

## Центральный пик в кристалле титаната стронция в окрестности фазового перехода из тетрагональной в кубическую фазу

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

Институт автоматики и электрометрии СО РАН,  
Новосибирск, Россия

E-mail: lab21@iae.nsk.su

В кристалле  $\text{SrTiO}_3$  в широком температурном (22–316 К) и частотном ( $2\text{--}1020\text{ см}^{-1}$ ) диапазонах измерены спектры комбинационного рассеяния света. Показано, что при температурах выше 70 К в низкочастотных спектрах комбинационного рассеяния света появляется центральный пик. В спектральной геометрии с поворотом поляризации вблизи температуры фазового перехода из кубической в тетрагональную фазу  $T_c = 106\text{ К}$  центральный пик демонстрирует свойства фазового перехода типа порядок–беспорядок. Подобное поведение центрального пика объясняется взаимодействием низкочастотной мягкой моды  $E_g$  с релаксационной модой вблизи  $T_c$ .

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 09-02-00451-А) и фонда междисциплинарных исследований СО РАН (проект № 101).

### 1. Введение

Появление центрального пика (ЦП) в комбинационном рассеянии света (КРС) в окрестности температуры фазового перехода  $T_c$  является характерной особенностью сегнетоэлектриков с фазовым переходом типа порядок–беспорядок [1,2]. Для этих переходов характерны температурные зависимости интегральной интенсивности  $A$  и ширины центрального пика  $\gamma_R$ , описываемые формулами [2,3]:

$$\gamma_R(T) = \gamma_0 \frac{|T_c - T|}{T_c}, \quad (1)$$

$$1/A(T) \propto \chi(0)^{-1} \propto |T - T_c|. \quad (2)$$

Теоретические предсказания [2] и недавние экспериментальные исследования ЦП в  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{LiTaO}_3$  [4–6] показали, что для фазовых переходов типа смещения центральный пик также ярко проявляется в широком температурном диапазоне, а в непосредственной близости от фазового перехода выполняются условия (1), (2). В [7] сделано предположение, что в окрестности  $T_c$  при наличии связи между внутренней релаксационной и колебательной модами начинает появляться динамический отклик кристалла типа порядок–беспорядок. Индивидуальная особенность материала заключается в степени этого взаимодействия, что определяет температурный интервал, в котором наблюдаются указанные выше свойства.

В связи с этим интересным представляется ответ на следующий вопрос. Справедливо ли данное утверждение для сегнетоэлектриков, в которых при приближении к фазовому переходу наблюдаются признаки сегнетоэлектрического фазового перехода (например, наличие мягкой моды [3]), а сам переход не является сегнетоэлектрическим? Типичным представителем этого класса кристаллов является титанат стронция ( $\text{SrTiO}_3$ ), в котором фазовый переход типа смещения из кубической

в тетрагональную фазу ( $m3m \rightarrow 4/mmm$ ) при температуре  $T_c = 106\text{ К}$  [8] сопровождается появлением мягкой моды [9], [10], однако кристалл остается параэлектриком вплоть до самых низких температур. При этом фазовом переходе аномалии диэлектрической проницаемости отсутствуют [11], но наблюдаются аномалии в температурных зависимостях теплоемкости [12], упругих постоянных [13,14] и скорости звука [15].

Впервые ЦП в титанате стронция в окрестности  $T_c$  был обнаружен в [16], однако температурная зависимость ширины ЦП не была определена. Более поздние работы, посвященные исследованию ЦП в  $\text{SrTiO}_3$ , выполненные на интерферометре Фабри–Перо с хорошим спектральным разрешением, исследуют более низкотемпературный диапазон [17–19]. Поэтому актуальным представляется исследование температурной зависимости центрального пика в кристалле титаната стронция в широком температурном и частотном диапазонах и подробное измерение параметров ЦП в окрестности температуры фазового перехода при  $T_c = 106\text{ К}$ .

### 2. Эксперимент

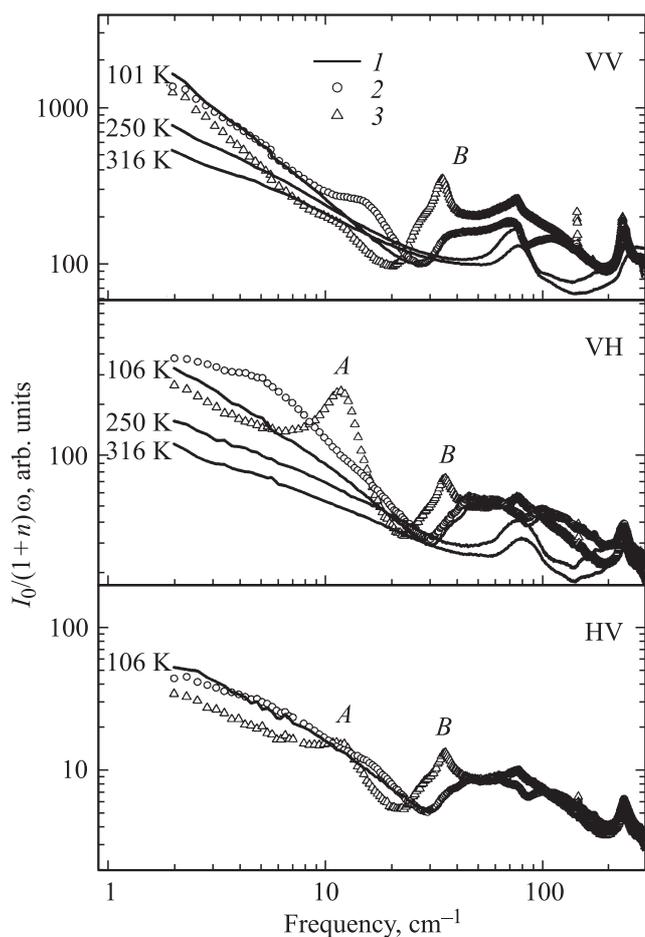
Образец кристалла титаната стронция вырезан вдоль кристаллографических осей ( $X, Y, Z$ ) в виде прямоугольного параллелепипеда размером  $5 \times 5 \times 5\text{ мм}$ . Торцы полированы до оптического качества. При комнатной температуре (в кубической фазе) кристалл был помещен в металлическую обойму таким образом, что в одном направлении торцы образца были не зажаты. Разница коэффициента линейного расширения кристалла и металлического держателя образца обусловила формирование оси  $Z$  в этом направлении в тетрагональной фазе при охлаждении кристалла ниже  $T_c$ .

Измерения спектров комбинационного рассеяния света проведены в геометриях  $VV\text{--}Z(XX)Y$ ,  $VH\text{--}Z(XZ)Y$  и  $HV\text{--}Z(YX)Y$  в широком температурном (22–316 К) и частотном ( $2\text{--}1020\text{ см}^{-1}$ ) диапазонах. Для сравнения

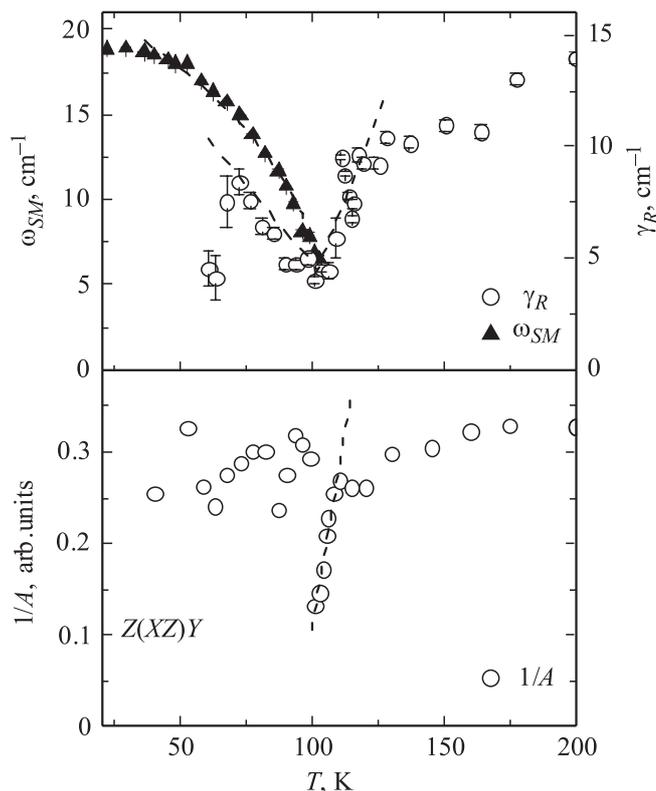
измерений амплитуды центрального пика при различных температурах спектры нормированы на амплитуду колебательного пика  $\sim 620 \text{ cm}^{-1}$ . В качестве возбуждающего излучения использован аргоновый лазер (длина волны 514 nm, мощность 400 mW). Для расширения частотного диапазона в область низких частот в качестве возбуждающего источника излучения использовалось также излучение He-Ne-лазера (длина волны 632.8 nm, мощность 20 mW). Образец был помещен в криостат замкнутого цикла, температура в котором поддерживалась с точностью 0.5 K. Спектры регистрировались на тройном монохроматоре TriVista777.

### 3. Результаты и обсуждение

Типичные экспериментальные спектры комбинационного рассеяния света в представлении спектральной плотности  $I_n(\omega) = I(\omega)/(1+n)\omega$  приведены на рис. 1. Здесь  $I(\omega)$  — интенсивность рассеянного света,  $n = 1/[\exp \hbar\omega/kT - 1]$  — распределение Бозе, которое позволяет избавиться от тривиальной температурной



**Рис. 1.** Характерные спектры комбинационного рассеяния света в кристалле  $\text{SrTiO}_3$  в представлении спектральной плотности. 1 — спектры в кубической фазе при различной температуре; 2, 3 — в тетрагональной фазе при температурах 101 и 72 K соответственно.



**Рис. 2.** Температурная зависимость частоты мягкой моды, полуширины центрального пика и обратной величины интегральной интенсивности ЦП в спектральной геометрии VH.

зависимости для колебательных спектров,  $k_B$ ,  $\hbar$ ,  $\omega$  и  $T$  — соответственно постоянные Больцмана и Планка, частота рассеянного света и температура. Используются логарифмические шкалы, которые позволяют визуализировать изменение спектральной формы низкочастотной части спектра. Линиями 2, 3 изображены спектры кристалла в тетрагональной фазе, сплошными линиями (1) — в кубической (переход из кубической фазы в тетрагональную фиксируется по появлению острого пика первого порядка на частоте  $143 \text{ cm}^{-1}$  [20], [21]).

В спектрах также отчетливо регистрируются колебания, смягчающиеся при приближении к  $T_c$ , обозначенные на рис. 1 символами A и B. Согласно [9], линия B имеет симметрию  $A_{1g}$ , которая активна только в геометрии VV, а линия A симметрии  $E_g$  — в геометрии VH. Действительно, в настоящем эксперименте в геометрии VV присутствует только линия B, а в геометриях VH и HV интегральная интенсивность линии A по величине существенно превышает аналогичную величину B (наличие линии B в этих геометриях может быть обусловлено неточностью ориентировки кристалла или появлением в тетрагональной фазе доменов различной ориентации). Подгонка экспериментальной кривой зависимостью  $\omega_{SM} = K|T - T_c|^n$  дает величину  $n$ , равную 0.4 и 0.42 соответственно для колебаний A и B (зависимость  $\omega_{SM}(T)$  для линии B в геометрии VH приведена на рис. 2).

Во всех геометриях при температурах, превышающих 70 К, отчетливо регистрируется центральный пик. На рис. 2 представлены температурные зависимости полуширины центрального пика  $\gamma_R$  и его обратной амплитуды  $A^{-1}$  в геометрии VH (ЦП подгонялся контуром Лоренца с центром на нулевой частоте).

Из приведенных данных следует, что в этих условиях в окрестности фазового перехода поведение ширины и амплитуды центрального пика можно описать уравнением (1) и (2). В других спектральных геометриях подобные зависимости не наблюдались.

#### 4. Заключение

Таким образом, в спектральной геометрии VH вблизи температуры  $T_c$  в поведении центрального пика наблюдаются свойства перехода типа порядок–беспорядок. Следуя выводам, сделанным в [7], можно предположить, что в SrTiO<sub>3</sub> появление ЦП в окрестности фазового перехода и проявление свойств этого пика, характерных для перехода типа порядок–беспорядок, может быть обусловлено взаимодействием релаксационной моды с наиболее низкочастотной мягкой модой симметрии  $E_g$ . Эта мода проявляется в спектральной геометрии VH, что обуславливает проявление критических явлений именно в этой геометрии.

#### Список литературы

- [1] М.Е. Лайнс, А.М. Гласс. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. Мир, М. (1981). 736 с.
- [2] Рассеяние света вблизи фазовых переходов / Под ред. Г.З. Камминза, А.П. Леванюка. Наука, М. (1990). 413 с.
- [3] Б.А. Струков, А.П. Леванюк. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. Наука, М. (1983). 240 с.
- [4] N.V. Surovtsev, A.M. Pugachev, V.K. Malinovsky, A.P. Shebanin, S. Kojima. Phys. Rev. B **72**, 104 303 (2005).
- [5] A.G. Kuznetsov, V.K. Malinovsky, A.M. Pugachev, N.V. Surovtsev. Ferroelectrics **348**, 177 (2007).
- [6] А.Г. Кузнецов, В.К. Малиновский, Н.В. Суровцев. ФТТ **48**, 2190 (2006).
- [7] В.К. Малиновский, А.М. Пугачев, Н.В. Суровцев. ФТТ **51**, 1315 (2009).
- [8] H. Unoki, T. Sakudo. J. Phys. Soc. Jpn. **23**, 546 (1967).
- [9] P.A. Fleury, J.F. Scott, J.M. Worlock. Phys. Rev. Lett. **21**, 16 (1968).
- [10] P.A. Fleury, Worlock. Phys. Rev. **174**, 613 (1968).
- [11] K.A. Muller, H. Burkard. Phys. Rev. B **19**, 3593 (1979).
- [12] M. Itoh, R. Wang, Y. Ianaguma, T. Yamaguchi, Y.-J. Shan, T. Nakamura. Phys. Rev. Lett. **82**, 3540 (1999).
- [13] U.T. Hochli, A.D. Bruce. J. Phys. C **13**, 1963 (1980).
- [14] W. Rehwald. Solid State Commun. **21**, 667 (1977).
- [15] G. Rupprecht, R.O. Bell. Phys. Rev. **125**, 1915 (1962).
- [16] W. Kaizer, R. Zurek. Phys. Lett. **23**, 668 (1966).
- [17] B. Hehlen, A.-L. Perou, E. Courtens, R. Vacher. Phys. Rev. Lett. **75**, 2416 (1995).
- [18] A. Koreeda, R. Takani, S. Saikan. Ferroelectrics, **378**, 129 (2009).
- [19] A. Koreeda, R. Takani, S. Saikan. Phys. Rev. Lett. **99**, 265 502 (2007).
- [20] R.F. Schaufele, M.J. Weber. J. Chem. Phys. **46**, 2859 (1967).
- [21] W.G. Nilsen, J.G. Skinner. J. Chem. Phys. **48**, 2240 (1968).