следует уравнению (1) с $T_c = 1480$ К. Авторами этой работы использовалось понятие центра тяжести вместо собственно позиции мягкой моды, так как на высоких температурах мягкая мода в LiNbO_3 „замывается“ интенсивным центральным пиком. Альтернативный подход использовался в работе [5], где применялась модель, предполагающая связь мягкой колебательной и релаксационной мод (модель связанного осциллятора). В этом случае обобщенная восприимчивость осциллятора $\chi(\omega)$ принимает вид

$$\chi^{-1}(\omega, T) = \omega_0^2(T) - \omega^2 - i\omega\gamma_0(T) - \frac{\delta^2(T)}{1 - i\omega/\gamma_R(T)}. \quad (3)$$

Стоксовая часть спектра КРС пропорциональна $(n+1)\text{Im}[\chi(\omega)]$, где $n = [\exp(h/k_B T) - 1]$ — распределение Бозе. Авторы [5] сделали вывод о том, что на качественном уровне обратное время релаксации γ_R испытывает критическое замедление только в случае стехиометрического кристалла ниобата лития, а поведение в соответствии с уравнением (1) отсутствует у частоты мягкой моды. В недавнем исследовании [6] использовалось описание центрального пика прямым механизмом, в рамках которого неупругое рассеяние света происходит непосредственно на релаксационном движении. В [6] сделан вывод о необходимости учета вклада рассеяния второго порядка в спектры КРС, найдено поведение типа в соответствии с уравнением (1) для мягкой моды, но экстраполяция (1) на высокие температуры дала завышенное значение $T_c = 1600$ К. В [6] найдено также критическое замедление типа в соответствии с уравнением (2) с $T_c = 1310$ К.

Однако в нашем недавнем исследовании [7,8] было показано, что центральный пик хорошо наблюдается в спектрах КРС ниобата лития и при комнатной температуре, не следуя экстраполяции поведения, найденного в предыдущих работах при высоких температурах 600–1100 К [5,6]. Как происходит переход между низкотемпературным и высокотемпературным режимами поведения центрального пика? Справедливы ли результаты, полученные в предыдущих исследованиях? Как ведут себя спектры КРС выше 1100 К? На все эти вопросы нет четкого ответа. Поэтому детальное изучение поведения низкочастотного спектра КРС ниобата лития в широком температурном диапазоне является актуальной задачей. Представляемая работа отражает результаты, полученные при ее решении.

2. Экспериментальные результаты и их анализы

Исследование спектров КРС проводилось на стехиометрическом образце ниобата лития с использованием двухрешеточного монохроматора при возбуждении длиной волны 514 nm. Температурный диапазон составлял

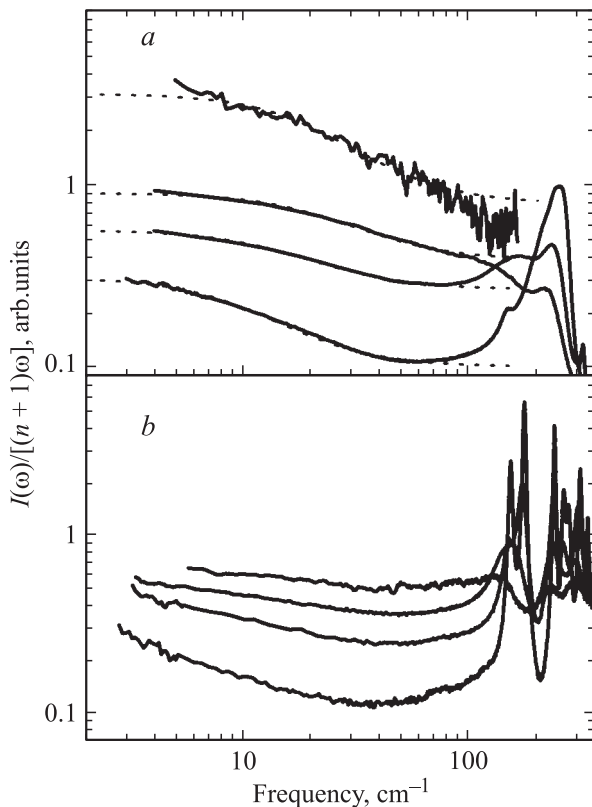


Рис. 1. Характерные спектры КРС кристалла LiNbO₃ в представлении спектральной восприимчивости. *a* — геометрия рассеяния $x(zz)y$. Представлены температуры 613, 963, 1153, 1390 К (снизу вверх для низкочастотной части). Штриховыми линиями показано описание центрального пика контуром Лоренца. *b* — геометрия рассеяния $z(xy)x$. Температуры: 300, 548, 873, 1220 К.

300–1423 К. При анализе использовался также спектр при 80 К, измеренный в работе [7]. Более подробно детали эксперимента будут обсуждаться в [9].

Характерный вид спектров КРС ниобата лития такой же, как и в предыдущих публикациях (например, [3–8]). На рис. 1 представлены спектры КРС для двух геометрий рассеяния: $x(zz)y$, где проявляются колебания типа *A*, и $z(xy)x$, где проявляются колебания типа *E*. На рис. 1 спектры показаны в представлении спектральной плотности $\chi(\omega)/\omega = I(\omega)/[(n+1)\omega]$ для нескольких характерных температур и использованы логарифмические координаты, чтобы выделить эволюцию спектров КРС в низкочастотной части. Интенсивность спектров, измеренных при различных температурах, нормирована на интеграл по спектру в представлении спектральной плотности. На всех показанных спектрах хорошо виден центральный пик в виде нарастающего крыла при приближении к низким частотам. Обычно ожидается, что центральный пик отражающий релаксацию, обладающую теми же симметричными свойствами, что и сегнетоэлектрик, должен быть виден только в геометрии эксперимента $x(zz)y$, соответствующей рассеянию на колебательных возбуждениях типа *A*, модулирующих спонтанную поляризацию. Однако из рис. 1, *b* хорошо видно, что в реальности центральный пик проявляется и в геометрии $z(xy)x$ в противоположность утверждению работы [6].

Поскольку в предыдущих работах (например, в [6]) различия в выводах связывались с типом описания центрального пика — прямым механизмом или моделью связанного осциллятора, в настоящей работе при описании было использовано оба подхода, чтобы продемонстрировать, что основные выводы не зависят от типа описания.

В прямом механизме экспоненциальная релаксация с одним временем релаксации τ приводит к контуру Лоренца для спектральной плотности. Экспериментальный центральный пик был описан выражением

$$\chi''_R/\omega = \frac{2A}{\pi\gamma_R} \frac{1}{1 + (\omega/\gamma_R)^2} + C. \quad (4)$$

Здесь *A* — интегральная интенсивность стоксовой части релаксационной моды. Константа *C* компенсирует вклад крыла фононных линий и вкладов рассеяния высоких порядков. Использование частотно независимой величины *C* на относительно коротком спектральном отрезке является простейшим приближением, позволяющим минимизировать число подгоночных параметров, что выгодно отличается от подхода работы [6]. Примеры подгонок центрального пика согласно (4) показаны на рис. 1. Видно, что для описания спектральной кривой нет необходимости вводить дополнительные свободные параметры.

Температурная зависимость параметров, описывающих центральный пик, показана на рис. 2. Виден рост интегральной доли релаксационной моды в полном спектре (параметр *A* на рис. 2, *a*) с ростом температуры. До

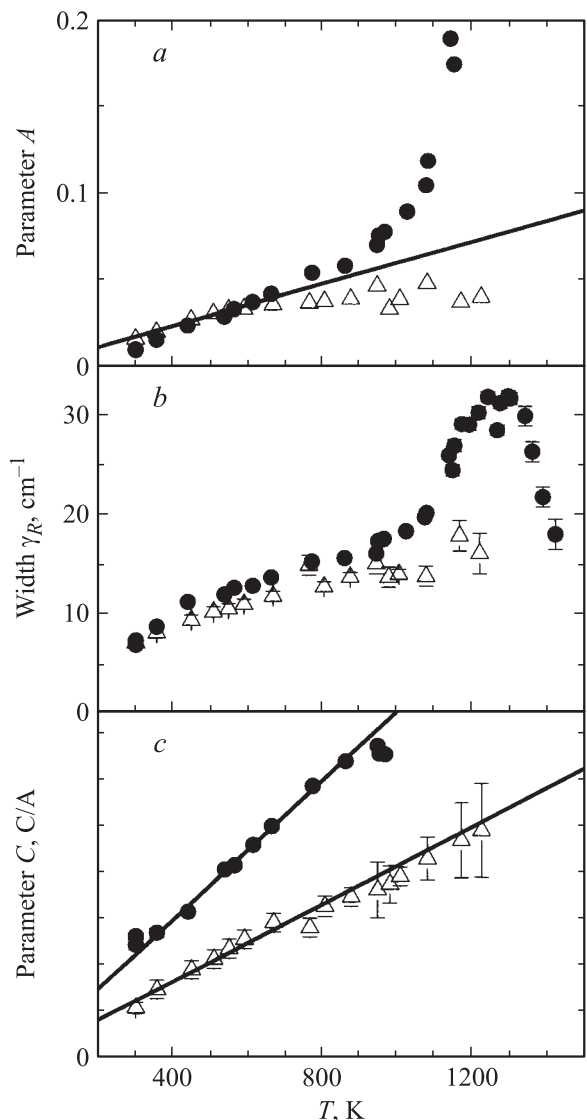


Рис. 2. Температурная зависимость параметров центрального пика при описании механизмом прямого рассеяния (4), a — интегральная интенсивность центрального пика в $x(zz)y$ - и $z(xy)x$ -геометриях (кружки и треугольники соответственно). Линия соответствует $\propto T$. b — обратное время релаксации в $x(zz)y$ - и $z(xy)x$ -геометриях (кружки и треугольники соответственно). c — параметр C в (4) при описании спектра $z(xy)x$ (треугольники); отношение C/A в (4) при описании спектра $x(zz)y$ (кружки).

температуры примерно 900 К параметр растет одинаково для $x(zz)y$ - и $z(xy)x$ -геометрий, следуя приблизительно зависимости $\propto T$, как показано для сравнения линией на рис. 2, a . Отличие „сегнетоэлектрической“ геометрии $x(zz)y$ заключается в более резком росте доли центрального пика при приближении к температуре фазового перехода. Выше 900 К, как видно из рис. 2, a , поведение параметра A становится различным для разных геометрий рассеяния.

Основным результатом исследования центрального пика является температурная зависимость для обратного

времени релаксации. В отличие от предсказания уравнения (2) ширина центрального пика γ_R растет с ростом температуры вплоть до 1300 К (рис. 2, b). Уменьшение ширины центрального пика наблюдается лишь при более высоких температурах.

Рис. 2, c показывает, что константа C преимущественно описывает вклад рассеяния второго порядка, который в приближении фиксированного параметра ангармоничности должен расти пропорционально температуре. Справедливость такого предположения хорошо видна на примере зависимости $C(T)$ для $z(xy)x$ эксперимента. В случае сегнетоэлектрической геометрии $x(zz)y$ параметр ангармоничности колебательных мод, как известно, заметно изменяется при приближении к фазовому переходу. В простейшем приближении его изменение может быть оценено по изменению интенсивности центрального пика A . Тогда можно ожидать, что отношение C/A будет расти с температурой $\propto T$, если в C доминирует вклад второго порядка. Как видно из рис. 2, c , такое предположение согласуется с экспериментальным результатом.

Экспериментальные спектры КРС были описаны также в рамках модели связанного осциллятора для мягкой моды с помощью (3) (252 cm^{-1} при комнатной температуре). Для близлежащей моды (276 cm^{-1} при комнатной температуре) использовалось приближение затухающего осциллятора ((3) с $\delta = 0$). Подробное обсуждение деталей подгонки и обоснование предположений представлены в [9]. На рис. 3 приведены наиболее интересные результаты для параметров центрального пика и мягкой моды. Квадрат частоты мягкой моды, как видно из рис. 3, a , резко уменьшается с ростом температуры в диапазоне 550–1100 К. Прямая линия на рис. 3, a соответствует уравнению (1) с $T_c = 1470 \text{ K}$. Таким образом, поведение мягкой моды в диапазоне 550–1100 К следует предсказанию для сегнетоэлектриков типа смещения. Выше этого диапазона температур определение позиции мягкой моды неоднозначно, поэтому в этом случае использовалась экстраполяция значения частоты мягкой моды согласно (1).

Значение параметра связи $\delta(T)$ растет примерно пропорционально температуре до $\sim 700 \text{ K}$ и не изменяется при более высоких температурах. Значение обратного времени релаксации γ_R , найденное в рамках описания моделью связанного осциллятора, на качественном уровне повторяет результат, полученный для прямого механизма (рис. 3, c). Небольшое различие в количественном значении γ_R для двух видов анализа связано с эффективно разным интервалом подгонки [9].

3. Обсуждение

Наиболее неожиданным и важным результатом является поведение $\gamma_R(T)$, которое даже на качественном уровне не следует поведению вида уравнения (2), предлагаемого в учебниках и монографиях. Вплоть до температуры 1300 К наблюдается рост ширины центрального

пика и лишь выше этой температуры наблюдается критическое замедление времени релаксации, соответствующее линейному уменьшению $\gamma_R(T)$ согласно (2). Штриховая линия на рис. 3, *c* иллюстрирует поведение $\gamma_R(T)$ при $T > 1300$ К. Отметим, что найденное поведение $\gamma_R(T)$ не зависит от вида применяемого анализа и таким образом отражает собственные свойства центрального пика.

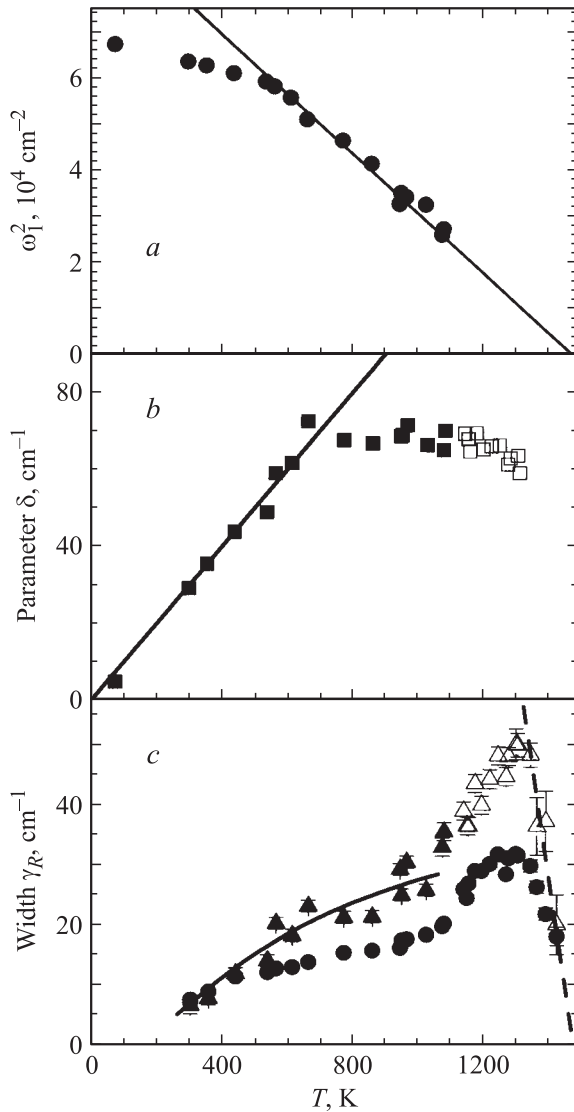


Рис. 3. Температурная зависимость параметров центрального пика при описании моделью связанного осциллятора спектров в $x(zz)y$ -геометрии уравнения (2). *a* — квадрат частоты мягкой моды. Линия соответствует уравнению (3). *b* — параметр δ . Квадраты — результат подгонки экспериментальных спектров, светлые квадраты соответствуют случаю с экстраполированным значением частоты мягкой моды. Сплошная линия $\propto T$. *c* — обратное время релаксации при описании прямым механизмом и моделью связанного осциллятора (кружки и треугольники соответственно). Светлые треугольники соответствуют случаю с экстраполированным значением частоты мягкой моды. Сплошная линия соответствует уравнению (5), а штриховая $\propto (1473 - T)$.

Отличие поведения $\gamma_R(T)$ от (2) можно связать с тем, что при достаточно низких температурах коллективные флуктуации параметра порядка (спонтанной поляризации), которые рассматриваются при выводе (2), вносят слабый вклад по сравнению с локальными флуктуациями. Действительно, локальная флуктуация, например иона лития, из положения равновесия описывается высотой локального барьера между двумя состояниями. В таком случае $\gamma_R(T)$ должно следовать термоактивационному закону

$$\gamma_R = \gamma_R^\infty \exp(U/k_B T). \quad (5)$$

Как видно из рис. 3, *c*, (5) с $\gamma_R^\infty = 50 \text{ cm}^{-1}$ и высотой барьера $U/k_B = 600 \text{ K}$ достаточно хорошо описывает экспериментальную зависимость $\gamma_R(T)$ в диапазоне 300–1000 К. Локальная флуктуация может иметь проекцию как на моды А-типа, так и на колебательные моды Е-типа, если локальное окружение флуктуирующего атома (например, иона лития) имеет локальную симметрию, отличную от всего кристалла. Это объясняет появление центрального пика в „несегнетоэлектрической“ геометрии эксперимента $z(xy)x$.

Смысл перехода на температуре 1300 К к режиму порядок–беспорядок можно связать с появлением в материале достаточно интенсивных коллективных флуктуаций параметра порядка, которые анализируются в рамках теоретических подходов [1,2]. Есть ряд свидетельств, что температура 1300 К является особой для кристалла ниобата лития. Например, при этой температуре тангенс диэлектрических потерь изменяет свое поведение с увеличения на уменьшение с ростом температуры [10], а спонтанная поляризация ниобата лития меняет свое поведение с очень слабой температурной зависимости на резкое уменьшение [1].

Интересно, что интегральная интенсивность центрального пика растет выше 600 К при постоянном коэффициенте связи δ (рис. 2, *a* и 3, *b*). Это означает, что интенсивность центрального пика возрастает из-за сближения частоты мягкой моды и центрального пика, в то время как собственная релаксационная восприимчивость не изменяется по интенсивности. На рис. 4 представлена температурная зависимость интегральной интенсивности центрального пика при описании прямым механизмом и моделью связанного осциллятора (находится как разность полной подгоночной кривой и подгоночной кривой при $\delta = 0$). Можно показать (например, [11]), что в модели связанного осциллятора интенсивность центрального пика с хорошей точностью определяется отношением δ^2/ω^2 , которое также приведено на рис. 4. Видно, что различные подходы к оценке интегральной интенсивности находятся в хорошем согласии. (Чтобы показать широкий динамический диапазон изменения интенсивности центрального пика, на рисунке использована как логарифмическая, так и линейная шкалы). Из рис. 4 видно, что при температуре Кюри вся спектральная интенсивность сосредотачивается в релаксационном пике, а температура 1300 К соответствует переходу

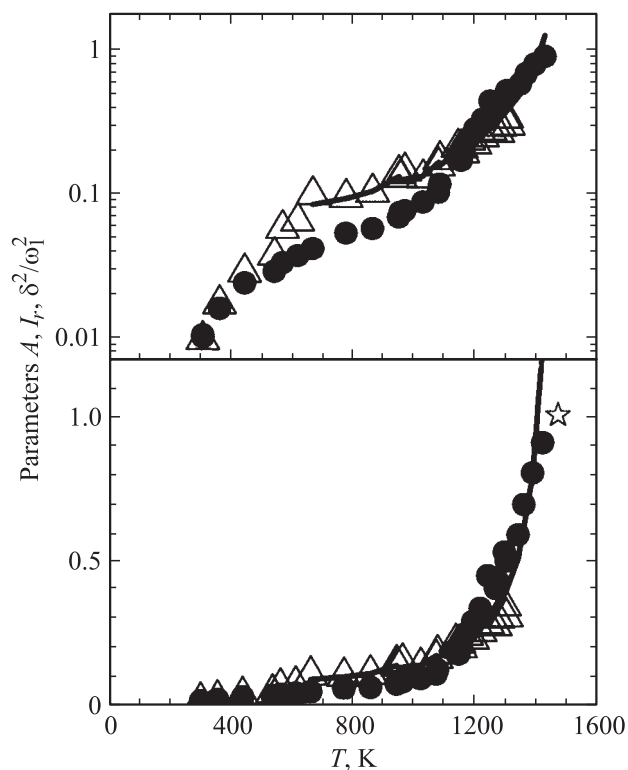


Рис. 4. Температурная зависимость интегральной интенсивности центрального пика в $x(zz)$ -геометрии. Кружки — при описании механизмом прямого рассеяния, треугольники — описании моделью связанного осциллятора, сплошная линия — параметр δ^2/ω_1^2 . Звездочка соответствует случаю чисто релаксационного спектра при температуре Кюри. На верхней части рисунка использована логарифмическая шкала, на нижней части — линейная.

к преобладанию релаксационного движения в спектре ($A > 0.5$).

Найденное в настоящей работе поведение мягкой моды, которое находится в согласии с предсказаниями для сегнетоэлектриков типа смещения (рис. 3, *a*), заставляет вернуться к ранним идеям [4] о том, что фазовый переход в ниобате лития в значительной мере связан со смещением подрешеток. Отличием от идеализированного перехода типа смещения является связь мягкой сегнетоэлектрической моды с релаксационной модой. Эта связь приводит в перекачке энергии колебательного возбуждения в релаксационную моду, когда частота колебания становится малой. Соответственно вместо коллективного движения мягкой моды возникает коллективная релаксационная мода, которая обычно предполагается при теоретическом описании сегнетоэлектриков типа порядок—беспорядок.

4. Выводы

Центральный пик в спектрах КРС ниобата лития исследован в широком температурном диапазоне 300–1423 К. Показано, что обратное время релаксации

растет с ростом температуры вплоть до 1300 К, что указывает на недостаточность существующих теоретических моделей для описания поведения центрального пика в широком температурном диапазоне. Представляется перспективным учет локальных, неколлективных флуктуаций. На локальность релаксационного отклика при низких температурах указывает также отклонение центрального пика в геометрии рассеяния $z(x\gamma)x$. Критическое замедление времени релаксации, предсказываемое теоретическими моделями, наблюдается выше 1300 К. Сделан вывод о гибридном характере фазового перехода в ниобате лития. Вплоть до 1300 К доминирует смягчение колебательной моды. Выше 1300 К из-за наличия связи колебательной и релаксационной мод энергия движения сосредоточивается преимущественно в релаксационной моде, и динамика сегнетоэлектрика следует закономерностям, характерным для сегнетоэлектриков типа порядок—беспорядок.

Список литературы

- [1] M.E. Lines, A.M. Glass. Principles and Application of Ferroelectrics and Related Materials. Clarendon Press, Oxford (1977). [М.Е. Лайнс, А.М. Гласс. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. Мир, М. (1981). 736 с.]
- [2] Б.А. Струков, А.П. Леванюк. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. Наука, М. (1983). 240 с.
- [3] A.S. Barker, R. Loudon. Phys. Rev. **158**, 2, 433 (1967).
- [4] W.D. Johnston Jr., I.P. Kaminow. Phys. Rev. **168**, 3, 1045 (1968).
- [5] Y. Okamoto, Ping-Chu Wang, J.F. Scott. Phys. Rev. B **32**, 10, 6787 (1985).
- [6] A. Ridah, M.D. Fontana, P. Bourson. Phys. Rev. B **56**, 10, 5967 (1997).
- [7] V.K. Malinovsky, A.M. Pugachev, A.P. Shebanin, N.V. Surovtsev. Ferroelectrics **285**, 5–6, 713 (2003).
- [8] В.К. Малиновский, А.М. Пугачев, Н.В. Суворцев, А.П. Шебанин. Кристаллография **49**, 1, 126 (2004).
- [9] N.V. Surovtsev, A.M. Pugachev, V.K. Malinovsky, A.P. Shebanin, S. Kojima. Phys. Rev. B **72**, 10, 104303 (2005).
- [10] I. Tomeno, S. Matsumura. J. Phys. Soc. Jpn. **56**, 1, 163 (1987).
- [11] V.N. Novikov, A.P. Sokolov, B. Strube, N.V. Surovtsev, E. Duval, A. Mermet. J. Chem. Phys. **107**, 4, 1057 (1997).