

УДК 535.375.54

КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОМ КРИСТАЛЛЕ НИТРИТА НАТРИЯ

© 2016 г. В. С. Горелик^{1, 2, *}, А. Ю. Пятыхев^{2, 3}, А. С. Крылов⁴

¹Физический институт имени П.Н. Лебедева РАН, Москва

²Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана, Москва

³АО “НПП “Исток” имени Шокина”, Фрязино

⁴Институт физики имени Л.В. Киренского Сибирского отделения РАН, Красноярск

*E-mail: gorelik@sci.lebedev.ru

Зарегистрированы спектры комбинационного рассеяния света в сегнетоэлектрическом кристалле нитрита натрия в широком спектральном интервале и при различных температурах, включая область сегнетоэлектрического фазового перехода. При комнатной температуре в спектре комбинационного рассеяния обнаружено проявление перемпфированной мягкой моды типа $A_1(z)$, ответственной за сегнетоэлектрический фазовый переход.

DOI: 10.7868/S0367676516090155

Нитрит натрия (NaNO_2) – это один из простейших по структуре сегнетоэлектрических кристаллов [1, 2]. При температуре 163°C в кристаллах NaNO_2 происходит сегнетоэлектрический фазовый переход из нецентросимметричной структуры в центросимметричную [3]. При комнатной температуре нитрит натрия, находящийся в сегнетоэлектрической фазе, характеризуется пространственной группой симметрии C_{2v}^{20} , выше точки Кюри нитрит натрия находится в параэлектрической фазе и его структура соответствует пространственной группе симметрии D_{2h}^{25} .

Исследования колебательных спектров кристалла NaNO_2 были проведены методами спектроскопии инфракрасного отражения и комбинационного рассеяния (КР) в ряде работ [4–16]. В частности, было изучено влияние температуры на спектр КР [10, 11]. До настоящего времени в спектрах КР нитрита натрия не была выявлена полярная мягкая мода $A_1(\text{TO})$ -типа, ответственная за сегнетоэлектрический фазовый переход.

В данной работе ставилась задача более полного анализа спектров КР кристалла нитрита натрия при различных температурах с проведением исследований температурной зависимости полярной моды типа $A_1(\text{TO})$, ответственной за сегнетоэлектрический фазовый переход, а также псевдоскалярной моды типа A_2 , соответствующей либрациям группы NO_2 относительно полярной оси кристалла.

Спектры КР были зарегистрированы с использованием тройного монохроматора Horiba Jobin

Yvon T64000. В качестве приемника излучения применяли CCD-матрицу сигнал с которой передавался в компьютер. Спектральное разрешение составляло 1 см^{-1} , использованы дифракционные решетки 1800 штрихов/мм , при этом ширина входной щели составляла 0.1 мм .

На рис. 1 представлен полный спектр (в области решеточных и внутримолекулярных мод) КР поликристаллов нитрита натрия, зарегистрированный при комнатной температуре в диапазоне частот от 0 до 1500 см^{-1} . Спектр состоит из участка, соответствующего решеточным колебаниям и области, соответствующей внутримолекулярным колебаниям.

Рисунки 2а–2в иллюстрируют изменения низкочастотных спектров КР нитрита натрия в диапазоне температур $123\text{--}283 \text{ К}$. Из этих рисунков видно, что наиболее интенсивной в низкочастотных спектрах КР является линия, частота которой изменяется в диапазоне $120\text{--}130 \text{ см}^{-1}$ при понижении температуры от 283 до 123 К . Кроме того, в низкочастотных спектрах в области $150\text{--}200 \text{ см}^{-1}$ присутствуют слабые полосы, интенсивности которых перераспределяются при изменении температуры.

Рисунки 3а, 3б демонстрируют изменения в низкочастотном спектре КР при повышении температуры, в области сегнетоэлектрического фазового перехода ($T_C = 436 \text{ К}$). Как выяснилось из экспериментов, при приближении к температуре сегнетоэлектрического фазового перехода ($T = 433 \text{ К}$) возникает низкочастотное крыло, интенсивность которого монотонно возрастает (см.

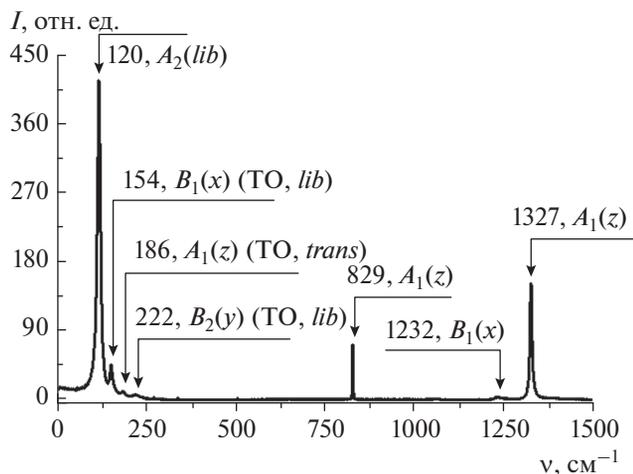


Рис. 1. Полный спектр КР нитрита натрия, зарегистрированный при комнатной температуре, в диапазоне частот от 0 до 1500 см^{-1} .

рис. 3а; диапазон температур 398–448 К). Наблюдается резкое возрастание интенсивности низкочастотного крыла при 453 К (см. рис. 3б, кривая при $T = 453$ К). При повышении температуры ($T > 460$ К) наблюдаются спадание интенсивности низкочастотного крыла и ее рост при дальнейшем увеличении температуры.

Из рис. 3а, 3б видно, что при повышении температуры от 293 до 513 К низкочастотная мода A_2 -типа уширяется в спектре КР и сдвигается в сторону низких частот от 120 до 105 см^{-1} . В области сегнетоэлектрического фазового перехода ($T = 433$ К) существенных изменений в спектре КР с этой модой не происходит. Все остальные моды при нагревании кристалла проявляются в виде диффузных, взаимно перекрывающихся, слабых полос.

В соответствии с теоретико-групповым анализом колебательного спектра кристалла нитрита натрия, в спектре оптических колебаний сегнетоэлектрической фазы присутствуют следующие типы колебаний [17, 18]:

$$T_{opt} = [A_1(z) + B_1(x) + B_2(y)] + [A_2 + B_1(x) + B_2(y)] + [A_1(z) + A_1(z) + B_1(x)]. \quad (1)$$

Первая квадратная скобка соответствует трансляционным (trans) решеточным модам (поступательные осцилляции группы NO_2 относительно ионов натрия); вторая квадратная скобка – либрациям (lib) группы NO_2 относительно трех осей; третья скобка соответствует внутримолекулярным (внутренним) колебаниям группы NO_2 . Полярные моды $A_1(z)$, $B_1(x)$ и $B_2(y)$ должны проявляться в спектрах КР в виде поперечных (ТО) и продольных (ЛО) компонент.

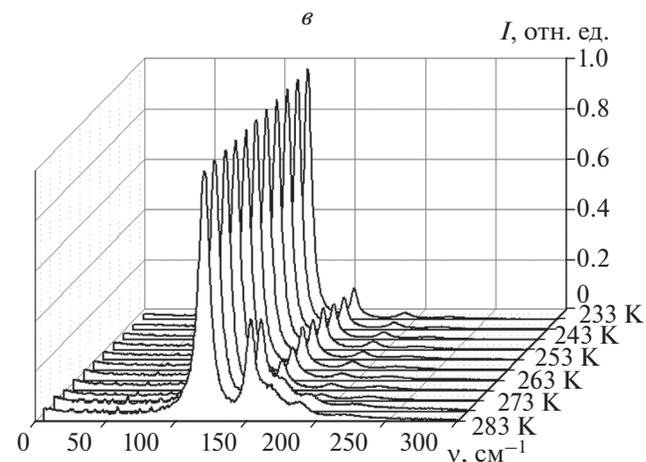
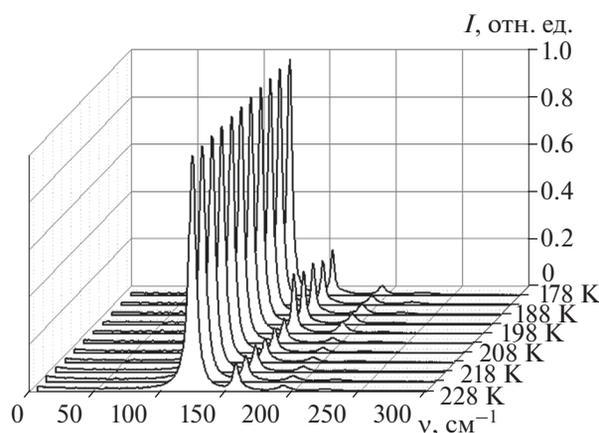
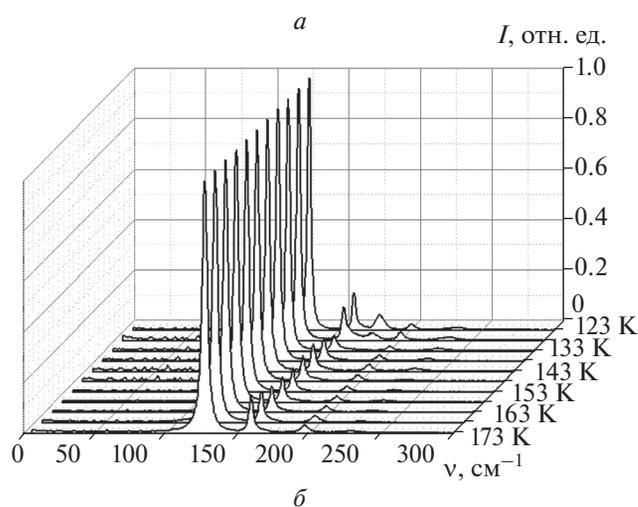


Рис. 2. Эволюция низкочастотных спектров КР при различных температурах: 123–173 К (а), 178–228 К (б) и 223–283 К (в).

В отличие от литературных данных в спектрах КР при комнатной температуре нами обнаруживается решеточная мода с частотой 186 см^{-1} , соответствующая трансляционному полярному поперечному колебанию $A_1(\text{TO})$ -типа, ответственно-

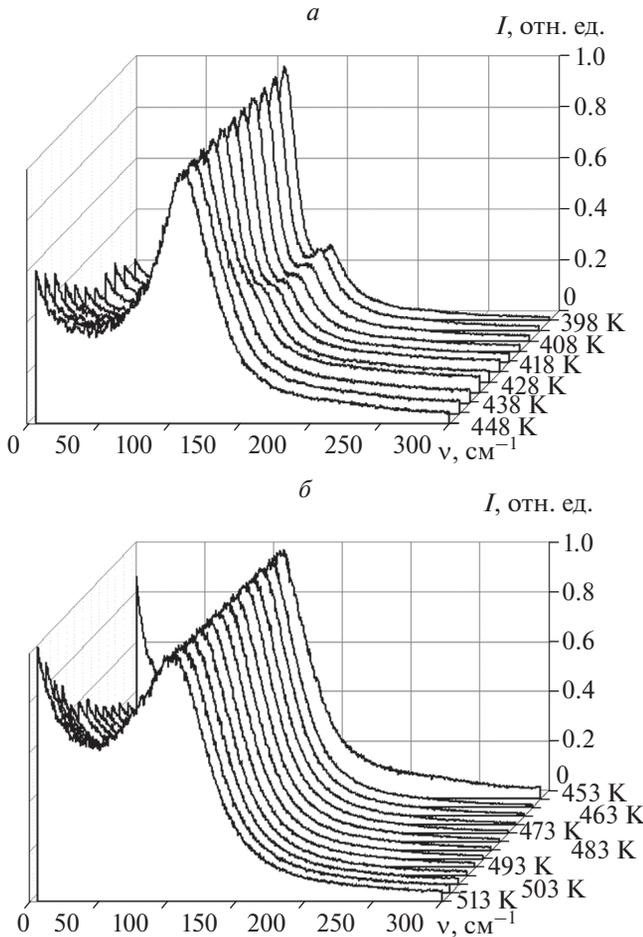


Рис. 3. Температурная зависимость низкочастотных спектров КР вблизи температуры сегнетоэлектрического фазового перехода: 398–448 (а), 453–513 К (б).

му за сегнетоэлектрический фазовый переход. В таблице приведены измеренные значения частот максимумов в низкочастотном спектре КР нитрита натрия при $T = 123$ К. Отметим, что в данном случае мягкая мода, соответствующая $A_1(z)(TO)$ моде, оказывается передемпфированной далеко от точки сегнетоэлектрического фазового перехода. Это обусловлено процессами переориентации группы NO_2 вокруг оси x , приводящему к сбиванию фазы мода типа $A_1(z)(TO)$. В результате при повышении температуры эта мода превращается в релаксатор и приобретает вид широкополосного низкочастотного крыла, характерного для релаксационных процессов.

В соответствии с таблицей характеров неприводимых группы C_{2v} [17, 18] либрационные решеточные колебания классифицируются псевдоскалярным типом симметрии A_2 . В соответствии с теоретическими представлениями, развитыми в работах [19–23], наряду с электромагнитными волнами в вакууме существуют псевдоскалярные

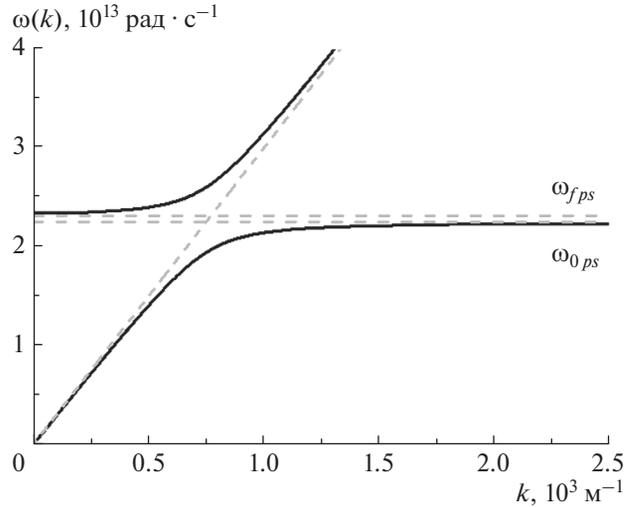


Рис. 4. Дисперсионные кривые аксионных ветвей в нитрите натрия.

волны, соответствующие элементарным частицам, называемым аксионами. Резонансное взаимодействие аксионов с псевдоскалярными фонами в диэлектрической среде приводит к формированию гибридных квазичастиц – аксионов [24], аналогичных поляритонам. В [24] был получен закон дисперсии аксионов в виде

$$\omega_{\pm}^2(k) = \frac{(\omega_{f\,ps}^2 + \omega_a^2 + c_0^2 k^2)}{2} \times \left(1 \pm \sqrt{1 - \frac{4(\omega_{0\,ps}^2 \omega_a^2 + \omega_{0\,ps}^2 c_0^2 k^2)}{(\omega_{f\,ps}^2 + \omega_a^2 + c_0^2 k^2)^2}} \right), \quad (2)$$

здесь c_0 – скорость света в вакууме, ω_a – частота аксионов вакуума, $\omega_{0\,ps}$ – собственная частота псевдоскалярной моды, $\omega_{f\,ps}$ характеризует эффективность взаимодействия скалярного фотонного поля с псевдоскалярным возбуждением в среде; $\omega_{f\,ps} = 2\pi c_0 \nu_{f\,ps}$, $\omega_a = 2\pi c_0 \nu_a$ и $\omega_{0\,ps} = 2\pi c_0 \nu_{0\,ps}$. Используем следующие значения параметров: $\nu_{f\,ps} = 125$ см⁻¹, $\nu_{0\,ps} = 120$ см⁻¹, $\nu_a = 1$ см⁻¹ [25]. На рис. 4 представлены полученные в соответствии с (2) дисперсионные кривые в нитрите натрия. На этом рисунке штриховые линии соответствуют закону дисперсии фотонов в вакууме и задают значения параметров $\omega_{f\,ps}$ и $\omega_{0\,ps}$.

Из рис. 4 видно, что в области максимального сближения аксионной ветви с дисперсионной ветвью псевдоскалярной моды нитрита натрия наблюдается их “антипересечение”, характерное для гибридизации взаимодействующих мод.

Таким образом, нами установлено присутствие в спектре КР нитрита натрия поперечной

Частоты колебаний и их отнесение по типам симметрии в спектре КР нитрита натрия, зарегистрированного при температуре $T = 123$ К

Частота, см^{-1}	Тип симметрии колебания	Тип фонона	Тип колебания
130	A_2		Либрационное
160	$B_1(x)$	TO, LO	Трансляционное
178	$B_2(y)$	TO, LO	
201	$B_1(x)$	TO, LO	Либрационное
233	$B_2(y)$	TO, LO	
269	$A_1(z)$	LO	Трансляционное

полярной моды $A_1(z)$ -типа, ответственной за сегнетоэлектрический фазовый переход в этом кристалле. Как выяснилось, в спектре КР такая мода отчетливо проявляется при низких температурах образца. При повышении температуры эта мода становится передемпфированной и может проявляться лишь в виде центрального пика. При приближении к точке сегнетоэлектрического фазового перехода обнаруживается центральный пик в виде широкого релаксационного крыла вблизи возбуждающей линии. Интенсивность этого пика имеет резкий максимум при температуре $T = 453$ К.

Проведено отнесение всех комбинационных спутников, предсказанных теоретико-групповым анализом. Обнаружено, что интенсивность низкочастотной псевдоскалярной моды A_2 на порядок превышает интенсивность других решеточных колебаний. Обсуждается возможность гибридизации псевдоскалярных фононов с аксионами. Установленные закономерности для полярных и псевдоскалярной мод в нитрите натрия могут быть использованы для наблюдения параметрических процессов с генерацией излучения в терагерцевой области спектра.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 15-02-02882, 14-02-90406 и 14-02-00190).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Köhler J., Schmid D. // J. Phys.: Condens. Matter. 1996. V. 8. № 2. P. 115.
- Ravindran P. et al. // Phys Rev. B. 1999. V. 59. № 3. P. 1776.
- Strijk B., Mac Gillavry C.H. // Rec. Trav. Chim. 1943. V. 62. № 10. P. 705.
- Axe J.D. // Phys. Rev. 1968. V. 167. № 2. P. 573.
- Barnoski M.K., Ballantyne J.M. // Phys. Rev. 1968. V. 174. № 3. P. 946.
- Suzuki K. et al. // J. Phys. Soc. Jpn. 1969. V. 26. № 5. P. 1199.
- Vogt H., Happ H. // Phys. Status Solidi (B). 1966. V. 16. № 2. P. 711.
- Brehat F., Wyncke B. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1985. V. 18. № 8. P. 1705.
- Wyncke B. et al. // Phys. Status Solidi (B). 1984. V. 125. № 2. P. 493.
- Chisler E.V., Shur M.S. // Phys. Status Solidi (B). 1966. V. 17. № 1. P. 163.
- Hartwig C.M., Wiener-Avneer E., Porto S.P.S. // Phys. Rev. B. 1972. V. 5. № 1. P. 79.
- Asawa C.K., Barnoski M.K. // Phys. Rev. B. 1972. V. 2. № 1. P. 205.
- von der Lieth C.W., Eysel H.H. // J. Raman Spectrosc. 1982. V. 13. № 2. P. 120.
- Eysel H.H. et al. // Mol. Phys. 1981. V. 44. № 2. P. 395.
- Tsuboi M., Terada M., Kajiura T. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1968. V. 41. № 10. P. 2545.
- Tsuboi M., Terada M., Kajiura T. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1969. V. 42. № 7. P. 1871.
- Любарский Г.Я. Теория групп и ее применение в физике. М.: Гос. изд-во физ.-мат. лит., 1958. 354 с.
- Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Квантовая механика (нерелятивистская теория). Том III. М.: Наука, 1989. 768 с.
- Окунь Л.Б. // ЖЭТФ. 1982. Т. 83. № 3. С. 892; Sov. Phys. JETP. 1982. V. 56. № 3. P. 502.
- Cameron R. et al. // Phys. Rev. D. 1993. V. 47. № 9. P. 3707.
- Duffy L.D. et al. // Phys. Rev. D. 2006. V. 74. № 1. 012006.
- Sikivie P., Tanner D.B., van Bibber K. // Phys. Rev. Lett. 2007. V. 98. № 17. P. 172002.
- Afanasev A. et al. // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 101. № 12. P. 120401.
- Горелук В.С. // Краткие сообщения по физике. 2015. Т. 42. № 2. С. 40; Bull. Lebedev Phys. Ins. 2015. V. 42. № 2. P. 55.
- Beck C. // Phys. Rev. Lett. 2013. V. 111. № 23. P. 231801.