

ПРОЯВЛЕНИЕ В КОМБИНАЦИОННОМ РАССЕЙАНИИ СВЕТА ПРОСТРАНСТВЕННОЙ МОДУЛЯЦИИ ПАРАМЕТРА ПОРЯДКА В КРИСТАЛЛЕ NaNO_2

М.В.Белюсов, Г.Ю.Вершовская, М.С.Курманбаев

Исследовано комбинационное рассеяние света (КРС) индуцированное ориентационным разупорядочением ионов NO_2^- . Обнаружено, что при переходе в несоразмерную фазу интенсивность КРС на фонах с длиной волны, равной периоду пространственной модуляции параметра порядка возрастает скачком и затем плавно уменьшается при переходе в параэлектрическую фазу.

В упорядоченной сегентоэлектрической фазе кристалла NaNO_2 все ионы NO_2^- ориентированы одинаково (их дипольные моменты параллельны оси \mathbf{b} , а плоскости перпендикулярны \mathbf{a}). При нагревании кристалла происходит постепенное ориентационное разупорядочение (переворот NO_2^- на 180° вокруг оси \mathbf{a}), приводящее при $T_\lambda^+ = 163,8^\circ\text{C}$ к переходу в несоразмерную, а затем при $T \approx 165^\circ\text{C}$ в параэлектрическую фазы. В несоразмерной фазе возникает пространственная модуляция параметра порядка, характеризуемая волновым вектором $\mathbf{k}_{ic} = (2\pi/\lambda_{ic})\mathbf{s}_{ic}$, где $\mathbf{s}_{ic} \parallel \mathbf{a}$ ($|\mathbf{s}_{ic}| = 1$) и $\lambda_{ic} = 8 \div 10a$ задают направление и период модуляции¹.

В данной работе впервые обнаружено проявление пространственной модуляции параметра порядка в спектре КРС кристалла NaNO_2 .

Экспериментально исследовались спектры КРС в области ω_3 и спектр ИК поглощения в области $\omega_2 + \omega_3$ частот, где ω_3 и ω_2 – внутренние колебания иона NO_2^- . Валентное колебание ω_3 поляризовано вдоль \mathbf{c} и обладает очень большим дипольным моментом перехода. Ему соответствует широкая ($\approx 140\text{ см}^{-1}$) зона однофононных частот ($\omega_{3,\mathbf{k}=0}^{TO} = 1228$, $\omega_{3,\mathbf{k}=0}^{LO} = 1356\text{ см}^{-1}$ при $T = 20^\circ\text{C}$ ²). Полносимметричные колебания $\omega_2 \approx 828\text{ см}^{-1}$ и $\omega_1 \approx 1326\text{ см}^{-1}$ обладают сравнительно малым дипольным моментом, направленным вдоль \mathbf{b} .

Измерив ИК поглощение в области двухфононных частот $\omega_2 + \omega_3$ мы учли возмущение, вносимое ангармоническим взаимодействием фононов (метод учета см. в ³, константа ангармонического взаимодействия $\Delta^{(23)} = -18 \text{ см}^{-1}$ ⁴), и восстановили спектральную функцию $g_{23}^0(\omega, k=0)$ двухфононных состояний невозмущенных ангармонизмом. Поскольку ширина зоны $\omega_{2,k}$ мала ($\approx 2 \text{ см}^{-1}$), то полученная функция $g_{23}^0(\omega, k=0)$ подобна функции плотности однофононных состояний $g_3(\omega)$. Найденная таким образом плотность состояний $g_3(\omega) = g_{23}(\omega_2 + \omega, k=0)$ показана на рис. 1, а. На этом рисунке приведена гистограмма плотности состояний $g_3(\omega)$, вычисленная в диполь-дипольном приближении с учетом анизотропной поляризуемости ионов NO_2^- . Хорошее совпадение расчетной и экспериментальной функций плотности состояний доказывает удовлетворительную точность использованного приближения. Дисперсионные кривые $\omega_{3,k}$, вычисленные в этом приближении, показаны на рис. 1, б. Кружком выделена частота, соответствующая $k = k_{ic}$.

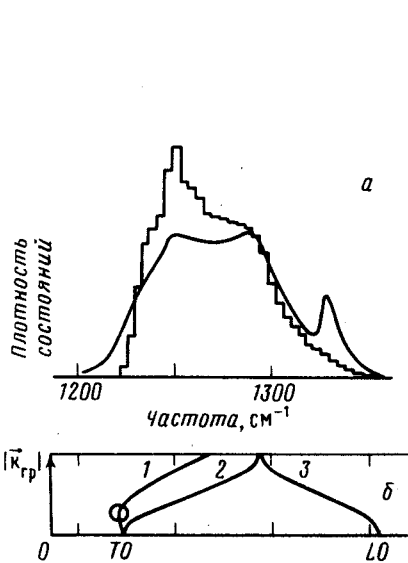


Рис. 1

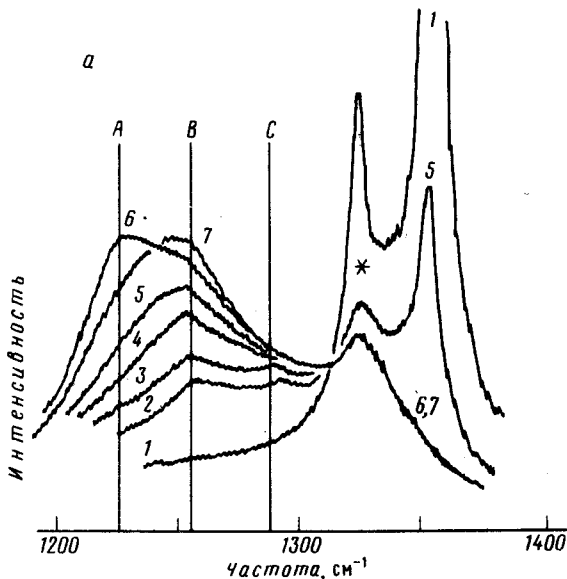


Рис. 2

Рис. 1. Функция плотности состояний (а) и дисперсия частоты (б) $\omega_{3,k}$ в кристалле NaNO_2 . а – Сплошная кривая восстановлена из спектра $\omega_2 + \omega_3$ -переходов, измеренного при $T = 20^\circ \text{C}$. Гистограмма – расчет, б – расчет: 1 – $k \parallel a$, 2 – $k \parallel b$, 3 – $k \parallel c$. $k_{\text{гр}}$ – отвечает границе зоны Бриллюэна. Кружком отмечена частота фонона $\omega_{3,k}$ с $k = k_{ic}$. Пик плотности состояний, на частоте $\approx 1325 \text{ см}^{-1}$ обусловлен резонансным взаимодействием колебаний ω_3 с колебанием ω_1 . При расчете $g_3(\omega)$ и $\omega_{3,k}$ это взаимодействие не учитывалось

Рис. 2. Спектры КРС кристалла NaNO_2 , измеренные в области частот ω_3 при температурах 1 – 20; 2 – 140, 3 – 150; 4 – 161; 5 – 162,8; 6 – 163,8; 7 – 168 $^\circ \text{C}$. Образец вырезан под углом 45 $^\circ$ к осям а и с, геометрия рассеяния с'(bс')а', волновой вектор фонона параллелен оси с. Звездочкой отмечена паразитная линия ω_1 , наблюдаемая здесь вследствие деполяризации света. Вертикальные линии указывают частоты на которых измерялось температурное поведение интенсивности КРС

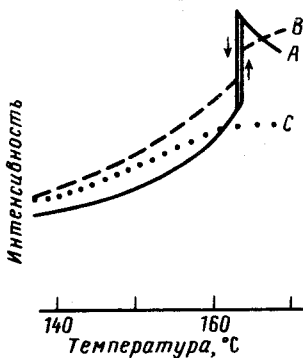


Рис. 3. Температурное поведение интенсивности КРС на частотах 1225 см^{-1} (А), 1255 см^{-1} (В) и 1285 см^{-1} (С). Условия эксперимента приведены в подписи к рис. 2

Исходя из полученных данных о $g_3(\omega)$ и $\omega_{3,k}$, мы проанализировали спектр КРС, индуцированный ориентационным разупорядочением кристалла. Прежде чем переходить к обсуждению эксперимента укажем, что переворот иона NO_2^- не влияет на диполь-дипольное взаимодействие, но меняет знак тензора КРС колебания ω_3 ($\alpha_{bc}^- \rightarrow -\alpha_{bc}$). С учетом этого спектр КРС частично разупорядоченного кристалла может быть представлен в виде:

$$\begin{aligned} \kappa(\omega) \sim \int (\sum_n p_n \alpha_{bc} e^{ikn})^2 g_3(\omega, \mathbf{k}) d^3 \mathbf{k} \sim p^2 \alpha_{bc}^2 g_3(\omega, \mathbf{k} = 0) + \\ + (1 - p^2) \alpha_{bc}^2 \int \xi_{\mathbf{k}} g_3(\omega, \mathbf{k}) d^3 \mathbf{k}, \end{aligned} \quad (1)$$

где $g_3(\omega, \mathbf{k})$ — однофононная спектральная функция, $p_n = \pm 1$ задает ориентацию ионов, $p = \langle p_n \rangle$ — параметр дальнего порядка, $\xi_{\mathbf{k}} \sim \sum_m \theta_m \exp(i\mathbf{k}m)$ — фурье-образ функции корреляции ориентаций, заданный в виде $\theta_m = \langle p_n p_{n+m} \rangle - p^2$ (нормировка $\int \xi_{\mathbf{k}} d^3 \mathbf{k} = 1$).

Первый член в (1) описывает КРС на фонах с $\mathbf{k} \approx 0$, разрешенное правилами отбора в упорядоченном кристалле. Второй член описывает индуцированное беспорядком КРС на фонах с $\mathbf{k} \neq 0$. Очевидно, что сопоставление спектра КРС и $g_3(\omega)$ позволяет оценить характер корреляции ориентации ионов. В отсутствие корреляции $\xi_{\mathbf{k}} = \text{const}$ и, следовательно, индуцированный спектр КРС подобен $g_3(\omega)$. Синусоидальная модуляция параметра порядка, возникающая в несоразмерной фазе, должна, как следует из (1), усилить КРС на частотах, соответствующих фонам с $\mathbf{k} = \mathbf{k}_{ic}$.

На рис. 2 показаны спектры КРС, измеренные в области частот $\omega_{3,k}$. При комнатной температуре здесь видна узкая интенсивная линия, соответствующая LO -фонону $\omega_{3,k=0}^{LO} = 1356 \text{ см}^{-1}$, рассеяние на котором разрешено правилами отбора в данной геометрии опыта. При повышении температуры интенсивность линии LO уменьшается и при $T = T_\lambda^+$ скачком обращается в нуль. Из данных эксперимента следует, что при $T \rightarrow T_\lambda^+$ интегральная интенсивность линии меняется по закону $(1 - T/T_c)^{2\beta}$, где $T_c = T_\lambda^+ + 0,5^\circ \text{C}$, а $\beta = 0,23 \pm 0,02$.

Широкая полоса, появляющаяся в спектр КРС при нагревании кристалла обусловлена рассеянием света на фонах с $\mathbf{k} \neq 0$. При $T < 150^\circ \text{C}$ индуцированный спектр КРС подобен $g_3(\omega)$, что говорит об отсутствии корреляции ориентационных дефектов. По мере приближения к фазовому переходу формы полосы заметно меняются (рис. 2) и при $T > 150^\circ \text{C}$ наиболее быстро растет интенсивность КРС на частотах меньших $\approx 1270 \text{ см}^{-1}$. Такое поведение свидетельствует, как следует из приведенных оценок, о появлении парных ориентационных дефектов.

Переход в несоразмерную фазу приводит к резкому усилению КРС на частоте $\approx 1225 \text{ см}^{-1}$ (рис. 3, кривая A), соответствующей фонам с $\mathbf{k} = \mathbf{k}_{ic}$. При дальнейшем повышении температуры и переходе в параэлектрическую интенсивность КРС на этой частоте плавно уменьшается. Одновременно плавно растет интенсивность КРС на частоте $\approx 1250 \text{ см}^{-1}$ (рис. 3, кривая B).

Таким образом из данных КРС следует, что корреляция ориентационных дефектов в NaNO_2 возникает примерно за 10 градусов до перехода, резко перестраивается при переходе в несоразмерную фазу и затем плавно меняется при переходе в параэлектрическую фазу.

Литература

1. Hoshino S., Motegi H. Japan J. Appl. Phys., 1967, 6, 708.
2. Hartwig W.A., Porto S.P.S. Phys. Rev. B, 1972, 5, 79.
3. Белоусов М.В. Кн.: Экситоны. М.: Наука, 1985, с. 534; Excitons (North Holland) 1982, p. 771.
4. Kato R., Rolfe J. J. Chem. Phys., 1967, 47, 1901.