

Оптические спектры ниобата лития

© Т.П. Мясникова, А.Э. Мясникова

Ростовский государственный университет,
344090 Ростов-на-Дону, Россия
E-mail: rochal@phys.rnd.runnet.ru

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 20 мая 2003 г.)

Особенности в оптических спектрах ниобата лития, обнаруженные при 90 и 120–125°C, можно связать с перестройкой электронной подсистемы и соответствующим изоструктурным преобразованием решеток. В ближней инфракрасной области наблюдались полосы (1.43 eV), по-видимому обусловленные поляронами большого радиуса с энергией связи 0.48 eV. Уменьшение коэффициента поглощения в максимуме этих полос к 160°C, вероятно, соответствует разрушению поляронов большого радиуса при этих температурах.

Интенсивно исследуемый кристалл ниобата лития LiNbO₃ (НЛ) обнаруживает сегнетоэлектрический фазовый переход в районе 1140°C. Однако ряд авторов указывает на аномалии электрофизических характеристик и оптических свойств в области 20–200°C [1,2]. Тем не менее нет единого мнения не только о природе указанных аномалий, но и о самом факте их существования.

Целью настоящей работы является исследование природы аномалий спектров НЛ в интервале 20–180°C. Анализ спектров поглощения зарекомендовал себя как достаточно чувствительный и эффективный метод исследования фазовых переходов в сегнетоэлектриках, в частности в кристаллах титаната бария и скандо-ниобата свинца [3,4]. Объектами исследования служили коммерческие монокристаллические пластины НЛ, вырезанные параллельно (YZ-срез) и перпендикулярно (XY-срез) сегнетоэлектрической оси, толщиной 0.105 и 0.1025 см соответственно. Спектры поглощения регистрировались на спектрофотометре СФ-14 в видимой области (400–750 nm) и на инфракрасном спектрометре ИКС-14А в ближней ИК-области (3800–14 200 см⁻¹) при температурах от 16 до 160°C. Температура регулировалась терморегулятором ВРТ-3 с точностью 0.1°C. Свет, падающий на образец в спектрофотометре СФ-14, поляризован перпендикулярно щели.

В видимой области в спектрах YZ-среза НЛ наблюдались две полосы поглощения с максимумами 402 и 685 nm, а в спектрах XY-среза НЛ — 470 и 685 nm. Согласно [5], первая полоса, возможно, соответствует биполяронам малого радиуса Nb_{Li}³⁺Nb_{Nb}, вторая — поляронам малого радиуса Nb_{Li}³⁺. Длинноволновый край первой полосы подчиняется правилу Урбаха. Как видно из рис. 1, а, параметр правила Урбаха σ , характеризующий наклон прямолинейной зависимости логарифма коэффициента поглощения K от энергии падающего света ($\sigma = (\Delta \ln K / \Delta \hbar \omega) kT$), имеет резонансные минимумы при нагреве YZ-среза НЛ при 90.125 и 160°C, а при охлаждении — при 125 и 80°C. Константа электрон-фононного взаимодействия в цикле нагрева ниже и выше 125°C составляет $g = 145$, в цикле охлаждения выше 125°C $g = 131$, ниже 125°C $g = 170$. Энергия эффективного фонона, наиболее сильно связанного с электронным переходом ниже 125°C, составляет 417 см⁻¹,

выше 125°C — 386 см⁻¹. Параметр правила Урбаха σ для XY-среза НЛ в цикле нагрева имел минимумы при 90.120 и 130°C, а в цикле охлаждения — при 130, 110 и 80°C. Константа электрон-фононного взаимодействия ниже 90°C имеет величину $g = 37$, выше 90°C $g = 21$. Энергия эффективного фонона равна 500 см⁻¹. Наблюдаемые особенности параметров правила Урбаха в районе 90 и 120°C коррелирует с отмеченными в

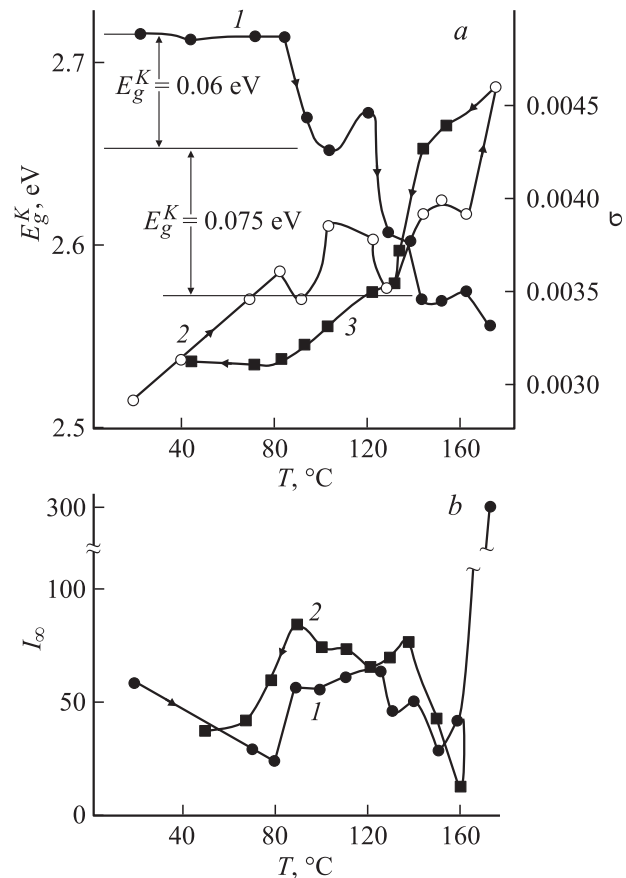


Рис. 1. Температурные зависимости энергетического положения длинноволновой части полосы поглощения E_g^K при $\ln K = 3.91$ (1) и параметра правила Урбаха σ при нагревании (2) и охлаждении (3) YZ-среза НЛ (a) и интегральной интенсивности I_∞ полосы с $\lambda_{\max} = 685$ nm при нагревании (1) и охлаждении (2) YZ-среза НЛ (b).

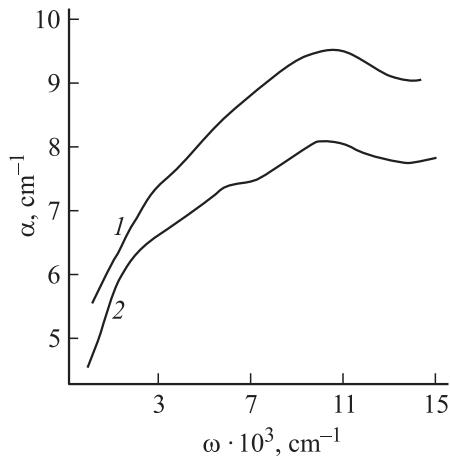


Рис. 2. Спектры поглощения НЛ в ближней ИК-области. 1 — YZ-срез при 110°C, 2 — XY-срез при 80°C.

работе [6] изменениями в доменной структуре и электропроводности при этих температурах.

Для температурной зависимости энергетического положения края поглощения E_g^K первой полосы (YZ-срез) при постоянном коэффициенте поглощения $\ln K = 3.91$ можно отметить следующие особенности: в режиме нагрева кристалла вблизи 90°C E_g^K скачком уменьшается на 0.06 eV, а вблизи 125°C уменьшается на 0.075 eV (см. кривую 1 на рис. 1, a). Для XY-среза НЛ энергетическое положение края поглощения E_g^K первой полосы при постоянном коэффициенте поглощения $\ln K = 1.26$ уменьшается вблизи 90°C на 0.1 eV, вблизи 120°C — на 0.125 eV. Эти данные позволяют предположить, что в области температур 90 и 120–125°C, по-видимому, имеет место перестройка электронной структуры, приводящая также к изоструктурному изменению решетки и доменной структуры, поскольку подобные изменения обычно связаны с межзонным электрон-фононным взаимодействием, которое одновременно приводит к сдвигу полос поглощения и изоструктурной перестройке решетки [7].

Вторая полоса (685 nm) имеет колоколообразный вид и одинаковые температурные зависимости интегральной интенсивности I_∞ для обоих срезов, которые характеризуются небольшим увеличением интенсивности в области 90–130°C и резким ее ростом выше 160°C (рис. 1, b).

В ближней ИК-области для YZ-среза НЛ наблюдалась колоколообразная полоса поглощения с центром 11 500 cm^{-1} и полушириной 1.26 eV при 100°C. Форма контура полосы такова (рис. 2, a), что коэффициент поглощения при высоких частотах больше, чем при низких. Это является признаком полярона большого радиуса с энергией связи $\hbar\omega/3 = 0.48$ eV [8]. Здесь необходимо отметить, что образование полярона со столь большой энергией связи в НЛ только за счет фреilihовского электрон-фононного взаимодействия представляется маловероятным вследствие большой ширины зоны проводимости (порядка 2 eV [9]). Однако учет

вибронного взаимодействия при появлении носителя в зоне проводимости может, по-видимому, объяснить столь высокое значение энергии связи полярона. Наличие избыточного электрона в некоторой области пространства (область локализации носителя в поляроне большого радиуса) приводит в соответствии со схемой Хартри-Фока к перестройке всей системы электронных одночастичных состояний ионов решетки, включая и остовные, в результате чего расположение ионов изменяется, а энергия системы понижается вследствие вибронного взаимодействия. При изучении кластеров

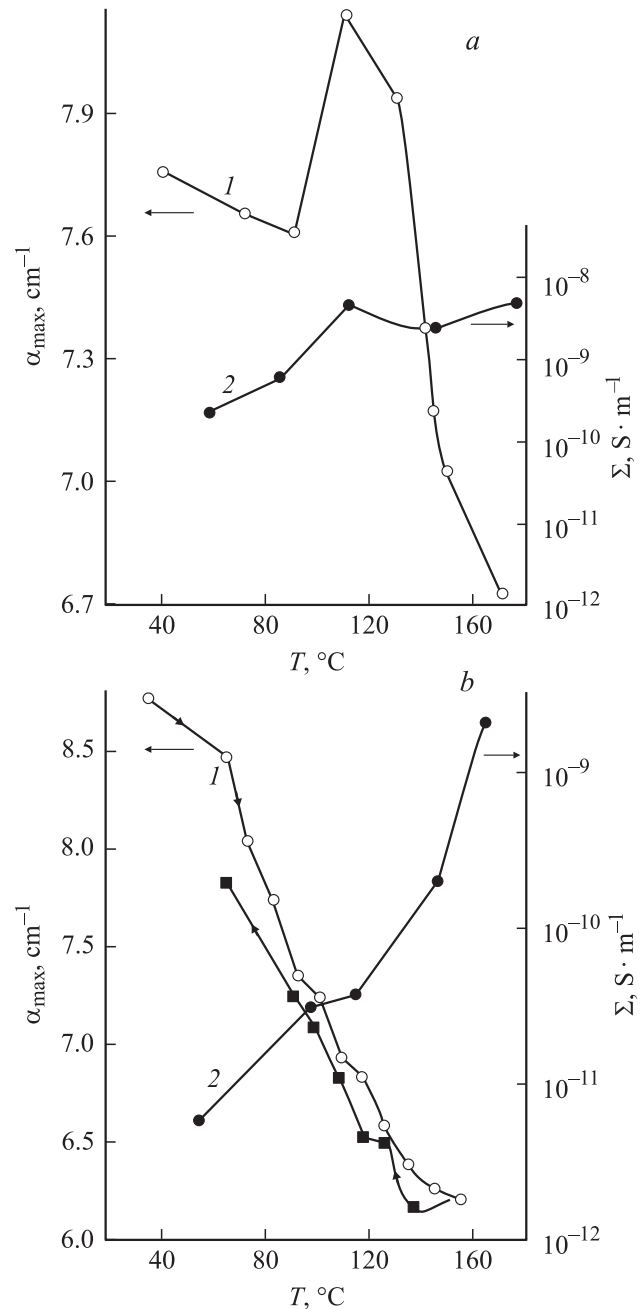


Рис. 3. Температурные зависимости коэффициента поглощения в максимуме α_{\max} полосы 11 500 cm^{-1} (1) и электропроводности Σ [6] (2). a — YZ-срез, b — XY-срез.

разных размеров методом Хартри–Фока доказано, что эффект перестройки системы электронных одночастичных состояний тем больше, чем меньше размер кластера, т. е. чем выше плотность распределения избыточного электрона в ней. На аналогичный характер зависимости энергии вибронного взаимодействия от размера области локализации носителя указывается в [10–12]. Следовательно, вибронное взаимодействие будет уменьшать радиус полярона, т. е. увеличивать энергию связи полярона. Оценить величину роста энергии связи полярона в НЛ за счет вибронного взаимодействия можно, учитывая тот факт, что в интервале температур 90–130°С межзонное электрон-фононное взаимодействие уменьшает ширину запрещенной зоны примерно на 0.1–0.225 eV (как это следует из величины смещения энергетического положения края поглощения E_g^K). Это уменьшение ширины запрещенной зоны можно рассматривать как нижний предел понижения поляронного уровня для электрона проводимости вибронным взаимодействием, так как плотность распределения электрона в поляроне значительно выше средней плотности носителей в зоне проводимости. Эта оценка согласуется с оценкой величины вклада вибронного взаимодействия в энергию связи вибронного экситона с переносом заряда в перовскитных сегнетоэлектриках [13].

Коэффициент поглощения в максимуме α_{\max} полосы 11 500 cm^{-1} YZ-среза уменьшается с ростом температуры (рис. 3, а), демонстрируя, однако, резкий максимум при 110°С. Интересно отметить, что на кривой температурной зависимости проводимости YZ-среза НЛ [6] наблюдался максимум проводимости в области 112°С на фоне ее общего роста с температурой. Для XY-среза НЛ в ближней ИК-области также наблюдалась полоса с центром 11 500 cm^{-1} (кривая 2 на рис. 2). Коэффициент поглощения α_{\max} полосы 11 500 cm^{-1} XY-среза НЛ уменьшается с ростом температуры в области 80–160°С. С температурным поведением коэффициента поглощения также коррелирует температурное поведение проводимости среза XY, которая в этой области температур демонстрирует быстрый рост [6] (рис. 3, б). Возможно, область температур 80–160°С соответствует разрушению поляронов большого радиуса. Причиной разрушения поляронного состояния при температурах, много меньших энергии связи полярона, является то, что уже при таких температурах средняя скорость теплового движения поляронов оказывается больше минимальной фазовой скорости фононов. При таком сверхзвуковом движении полярон теряет свою фононную оболочку (поляризационную „шубу“, т. е. разрушается [14]. Изменения спектров в области 150–160°С согласуются с изменением параметров ячейки при этой температуре [1].

Список литературы

- [1] И.Г. Исмаилзаде, В.И. Нестеренко, Ф.А. Миришли. Кристаллография **13**, 1, 33 (1968).
- [2] G.A. Smolenskii, N.N. Krainik, N.P. Kruchua, V.V. Zdanova, I.E. Mylnikova. Phys. Stat. Sol. **13**, 2, 309 (1966).

- [3] Т.П. Мясникова, С.Г. Гах, Р.Я. Евсеева, А.В. Алферов. Неорган. материалы **37**, 355 (2001).
- [4] К.Г. Абдулвахидов, И.В. Мардасова, Т.П. Мясникова, В.А. Коган, Р.И. Спинко, М.Ф. Куприянов. ФТТ **43**, 3, 483 (2001).
- [5] O.J. Shirmer, O. Thiemann, M. Wohlecke. J. Phys. Chem. Sol. **52**, 1, 185 (1991).
- [6] В.П. Каменцев, А.В. Некрасов, Б.Б. Педько, В.М. Рудяк. Изв. АН СССР. Сер. физ. **47**, 4, 791 (1983).
- [7] В.М. Фридкин. Сегнетоэлектрики-полупроводники. Наука, М. (1976). 408 с.
- [8] D. Emin. Phys. Rev. B **48**, 18, 13 691 (1993).
- [9] И.Ш. Ахмадуллин, В.А. Голенищев-Кутузов, С.А. Мигачев, С.П. Миронов. ФТТ **40**, 7, 1307 (1998).
- [10] F.S. Ham. Phys. Rev. **138**, 6A, 1727 (1965).
- [11] G.D. Watkins, F.S. Ham. Phys. Rev. B **1**, 10, 4071 (1970).
- [12] S. Kohne, O.F. Schrimmer, H. Hesse, T.W. Kool, V. Vikhnin. J. Supercond. **12**, 1, 193 (1999).
- [13] В.С. Вихнин, С. Каппхан. ФТТ **40**, 5, 907 (1998).
- [14] Э.Н. Мясников, А.Э. Мясникова. ЖЭТФ **116**, 4 (10), 1386 (1999).