

Плотность одно- и двухчастичных состояний в кристаллах ниобата лития

© А.А. Аникьев

МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, 105005, Россия

Численный расчет спектральной интенсивности комбинационного рассеяния света (КРС) в ниобате лития при различных температурах проведен с использованием конкретного вида дисперсионных кривых акустических и оптических ветвей, полученных из экспериментов по рассеянию медленных нейтронов. Показано, что наблюдаемые в ходе эксперимента температурные изменения спектров КРС ниобата лития вблизи точки фазового перехода хорошо поддаются объяснению в рамках применяемой теоретической модели. Одним из наиболее существенных результатов работы является обнаружение особенностей в плотности фононных состояний акустических фононов (акустический резонанс) и разностных фононных состояний — разностное связанное состояние оптических фононов.

Ключевые слова: плотность состояний, фонон, Раман-спектры, связанное состояние, ниобат лития

Введение. Нелинейно-оптические кристаллы ниобата лития относятся к тем нестареющим материалам, для которых постоянно находятся новые области применения; их свойства продолжают вызывать интерес исследователей, поскольку многие из них до сих пор остаются предметом дискуссий. Благодаря высоким электрооптическим коэффициентам и большим значениям компонент тензора нелинейной восприимчивости кристаллы ниобата лития широко применяют в оптоэлектронике в качестве преобразователей частоты лазерного излучения, параметрических генераторов света, амплитудно-фазовых модуляторов, дефлекторов, акустооптических фильтров. Однако применение материала как преобразователя лазерного излучения, а также в качестве акустооптического фильтра сдерживается явлениями фоторефракции или оптического искажения (optical damage), вызванного предположительно как внедренными в процессе выращивания, так и собственными примесями. Последние работы по выращиванию ниобата лития с контролируемым составом примесей, внедряемых в катионную подрешетку, показали возможность снижения в принципе эффекта оптического искажения и, тем самым, повышения порога мощности лазерного излучения при использовании кристалла в качестве активной среды для преобразования частоты излучения. При этом инструментом контроля состояния структуры

решетки и дипольного упорядочения служили спектры комбинационного рассеяния света (КРС) первого и второго порядков [1].

В данной работе внимание уделено колебательным спектрам ниобата лития в низкочастотной области, где проявляются характерные колебания катионной подрешетки по отношению к анионной, составленной из кислородных октаэдров с заполнением и без него, т. е. колебания, ответственные за драматические события в окрестности структурного фазового перехода. В последние 10–15 лет то затишают, то вспыхивают снова дискуссии вокруг характера фазового перехода в ниобате и танталате лития. Следует отметить, что эти кристаллы считаются достаточно «грязными» с точки зрения количества неконтролируемых примесей и методов выращивания, поэтому зачастую большая разница в результатах исследований колебательных спектров и интерпретаций их эволюции с температурой, по сути, должна сводиться к анализу самого исследуемого материала и способов его приготовления. Дело осложняется еще и тем, что в этих кристаллах лазерное излучение индуцирует как изменение показателя преломления за счет эффекта фоторефракции, так и фотогальванический эффект, который в принципе может приводить к сдвигу температуры фазового перехода [2]. Не прекращаются споры о собственной неупорядоченности подрешетки катионов и соответственно о роли дефектов заполнения кислородных октаэдров вдоль оптической оси при объяснении наблюдаемых особенностей в колебательных спектрах. Следовательно, картина динамики решетки и ее интерпретация в этих сегнетоэлектриках остается весьма сложной и далекой от ясности.

Главной особенностью спектров кристалла ниобата лития является отсутствие ярко выраженной моды, частота которой стремилась бы к нулю с приближением температуры к точке фазового перехода, как того требует концепция фазового перехода второго рода типа смещения для сегнетоэлектриков. По этой причине, а также ввиду проявления аномально возрастающей интенсивности квазиупругого рассеяния света вблизи температуры перехода делают вывод о проявлении в спектрах релаксационных процессов, характерных для переходов типа порядок — беспорядок [3, 4]. Какие особенности взаимодействия фононов в ниобате лития приводят к наблюдаемым в спектрах аномалиям в низкочастотной области — остается предметом споров и сегодня. Последние измерения спектров рассеяния света кристаллов ниобата лития с примесями гадолиния, иттербия магния, тантала [5], а также результаты измерения квадрупольного момента методами угловой корреляционной спектроскопии [6], ядерной магнитной резонансной спектроскопии [7], ядерной квадрупольной резонансной [8] и спектроскопии на эффек-

те Мёссбауэра [9] внесли некоторую ясность в вопрос о вакансиях ниобия в кислородных октаэдрах, дефектах замещения лития и об образовании дефектов внедрения атомов лития в цепочке следования ниобий — литий — вакантный кислородный октаэдр. Именно эти вопросы являются ключевыми в объяснении особенностей температурной эволюции низкочастотных спектров ниобата лития и вклада такого рода особенностей в характер фоновых взаимодействий в окрестности перехода. В частности, предположение, сделанное в работе [10], о роли дефектов внедрения атомов лития в процесс упорядочения и разупорядочения катионной подрешетки, играющей главную роль в структурной перестройке при переходе в параэлектрическую фазу, оказалось правильным и было подтверждено независимыми экспериментами в работах [6–9].

Ниобат лития является сегнетоэлектриком с высокой температурой перехода в парафазу $T_C \sim 1490$ К. Важные в прикладном отношении характеристики этого кристалла стимулировали его изучение различными методами в широком диапазоне значений температур. По рентгенографическим, тепловым, диэлектрическим и пьезоэлектрическим исследованиям [11, 12] установлено, что ниобат лития имеет фазовый переход, близкий к переходу второго рода типа смещения. Согласно концепции мягкой моды, в колебательном спектре ниобата лития должны присутствовать одна или несколько линий, имеющих температурную зависимость частоты вида $\nu(T) = a(T_C - T)^{2\gamma}$. Первые детальныe измерения спектров инфракрасного отражения [13] и комбинационного рассеяния (КР) [14] при различных температурах показали, что в качестве сильно зависящей от температуры моды может быть выбрано самое низкочастотное колебание A_1 -симметрии ($\nu_1 = 252$ см⁻¹ при $T = 300$ К). При этом, однако, выяснилось [14], что колебание A_1 с возрастанием температуры резонансно взаимодействует с дополнительными максимумами, проявляющимися в спектре. В работе [12] высказано предположение, что мягкая мода A_1 -симметрии, частота которой предположительно изменяется с температурой по закону $\nu^2(T) = a(T_C - T)^{2\gamma}$, взаимодействует с модой E -симметрии ввиду нарушения правил отбора для колебания E -типа, вызванного наличием дислокаций или дефектов в образцах ниобата лития. До недавнего времени такую точку зрения принимали как основную.

Более детальныe измерения температурной зависимости спектров КР при различных поляризационных геометриях, проведенные в работе [15], позволяют прийти к заключению о том, что дополнительные максимумы в спектре являются двухфононными возбуждениями, а в целом картина спектрального распределения интенсивности КР в низкочастотной области спектра ниобата лития характерна для фо-

нонного резонанса Ферми. При изучении дисперсии низкочастотных фононных ветвей ниобата лития методом рассеяния медленных нейтронов при различных температурах [16, 17] оказалось, что ни одна из фундаментальных оптических мод не имеет характерной для «мягкой» моды температурной зависимости в области температур 293...900 К.

Целью данной работы являлся расчет плотности одно- и двухчастичных колебательных возбуждений в низкочастотной области спектра ниобата лития при различных температурах. Рассмотрение основано на результатах экспериментального исследования спектров КРС [15] и спектров рассеяния медленных нейтронов [16].

Общий анализ результатов исследования спектров КР и рассеяния медленных нейтронов в ниобате лития. В низкотемпературной фазе кристалл ниобата лития имеет пространственную группу симметрии C_{3v}^6 ($R3c$) [11]. Пространственная группа симметрии параэлектрической фазы D_{3d}^6 содержит центр инверсии вследствие перемещения атомов лития и ниобия в centrosymmetric положения. В спектрах КР активны четыре полярных колебания A_1 -симметрии и девять полярных колебаний E -симметрии. В соответствии с правилами отбора в спектрах КР при геометрии $Y(ZZ)X$ активны поперечные колебания A_1 -типа, связанные со смещением атомов вдоль полярной оси кристалла, а в геометрии $Z(XZ)Y$ — поперечные колебания E -типа, при которых атомы смещаются в плоскости, перпендикулярной оптической оси кристалла.

Температурную зависимость спектров КР на колебаниях A_1 -типа в ниобате лития изучали в работе [15, см. рис. 7.5]. При низких температурах ($T = 80$ К) в спектре КР наблюдаются четыре фундаментальных колебания с частотами $\nu_1 = 252$ см⁻¹; $\nu_2 = 274$ см⁻¹; $\nu_3 = 333$ см⁻¹; $\nu_4 = 635$ см⁻¹. Кроме того, спектры КР обладают рядом особенностей: на низкочастотном крыле первого фундаментального колебания при $T = 300$ К проявляется слабый максимум с частотой $\nu' \sim 200$ см⁻¹, а в области частот 30...120 см⁻¹ наблюдается широкая полоса с максимумом на частоте $\nu'' \sim 100$ см⁻¹.

С возрастанием температуры две линии, соответствующие фундаментальным колебаниям ν_1 и ν_2 , сливаются в одну широкую полосу, максимум которой сдвигается до 224 см⁻¹ при температуре 1100 К. В то же время наблюдается значительная асимметрия низкочастотного крыла линии ν_1 , вызванная взаимодействием с линией ν' . При этом линия ν' сдвигается в низкочастотную область. Интенсивность полосы с максимумом ν'' возрастает с увеличением температуры, и при высоких температурах отмечается перераспределение интенсивности между тремя линиями: ν_1 , ν' и ν'' . На рис. 1 кружками показаны

результаты экспериментального определения температурной зависимости частот ν_1 , ν_2 , ν' и ν'' в диапазоне значений температур 300...1200 К ниобата лития [15].

При высоких температурах ($T > 300$ К) наблюдаются максимальные сдвиги линий с частотами ν' и ν'' . Наиболее вероятное объяснение природы полосы ν'' было дано в работе [18]. На основе измерений спектров КР при низких температурах и различных поляризационных геометриях, полоса в области частот $\nu'' \sim 100 \text{ см}^{-1}$ интерпретирована в [18] как зона разностных тонов трех низкочастотных ветвей оптических колебаний A - и E -симметрии.

Поляритонные дисперсионные кривые ниобата лития исследованы в работе [18] только для двух основных направлений в зоне Бриллюэна: (001) и (010). Однако из сравнения скоростей продольного и поперечного звука в направлениях (100) и (010) [19] можно прийти к заключению о том, что Вид дисперсионных кривых акустических фононов в направлениях (100) и (010) различается незначительно. В табл. 1 приведены значения частот фононов в критических точках симметричных направлений Λ и Σ .

Таблица 1

Значения частот в критических точках зоны Бриллюэна ниобата лития при температуре $T = 295$ К [15]

Критическая точка	Частота, см^{-1}	Симметрия
$ q = 0$	$151,8 \pm 3,3$	Γ_3 (E Γ_0)
	$243,6$	Γ_3 (E Γ_0)
	$333,7 \pm 3,3$	Γ_3 (E Γ_0)
	$223,6 \pm 5,0$	Γ_2 (A $_2$)
	$262,0 \pm 5,0$	Γ_1 (A $_1$)
	$314,3 \pm 8,3$	Γ_2 (A $_2$)
	$463,8 \pm 3,3$	Γ_1 (A $_1$)
$ q = 3\pi/c$ (0; 0; 1)	$133,5 \pm 3,7$	Λ_3 (T $_A$)
	$190,2 \pm 5,0$	$\Lambda_1 + \Lambda_2$ (L $_A$)
	$270,3 \pm 3,3$	$\Lambda_1 + \Lambda_2$ (T $_A$)
$ q = 4\pi/(3a)^{1/2}$ (0; 0,55; 0)	$142,4 \pm 5,0$	Σ (T $_A$)
	$166,1 \pm 5,0$	Σ (L $_A$)

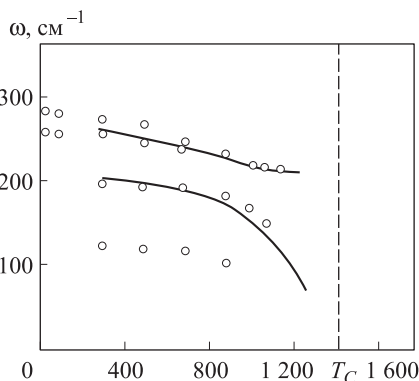


Рис. 1. Зависимости частот полносимметричных колебаний A_1 -типа в кристаллах ниобата лития от температуры, полученные в геометрии рассеяния $Y(ZZ)X$ в диапазоне значений температур 300...1400 К в работе [6]

По данным табл. 1 видно, что максимум с частотой $\omega \sim 200 \text{ см}^{-1}$, наблюдаемый в спектре КР ниобата лития, может принадлежать особенности плотности состояний двухфононной зоны поперечных акустических фононов, имеющих равные и противоположно направленные импульсы в точке $|q| = 3\pi/c$ (0; 0; 1) зоны Бриллюэна. Граница суммарного тона $\nu_{TA} + \nu_{TA} \sim 266 \text{ см}^{-1}$ в направлении Λ_3 зоны Бриллюэна близка к частоте $\nu_1 = 252 \text{ см}^{-1}$ низкочастотного колебания A_1 -симметрии. Симметричный квадрат, по которому преобразуется представление $\nu_{TA} + \nu_{TA}$, содержит представление A_1 , поэтому в данном случае выполняются условия резонанса Ферми между низкочастотным фундаментальным колебанием $\nu_1 = 252 \text{ см}^{-1}$ (300 К) и двухфононной зоной поперечных акустических фононов $\nu_{TA} + \nu_{TA} = 266 \pm 5,4 \text{ см}^{-1}$. Таким образом, наблюдаемое спектральное распределение интенсивности КР в ниобате лития при различных температурах определяется, главным образом, резонансным взаимодействием «мягкой» моды $\nu_1^2 = a(T_0 - T)^{2\gamma}$ с двухчастичной зоной акустических фононов и разностным состоянием оптических фононов $\nu_{2E} = 243,6 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_{1E} = 151,8 \text{ см}^{-1}$ в точке Γ зоны Бриллюэна ниобата лития (см. табл. 1).

Теоретическая модель для описания резонансного взаимодействия мягкой моды с двухфононными возбуждениями в ниобате лития. Будем исходить из простого модельного гамильтониана

$$H = H_0 + \sum_{\alpha} V_3(\alpha, x) \varphi_{\alpha}(x) \varphi_{\alpha}(x) \varphi_{\alpha}(x) + \sum_{\alpha} V_4(\alpha, x) \varphi_{\alpha}(x) \varphi_{\alpha}(x) \varphi_{\alpha}(x) \varphi_{\alpha}(x), \quad (1)$$

где H_0 описывает поля свободных оптических и акустических фононов; индекс $\alpha = 1$ означает поле «мягких» оптических фононов, $\alpha = 2$ — поле акустических фононов $\Phi_2(x)$, $\alpha = 3$ — поля оптических фононов, составляющих разностную зону $\nu_{2E} - \nu_{1E}$; $\lambda_{3,4} = V_{3,4}(x, x') \times \delta(x - x')$ — константы ангармонизма третьего и четвертого порядков соответственно в приближении точечного взаимодействия фононов; V — объем кристалла. Фононные полевые операторы выражаются через операторы рождения $b_{k\alpha}^+$ и уничтожения $b_{k\alpha}$ фононов соотношением

$$\varphi_{\alpha}(x) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_k \left[\frac{1}{2\omega_{\alpha}(k)} \right]^{1/2} \left\{ b_{k\alpha}^+ e^{-i[kr - \omega_{\alpha}(k)t]} + b_{k\alpha} e^{i[kr - \omega_{\alpha}(k)t]} \right\}. \quad (2)$$

Здесь $\omega_{\alpha}(k)$ — закон дисперсии фононов α -й ветви.

Спектральное распределение интенсивности КР в одноосном кристалле на колебаниях с вектором поляризации вдоль оптической

оси Z определяется корреляционной функцией от операторов соответствующей компоненты тензора электронной поляризуемости $P_{zz}(x) = P(x)$:

$$I(k, \omega) = Q \int d(x - x') e^{-ik(x-x')} \langle P(x)P(x') \rangle, \quad (3)$$

где Q — величина, пропорциональная интенсивности падающего излучения; $k = k$, ω ; $x \equiv r$, t ; $x' = r'$; θ и угловые скобки означают усреднение по основному состоянию. Разлагая операторы $P(x)$ по степеням фоновых полевых операторов, получаем

$$P_\alpha(x) = P_{0\alpha} + \frac{\partial P_\alpha(x)}{\partial \varphi_\alpha(x)} \varphi_\alpha(x) + \frac{\partial^2 P_\alpha(x)}{\partial \varphi_\alpha(x)^2} \varphi_\alpha(x) \varphi_\alpha(x) + \dots \quad (4)$$

Здесь α нумерует фоновые ветви кристалла. Подставляя разложение (4) в (3), получаем набор корреляционных функций, определяемых следующими выражениями:

$$\begin{aligned} & P_1 P_1 \langle \varphi_1(x) \varphi_1(x') \rangle; \\ & P_1 P_2 \langle \varphi_1(x) \varphi_2(x') \varphi_2(x') \rangle; \\ & P_2 P_1 \langle \varphi_2(x) \varphi_2(x) \varphi_1(x') \rangle; \\ & P_2 P_2 \langle \varphi_2(x) \varphi_2(x) \varphi_2(x') \varphi_2(x') \rangle, \end{aligned} \quad (5)$$

в которых производные от электронной поляризуемости кристалла по полевым операторам обозначены как $P_n = \frac{\partial^n P_\alpha(x)}{\partial \varphi_\alpha(x)^n}$.

Корреляционную функцию в координатном представлении обозначим символом $K(x - x')$. Фурье-компонента функции $K(x - x')$ непосредственно связана с фурье-компонентой функции Грина $G(x - x')$ соотношением [20]

$$K(\omega, k) = \frac{1}{i} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{G(k, \omega - i\varepsilon) - G(k, \omega + i\varepsilon)}{1 - \exp[-\hbar\omega(k) / k_B T]}. \quad (6)$$

С учетом соотношения (6) и выражения (5) выразим $I(\omega, k)$ непосредственно через функции Грина $G_{nm}^{ij}(\vec{k}, \omega)$, где $G_{nm}^{11}(\vec{k}, \omega)$ — однофононная функция Грина; $G_{nm}^{22}(\vec{k}, \omega)$ — двухфононная функция Грина и т. д.:

$$I(\vec{k}, \omega) = A [n(\omega(k)) + 1] \text{Im} \left\{ \sum_{n,m,i,j} P_i(n) P_j(m) G_{nm}^{ij}(\vec{k}, \omega) \right\}. \quad (7)$$

Функции Грина $G_{nm}^{ij}(\vec{k}, \omega)$ подчиняются уравнению Дайсона

$$G_{nm}(\vec{k}, \omega) = \delta_{nm} G_n^0(\vec{k}, \omega) + G_n^0(\vec{k}, \omega) \sum \Pi_{ns}(\vec{k}, \omega) G_{sm}(\vec{k}, \omega), \quad (8)$$

где $G_n^0(\vec{k}, \omega)$ — свободная функция Грина, соответствующая n -му возбуждению; $\Pi_{ns}(\vec{k}, \omega)$ — поляризационный оператор. В исследуемой системе, описываемой гамильтонианом (1), из всей совокупности функций Грина (8) отбираем только наиболее существенные в области резонанса ($i, j = 1, 2; n, m = 1, 2, 3$). Систему уравнений для функций Грина (8) можем представить в виде матричного уравнения следующим образом:

$$\begin{pmatrix} G_1^{-1}(\vec{k}, \omega) - \Pi_{11}(\vec{k}, \omega) & -\Pi_{12}(\vec{k}, \omega) & -\Pi_{13}(\vec{k}, \omega) \\ -\Pi_{21}(\vec{k}, \omega) & G_2^{-1}(\vec{k}, \omega) - \Pi_{22}(\vec{k}, \omega) & -\Pi_{23}(\vec{k}, \omega) \\ -\Pi_{31}(\vec{k}, \omega) & -\Pi_{32}(\vec{k}, \omega) & G_3^{-1}(\vec{k}, \omega) - \Pi_{33}(\vec{k}, \omega) \end{pmatrix} \times \\ \times \begin{pmatrix} G_{11}(\vec{k}, \omega) & G_{12}(\vec{k}, \omega) & G_{13}(\vec{k}, \omega) \\ G_{21}(\vec{k}, \omega) & G_{22}(\vec{k}, \omega) & G_{23}(\vec{k}, \omega) \\ G_{31}(\vec{k}, \omega) & G_{32}(\vec{k}, \omega) & G_{33}(\vec{k}, \omega) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (9)$$

Введем обозначения:

$$\begin{aligned} \tilde{G}_1^{-1}(\vec{k}, \omega) &= G_1^{-1}(\vec{k}, \omega) - \Pi_{11}(\vec{k}, \omega); \\ \tilde{G}_2^{-1}(\vec{k}, \omega) &= G_2^{-1}(\vec{k}, \omega) - \Pi_{22}(\vec{k}, \omega); \\ \tilde{G}_3^{-1}(\vec{k}, \omega) &= G_3^{-1}(\vec{k}, \omega) - \Pi_{33}(\vec{k}, \omega); \end{aligned}$$

где $G_1(\vec{k}, \omega)$ — свободная функция Грина мягких оптических фононов:

$$G_1^{-1}(\vec{k}, \omega) = [2\omega_0(\vec{k})]^{-1} [\omega^2 - \omega_0^2(\vec{k}) + i\Gamma_0\omega]; \quad (10)$$

$$G_A^{-1}(\vec{k}, \omega) = [2\omega_A(\vec{k})]^{-1} [\omega^2 - \omega_A^2(\vec{k}) + i\Gamma_A\omega], \quad (10a)$$

$G_2(\vec{k}, \omega)$ — двухчастичная функция Грина акустических фононов, определяемая из решения уравнения Бете — Солпитера в лестничном приближении [21, 22]:

$$G_2(\vec{k}, \omega)^{-1} = \Pi(\vec{k}, \omega)^{-1} - V_4(\vec{k}, \omega). \quad (11)$$

Функция $\Pi(\vec{k}, \omega)$ — это свертка двух свободных функций Грина акустических фононов:

$$\Pi(\vec{k}, \omega) = \int d\vec{k}_1 \int d\omega_1 G_a^0(\vec{k}_1, \omega_1) G_a^0(\vec{k} - \vec{k}_1, \omega - \omega_1), \quad (12)$$

и аналогично $\Pi_{33}(\vec{k}, \omega)$ — свертка функций Грина разностных оптических фононов:

$$\Pi_{33}(\vec{k}, \omega) = \int d\vec{k}_2 \int d\omega_2 G_1^0(\vec{k}_2, \omega_2) G_1^0(\vec{k} - \vec{k}_2, \omega - \omega_2). \quad (13)$$

Недиагональные компоненты поляризационного оператора соответствуют в данном случае резонансным трехфононным вершинам. С учетом (2) константа связи λ_3 формально имеет размерность квадрата частоты. Замкнутая система уравнений для четырех функций Грина представлена в виде диаграммы на рис. 2.

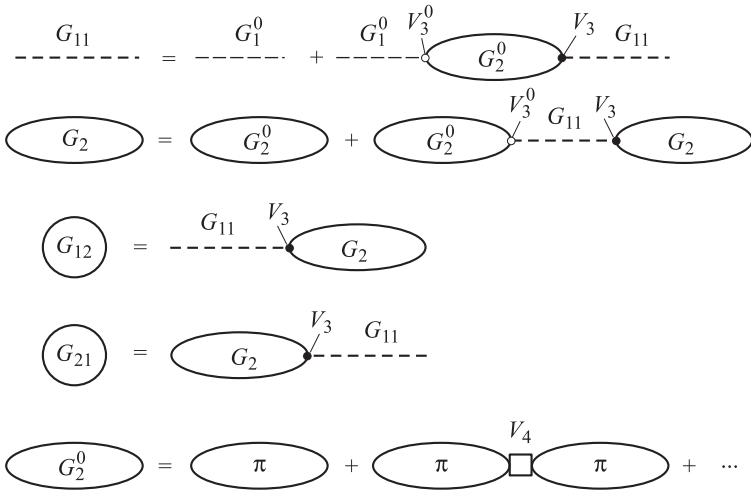


Рис. 2. Представление уравнений для одно- и двухфононных функций Грина

Подставим найденные из уравнения (9) функции Грина в соотношение (7). В результате получим

$$I(\omega) = A [n(\omega, \vec{k}) + 1] \times \left[\frac{\alpha^{(1)2} \tilde{G}_1(\vec{k}, \omega) - 2\alpha_1^{(1)} \alpha_{22}^{(2)} \tilde{G}_1(\vec{k}, \omega) \tilde{G}_2(\vec{k}, \omega) + \alpha_{22}^{(2)2} \tilde{G}_2(\vec{k}, \omega)}{1 - \lambda_3^{(1)2} \tilde{G}_1(\vec{k}, \omega) \tilde{G}_2(\vec{k}, \omega) - \lambda_3^{(2)2} \tilde{G}_1(\vec{k}, \omega) \tilde{G}_3(\vec{k}, \omega)} + \frac{-2\alpha_1^{(1)} \alpha_{34}^{(2)} \tilde{G}_1(\vec{k}, \omega) \tilde{G}_3(\vec{k}, \omega) + \alpha_{34}^{(2)2} \tilde{G}_3(\vec{k}, \omega)}{1 - \lambda_3^{(1)2} \tilde{G}_1(\vec{k}, \omega) \tilde{G}_2(\vec{k}, \omega) - \lambda_3^{(2)2} \tilde{G}_1(\vec{k}, \omega) \tilde{G}_3(\vec{k}, \omega)} \right]. \quad (14)$$

Если предположить, что собственная интенсивность двухфононных переходов мала по сравнению с интенсивностью однофононных

переходов, т. е. $\alpha^{(2)}/\alpha^{(1)} \ll 1$, то в правой части (14) остается только первое слагаемое. Тогда

$$I(\vec{k}, \omega) = \alpha_1^{(1)2} [n(\vec{k}, \omega) + 1] \times \\ \times \text{Im} \left[\frac{\tilde{G}_1(\vec{k}, \omega)}{1 - \lambda_3^{(1)2} \tilde{G}_1(\vec{k}, \omega) \tilde{G}_2(\vec{k}, \omega) - \lambda_3^{(2)2} \tilde{G}_1(\vec{k}, \omega) \tilde{G}_3(\vec{k}, \omega)} \right]. \quad (15)$$

Выражение для однофононной функции Грина в (15), записанное через собственно-энергетическую функцию

$$\Sigma(\vec{k}, \omega) = \lambda_3^{(1)2} \tilde{G}_1(\vec{k}, \omega) \tilde{G}_2(\vec{k}, \omega) + \lambda_3^{(2)2} \tilde{G}_1(\vec{k}, \omega) \tilde{G}_3(\vec{k}, \omega),$$

принимает вид

$$G_{11}(\vec{k}, \omega) = \\ = \frac{[\omega(\vec{k})^2 - \omega_0(\vec{k})^2 - \text{Re} \Sigma(\vec{k}, \omega)] - i [\omega \Gamma_0(\vec{k}, \omega) - \text{Im} \Sigma(\vec{k}, \omega)]}{[\omega(\vec{k})^2 - \omega_0(\vec{k})^2 - \text{Re} \Sigma(\vec{k}, \omega)]^2 + [\omega \Gamma_0(\vec{k}, \omega) - \text{Im} \Sigma(\vec{k}, \omega)]^2}. \quad (16)$$

С учетом соотношения (11) действительная и мнимая части собственно-энергетической функции представим в виде

$$\text{Re} \Sigma(\vec{k}, \omega) = \frac{\lambda_3^2 [\text{Re} \Pi(\vec{k}, \omega) - \lambda_4(\vec{k}, \omega) |\Pi(\vec{k}, \omega)|^2]}{1 - 2\lambda_4(\vec{k}, \omega) \text{Re} \Pi(\vec{k}, \omega) + \lambda_4^2(\vec{k}, \omega) |\Pi(\vec{k}, \omega)|^2}; \quad (17) \\ \text{Im} \Sigma(\vec{k}, \omega) = - \frac{\lambda_3^2 \text{Im} \Pi(\vec{k}, \omega)}{1 - 2\lambda_4(\vec{k}, \omega) \text{Re} \Pi(\vec{k}, \omega) + \lambda_4^2(\vec{k}, \omega) |\Pi(\vec{k}, \omega)|^2}.$$

При условии $\Gamma_0 \ll \omega_0$ максимумы функции спектрального распределения интенсивности определяются полюсами мнимой части (16).

Таким образом, при низких температурах частоту $\omega_1(\vec{k})$ и ширину линии $\Gamma_1(\vec{k}, \omega)$ оптического фонона, согласно (16), (17), рассчитываем из соотношений

$$\omega_1(\vec{k})^2 = \omega_0^2(\vec{k}) + \text{Re} \Sigma(\vec{k}, \omega); \\ \gamma_1(\vec{k}, \omega) = \Gamma_0(\vec{k}, \omega) - \frac{1}{\omega} \text{Im} \Sigma(\vec{k}, \omega). \quad (18)$$

Спектр возбуждения в области двухфононной зоны находим из двухфононной функции Грина, определяемой последним слагаемым

правой части (14). С учетом (11) и полагая $\Gamma_0 \ll \omega_0$ при низких температурах, выражение для $G_{22}(\vec{k}, \omega)$ принимает вид

$$G_{22}(\vec{k}, \omega) = \frac{\text{Re}(\vec{k}, \omega) - \lambda'_4(\vec{k}, \omega) \left| \Pi(\vec{k}, \omega) \right|^2 + i \text{Im} \Pi(\vec{k}, \omega)}{\left[1 - \lambda'_4(\vec{k}, \omega) \text{Re} \Pi(\vec{k}, \omega) \right]^2 + \left[\lambda'_4(\vec{k}, \omega) \text{Im} \Pi(\vec{k}, \omega) \right]^2}. \quad (19)$$

Здесь введено обозначение для эффективной константы четырехчастичного взаимодействия

$$\lambda'_4(\vec{k}, \omega) = \lambda_4(\vec{k}, \omega) + \lambda_3^2 G_0^0(\vec{k}, \omega).$$

Условие существования резонансного состояния, отделенного от двухфононной зоны, представим выражением

$$1 - \lambda'_4(\vec{k}, \omega) \text{Re} \Pi(\vec{k}, \omega) = 0. \quad (20)$$

Условие (20) является также уравнениями для определения частот связанного состояния при низких температурах.

Таким образом, учет резонансного взаимодействия между одно- и двухфононными возбуждениями при низких температурах приводит к перенормировке частот исходных возбуждений. Значения частот ω_1 и ω_2 , получаемые из уравнений (18) и (20), соответствуют наблюдаемым в спектрах КР максимумам 255 см^{-1} (80 К) и 200 см^{-1} (80 К). При низких температурах в области 100 см^{-1} максимум не наблюдается, поскольку интенсивность разностных тонов при этих температурах близка к нулю.

Расчет спектральной интенсивности КР в ниобате лития при различных температурах. Наблюдаемое спектральное распределение интенсивности КР первого порядка при различных температурах будем аппроксимировать соотношением (15). Без учета прямого четырехчастичного взаимодействия между акустическими фононами ($\lambda_4 = 0$) это соотношение можно представить как

$$I_{zz}(\omega) = Q[n(\omega) + 1] \times \frac{\omega_0 \Gamma(\omega) + \lambda_3^2 \text{Im} \Pi(\omega)}{\left[\omega^2 - \omega_0^2 - \lambda_3^2 \text{Re} \Pi(\omega) \right]^2 + \left[\omega \Gamma_0(\omega) + \lambda_3^2 \text{Im} \Pi(\omega) \right]^2}, \quad (21)$$

где температурная зависимость частоты мягкой моды записана в виде [23]

$$\omega_0^2(T) = \frac{\omega_0^2(T=0)(T_0 - T)}{T_0} \equiv a(T_0 - T).$$

Будем считать, что зависимость констант резонансного взаимодействия от температуры описывается законом $\lambda_3^2 = b(T_0 - T)$ и $\lambda_{3E}^2 = c(T - T_0)$ [12], где b и c — некоторые постоянные коэффициенты. Значения затравочной ширины линии оптического фонона Γ_0 и частоты ω_0 ($T = 0$) были взяты из спектров КР при низких температурах [18].

Подставим в явном виде свободные функции Грина акустических фононов (10а) в (12) и после преобразовании получим

$$\Pi_1(\omega) = \int \frac{\rho_2^0(\omega') d\omega'}{\omega^2 - \omega'^2 + i\omega\Gamma_{TA}(\omega')}, \quad (22)$$

где $\rho_2^0(\omega)$ — плотность двухфононных состояний в зоне акустических фононов $\omega' = \omega_{TA} + \omega_{TA}$. Интегрирование в (22) следует проводить в диапазоне значений частот $0 \dots 270 \text{ см}^{-1}$, соответствующем двухфононной акустической зоне. Закон дисперсии акустических фононов для расчета $\rho_2^0(\omega)$ аппроксимирован на основе экспериментальных данных по рассеянию нейтронов [16] следующим образом:

$$\omega_{TA}^2(k) = \frac{1}{2}(\beta_1 + \beta_2 + \beta_3) - \frac{1}{2}[\beta_1 \cos(k_1 a_1) + \beta_2 \cos(k_2 a_2) + \beta_3 \cos(k_3 a_3)], \quad (23)$$

где $\beta_1 = 120^2 \text{ см}^{-2}$, $\beta_2 = 110^2 \text{ см}^{-2}$, $\beta_3 = 100^2 \text{ см}^{-2}$ ($\beta = \beta_1 + \beta_2 + \beta_3$).

Двухфононная плотность состояний рассчитана по соотношению $\rho_2^0(\omega) = 2\omega g_2^0(\omega^2)$; функция плотности колебаний $g_2^0(\omega^2)$ с законом дисперсии (23) имеет вид

$$g_2^0(\omega^2) = \frac{3}{\pi\beta} \int dy \cos\left[\left(1 - \frac{\omega^2}{2\beta}\right)y\right] J_0\left(\frac{\beta_1}{\beta}y\right) J_0\left(\frac{\beta_2}{\beta}y\right) J_0\left(\frac{\beta_3}{\beta}y\right), \quad (24)$$

где $J_0(x)$ — функция Бесселя нулевого порядка.

График плотности двухфононных состояний $\rho_2^0(\omega)$, вычисленной с использованием (23), (24), приведен на рис. 3, на котором штриховой линией показан график функции $\text{Re } G_2^0(\omega)$, восстановленный по функции $\rho_2^0(\omega)$, согласно соотношению (23) при $\Gamma_{TA} = 0$.

Двухфононную функцию Грина разностных оптических фононов $\Pi_2(\omega)$ запишем аналогично (22), но плотность двухфононных состояний разностных оптических фононов рассчитана по соотношению

$$\rho_{2E-}(\omega) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int d\vec{k} \delta[\omega - \omega_{2E}(\vec{k}) + \omega_{1E}(\vec{k})]$$

с законами дисперсии:

$$\begin{aligned} \omega_{1E}^2(k) &= \omega_{1E}^2 + \frac{1}{2}(\beta_1^{(1)} + \beta_2^{(1)} + \beta_3^{(1)}) - \\ &- \frac{1}{2}[\beta_1^{(1)}\cos(k_x a_x) + \beta_2^{(1)}\cos(k_y a_y) + \beta_3^{(1)}\cos(k_z a_z)]; \\ \omega_{2E}^2(k) &= \omega_{2E}^2 + \frac{1}{2}(\beta_1^{(2)} + \beta_2^{(2)} + \beta_3^{(2)}) - \\ &- \frac{1}{2}[\beta_1^{(2)}\cos(k_x a_x) + \beta_2^{(2)}\cos(k_y a_y) + \beta_3^{(2)}\cos(k_z a_z)]. \end{aligned} \quad (25)$$

Здесь $\omega_{1E} = 151,8 \text{ см}^{-1}$; $\omega_{2E} = 243,6 \text{ см}^{-1}$; $\beta_1^{(1)} = \beta_2^{(1)} = \beta_3^{(1)} = 2 \cdot 100 \text{ см}^{-2}$;
 $\beta_1^{(2)} = \beta_2^{(2)} = \beta_3^{(2)} = 400 \text{ см}^{-2}$.

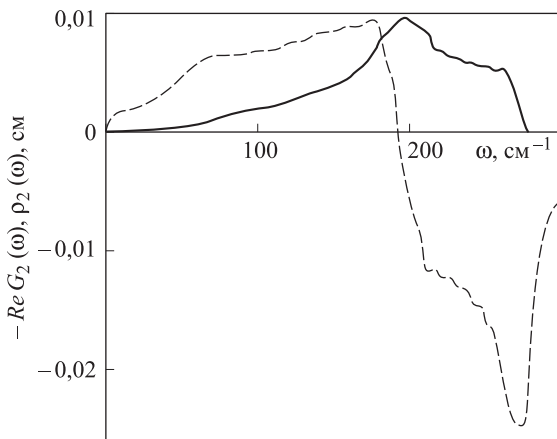


Рис. 3. Плотность двухфононных состояний акустических фононов в области частот $0 \dots 200 \text{ см}^{-1}$ (сплошная линия) и действительная часть функции Грина двух акустических фононов (штриховая линия)

На рис. 4 показан вид двухфононной плотности состояний в зоне разностных тонов, рассчитанной с применением законов дисперсии (25) и параметров, которые получены из спектров рассеяния медленных нейтронов [16].

Функция $I(\omega)$ рассчитана в диапазоне значений частот $0 \dots 370 \text{ см}^{-1}$ для восьми значений температуры, также проведено сравнение этих данных с экспериментальными спектрами КРС, полученными при таких же температурах.

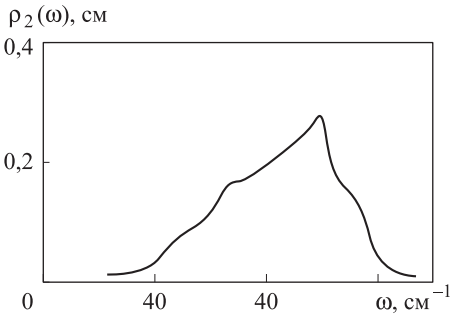


Рис. 4. Двухфононная плотность состояний оптических фононов в области частот разностных тонов, рассчитанная согласно законам дисперсии (25)

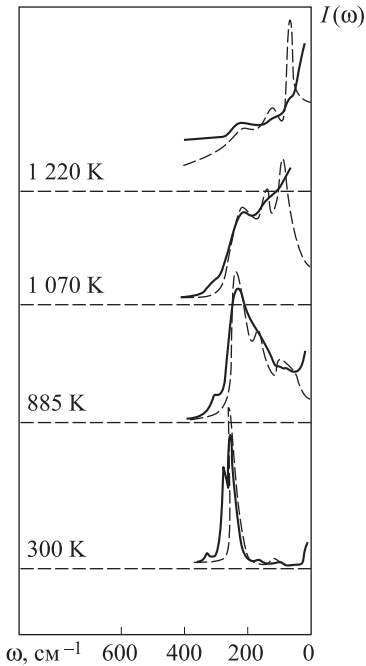


Рис. 5. Плотность состояний оптических фононов при различных температурах. Сравнение со спектрами КРС (сплошные линии) проведено при различных температурах. Видно образование резонансного состояния акустических фононов на низкочастотном участке спектра

Экспериментальные спектры КРС ниобата лития (сплошные линии) при температурах 300, 885, 1070 и 1220 К представлены на рис. 5; штриховой линией показано вычисленное по соотношению (21) спектральное распределение интенсивности КРС с параметрами, приведенными в табл. 2. На рис. 5 видно, что хорошо согласуются экспериментальные и теоретические кривые в области частот 300...150 см⁻¹ при всех значениях исследованных температур. Однако в низкочастотной области спектра вблизи фазового перехода на теоретической кривой наблюдается явно выраженный максимум, в то время как на экспериментальной зависимости отмечается слабый пик на фоне широкого крыла. Такое несоответствие может быть обусловлено сильным затуханием низкочастотной моды, вызванным каким-либо дополнительным релаксационным процессом при высоких температурах.

Значение параметров, используемых для описания температурной зависимости формы спектров КРС ниобата лития

T, K	$\lambda_3^{(1)}$	$\lambda_3^{(2)}$	Γ_{TA}
300	18	5	2
400	25	7	2
585	30	12	3
385	32	18	5
1070	36	22	7
1130	38	27	8
1190	39	27	7
1220	40	28	7

Из сопоставления рассчитанного по соотношению (21) спектрального распределения интенсивности с экспериментальными спектрами КРС получены значения констант резонансного взаимодействия $\lambda_3^{(1)}$, $\lambda_3^{(2)}$ и затухания акустических фононов ГТА при различных температурах (см. табл. 2).

Заключение. Таким образом, теоретически показано, что при низких температурах в колебательном спектре A_1 -типа ниобата лития в области низких частот наряду с фундаментальными оптическими колебаниями проявляются дополнительные максимумы, обусловленные резонансным состоянием двух акустических фононов и взаимодействием с зоной разностных оптических фононов E -типа. Фундаментальное колебание, которому приписывалось играть роль «мягкой» моды в ранних работах, не проявляет существенного сдвига с температурой. Однако этот факт вовсе не означает, что наблюдается фазовый переход типа порядок — беспорядок, а не типа смещения.

В данном случае край зоны двухчастичных переходов поперечных акустических фононов попадает на частоту фундаментального колебания и взаимодействие между ними, разрешенное по симметрии, приводит к перестройке двухфононного спектра акустических фононов и выталкиванию одночастичного возбуждения на высокочастотный край зоны. Существование акустического максимума внутри зоны — резонанса — объясняется эффективным притяжением между акустическими фононами, возникающими при учете ангармонического взаимодействия низкочастотного оптического фонона с двухфононным акустическим континуумом.

Резонансное состояние акустических фононов с возрастанием температуры сдвигается на низкочастотный край зоны и обуславливает квазиупругое рассеяние [3, 4, 6]. Ясно, что интенсивность рассеяния света на нем растет, так как возрастает вероятность его вы-

талкивания на край зоны с уменьшением частоты фундаментальных колебаний, определяемое смещением атомов лития в центросимметричные положения кислородных октаэдров. Дополнительная структура в спектре в области $100...120 \text{ см}^{-1}$ объясняется взаимодействием резонанса с зоной разностных оптических фононов и проявляется в спектре первого порядка не за счет нарушения правил отбора, а за счет нелинейного взаимодействия, как показывают последние результаты по рассеянию света в кристаллах ниобата лития с примесями гадолиния, магния и тантала.

Такой теоретический результат согласуется с видом спектра КРС, экспериментально полученного ранее в многочисленных работах.

Температурная эволюция параметров низкочастотного оптического фонона, резонансного состояния акустических фононов и связанного состояния разностных оптических фононов рассмотрена с учетом сильного взаимодействия между ними при приближении к точке фазового перехода.

Конкретный вид дисперсионных акустических и оптических ветвей, полученных в результате экспериментов по рассеянию медленных нейтронов, был использован при расчете спектральной интенсивности рассеяния света на возбуждениях в области колебаний катионов подрешетки ниобата лития при различных температурах. Показано, что экспериментально наблюдаемые температурные изменения спектров КРС ниобата лития вблизи точки фазового перехода можно объяснить в рамках теоретической модели, в которой учитывается взаимодействие фундаментального полносимметричного колебания с зонами двухчастичных переходов акустических фононов и разностных оптических фононов E -типа. Квазиупругое рассеяние света в ниобате лития и танталате лития хорошо объясняется в рамках предложенной модели. При этом не обязательно использовать концепцию фазового перехода типа порядок — беспорядок. Такого рода новые особенности флуктуации фононной плотности хорошо описывают температурную эволюцию фононных спектров в области частот $300...10 \text{ см}^{-1}$ ниобата лития вблизи точки фазового перехода.

Следует отметить, что обсуждаемые эффекты носят общий характер и могут проявляться во многих кристаллах вблизи точки фазового перехода, когда частота оптической моды, проявляющая наибольший сдвиг с температурой, оказывается в области особенностей двухфононного акустического или оптического континуума. Такая ситуация имеет место, например, в кварце [24], танталате лития [4], хлористом аммонии [25] и ряде других кристаллов.

Как правило, в колебательном спектре множества сегнетоэлектриков отсутствует оптическая или акустическая мода, прямо связанная с параметром порядка. Роль такой моды могут играть несколько

возбуждений, участвующих в процессе нелинейного взаимодействия при температурах, близких к фазовому переходу. Непосредственно вблизи точки перехода, в области критических флуктуаций, основную роль играют акустические резонансы — двухчастичные связанные моды с противоположно направленными векторами, так как именно они образуют макроскопические возбуждения в прямом пространстве типа связанных кинк — антикинк или бризер. Возбуждения данного типа наблюдались в модельных анизотронных решетках при исследовании картины распределения движения атомов на численных экспериментах, проведенных методом молекулярной динамики в работах [26–28].

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Sidorov N.V., Serebryakov Yu.A. Investigation of structural peculiarities of impure lithium niobate crystals by Raman spectroscopy. *Vibrational spectroscopy*, 1994, vol. 6, pp. 215–223.
- [2] Стурман Б.И. Влияние фотогальванического эффекта на фазовые переходы в сегнетоэлектриках. *ЖЭТФ*, 1978, т. 71, вып. 4, с. 1524–1526.
- [3] Ming-sheng Zhang, Scott J.F. Analysis of quasielastic light scattering in LiTaO₃ near T_c. *Phys. Rev. B*, 1986, vol. 34, no. 3, pp. 1880–1883.
- [4] Okamoto Y., Ping-Chu, J.F. Scott. Raman spectra in lithium niobate and lithium tantalate crystals. *Phys. Rev.*, B32, 1985, pp. 6787–6793.
- [5] Сидоров Н.В., Яничев А.А., Чуфырев П.Г., Палатников М.Н., Маврин Б.Н. Спектры КР фоторефрактивных монокристаллов ниобата лития. *Журнал прикладной спектроскопии*, 2010, т. 77, № 1, с. 119–123.
- [6] Catchen G.I., Spaar D.M. Order–disorder effect in the phase transitions of LiNbO₃ measured by perturbed–angular–correlation spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 1991, vol. 44, no. 22, pp. 12137–12145.
- [7] Douglass D.S., Petersen G.E., MacBrierty. Impurity induced NMR study of LiNbO₃ crystals. *Phys. Rev. B*, 1989, vol. 40, no. 15, pp. 10694–10702.
- [8] Schempp E., Peterson G.E., Carruthers J.R. Nb Nuclear quadrupole resonance investigation of LiNbO₃. *J. Chem. Phys.*, 1970, vol. 53, pp. 306–321.
- [9] Lohnert M., Kaindl G., Wortmann G., Salomon D. Temperature induced changes of the electron structure of ferroelectric LiTaO₃. *Phys. Rev. Lett.*, 1981, vol. 47, pp. 194–197.
- [10] Аникьев А.А., Сидоров Н.В., Серебряков Ю.А. Структурное упорядочение в кристаллах ниобата лития, легированных ионами Mg²⁺ и Gd³⁺. *Журнал прикладной спектроскопии*, 1992, т. 56, № 4, с. 670–672.
- [11] Лайнс М., Гласс А. *Сегнетоэлектрики и родственные им материалы*. Москва, Мир, 1981, 736 с.
- [12] Кузьминов Ю.С. Ниобат и танталат лития — материалы для нелинейной оптики. Москва, Наука, 1975, 224 с.
- [13] Barker A.S., Loudon R. Dielectric properties and optical phonons in LiNbO₃. *Phys. Rev.*, 1967, vol. 158, no. 2, pp. 433–445.
- [14] Johnston W.D.Jr., Kaminov J.P. Temperature dependence of Raman and Rayleigh scattering in LiNbO₃ and LiTaO₃. *Phys. Rev.*, 1968, vol. 168, pp. 1045–1054.
- [15] Горелик В.С. Исследование связанных и континуальных колебательных состояний диэлектрических кристаллов методом комбинационного рассеяния света. *Труды ФИАН*, 1983, т. 132, с. 15–140.

- [16] Chowdhury M.R., Peckham G.E., Saunderson D.H. A neutron inelastic scattering study of LiNbO₃. *J. Phys. G: Sol. St. Phys.*, 1978, vol. 11, no. 9, pp. 1671–1683.
- [17] Chaplot S.L., Rao K.R. Lattice dynamics of LiNbO₃ and KNbO. *J. Phys. C: Solid St. Phys.*, 1980, vol. 13, no. 5, pp. 747–756.
- [18] Claus R., Borstel G., Wiesendanger E., Steffan L. Directional dispersion and assignment of optical phonons in LiNbO₃. *Z. Naturforsch.*, 1972, vol. 27a, no. 8/9, pp. 1187–1192.
- [19] Smith R.T., Welsh F.S. Temperature dependence of the elastic, piezoelectric, and dielectric constants of lithium tantalate and lithium niobate. *J. Appl. Phys.*, 1971, vol. 42, no. 6, pp. 2219–2230.
- [20] Рейсленд Дж. *Физика фононов*. Москва, Мир, 1975, 353 с.
- [21] Zawadowski A., Ruvalds J. Phonon hybridization in solids. *Proc. III Intern. Conf. on Light Scattering in Solids*. Paris, Plammarion, 1972, pp. 26–29.
- [22] Абрикосов А.А., Горьков Л.П., Дзялошинский И.Е. *Методы квантовой теории поля в статистической физике*. Москва, Наука, 1965, 465 с.
- [23] Вакс В.Г. *Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков*. Москва, Наука, 1973, 327 с.
- [24] Аникьев А.А., Горелик В.С., Умаров Б.С. Проявление резонансных взаимодействий оптических и акустических фононов в кристаллах кварца. *Физика твердого тела*, 1984, т. 26, № 9, с. 2772–2779.
- [25] Anikiev A.A., Vetelino J., Oumarov B.S.. Two-phonon bound states in ammonium chloride at finite temperature. *J. de Physique*, 1981, colloque 06, suppl. no. 12, vol. 42, pp.152–154.
- [26] Kerr W.C., Bishop A.R. Dynamics of structural phase transitions in highly anisotropic systems. *Phys. Rev. B*, 1986, vol. 24, no. 9, pp. 6295–6314
- [27] Kerr W.C. Analysis of structural phase transitions by computer simulation. *Phys. Rev. B*, 1979, vol. 19, no. 11, pp. 5773–5802.
- [28] Kerr W.C., Rave M.J. Mean-field theory of entropy-driven structural phase transitions. *Phys. Rev. B*, 1993, vol. 48, no. 22, pp. 16234–16245.

Статья поступила в редакцию 24.06.2013

Ссылку на эту статью просим оформлять следующим образом:

Аникьев А.А. Плотность одно- и двухчастичных состояний в кристаллах ниобата лития. *Инженерный журнал: наука и инновации*, 2013, вып. 7.

URL: <http://engjournal.ru/catalog/pribor/optica/837.html>

Аникьев Анатолий Анатольевич родился в 1950 г. Д-р физ.-мат. наук, профессор кафедры «Оптико-электронные приборы научных исследований» МГТУ им. Н.Э. Баумана. Области исследований: нелинейные взаимодействия волн в конденсированных средах, фазовые переходы и явления неустойчивости систем. e-mail: aanikyev@mail.ru