

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

УДК 543.424.2

КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА В КРИСТАЛЛАХ СЕМЕЙСТВА ЛАНГАСИТА

© 2019 г. В. С. Горелик^{1,2}, Т. Г. Головина^{3,*}, А. Ф. Константинова³¹Физический институт РАН, Москва, Россия²Московский государственный технический университет, Москва, Россия³Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

* E-mail: tatgolovina@mail.ru

Поступила в редакцию 17.10.2018 г.

После доработки 17.10.2018 г.

Принята к публикации 26.10.2018 г.

Исследованы спектры комбинационного рассеяния света в кристаллах лангасита $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ с примесями Cr и Fe и твердом кристаллическом растворе $\text{La}_3\text{Ga}_{5.25}\text{Ta}_{0.25}\text{Si}_{0.5}\text{O}_{14}$. Показано, что во всех спектрах присутствует низкочастотный пик в области около 110 см^{-1} . Для кристалла $\text{La}_3\text{Ga}_{5.25}\text{Ta}_{0.25}\text{Si}_{0.5}\text{O}_{14}$ наблюдаются высокочастотные пики в диапазоне $1000\text{--}2000\text{ см}^{-1}$, значительно превышающие по интенсивности низкочастотные пики. При этом в кристалле $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ интенсивности регистрируемых пиков комбинационного рассеяния сопоставимы по величине во всей области спектра. Различия в спектрах идеального монокристалла и твердых растворов объясняются проявлением дополнительных мод в твердых растворах.

DOI: 10.1134/S0023476119020127

ВВЕДЕНИЕ

Кристаллы семейства лангасита ($\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$, LGS) представляют собой важный класс кристаллических структур [1]. Такие кристаллы могут быть использованы для создания объемных и поверхностных оптико-акустических преобразователей, оптико-акустических модуляторов лазерного излучения и других устройств [2–5]. По своим пьезоэлектрическим характеристикам лангаситы имеют ряд преимуществ перед их аналогом – кристаллами кварца. Как и кварц, лангаситы являются энантиоморфными кристаллами, т.е. характеризуются вращением плоскости поляризации электромагнитного излучения. Известно, что в кристаллах кварца в спектре колебаний кристаллической решетки обнаруживается так называемая мягкая мода [6, 7], ответственная за неустойчивость кристаллической решетки. В отличие от кварца, претерпевающего структурный $\alpha\text{--}\beta$ -переход при нагревании ($T_C = 846\text{ K}$), кристаллическая структура многих лангаситов является устойчивой в широком интервале температур. В связи с этим представляет интерес исследование динамики кристаллической решетки лангаситов, в частности анализ вида низкочастотного спектра оптических колебаний кристаллической решетки.

Метод комбинационного рассеяния (КР) света широко используется при исследовании колеба-

тельных спектров различных кристаллов [8]. Комбинационное рассеяние в кристаллах семейства лангасита изучалось ранее в [9–13], но в этих работах не рассматривалась низкочастотная область спектров КР, представляющая главный интерес для исследования структурной устойчивости обсуждаемых кристаллов. В настоящей работе ставилась задача регистрации и анализа характеристик спектров КР в кристаллах семейства лангасита в широком спектральном диапазоне, включающем в себя как область решеточных мод, так и область частот колебаний атомов углерода и кислорода. Ставилась также задача выявления в спектре КР оптической моды кристаллической решетки, аналогичной мягкой моде кристаллов кварца.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для исследования спектров КР выбраны монокристаллы LGS с примесями Cr и Fe и твердый кристаллический раствор $\text{La}_3\text{Ga}_{5.25}\text{Ta}_{0.25}\text{Si}_{0.5}\text{O}_{14}$ (LTGS). Изучаемые монокристаллы выращены методом Чохральского [14]. Для кристаллов LGS с примесями Cr и Fe концентрация примеси в шихте составляла 0.1 ат. % ($7 \times 10^{19}\text{ см}^{-3}$) [5]. Исследованные монокристаллы представляли собой ориентированные параллелепипеды с заданной ориентацией оптической оси Z . Как и кристаллы

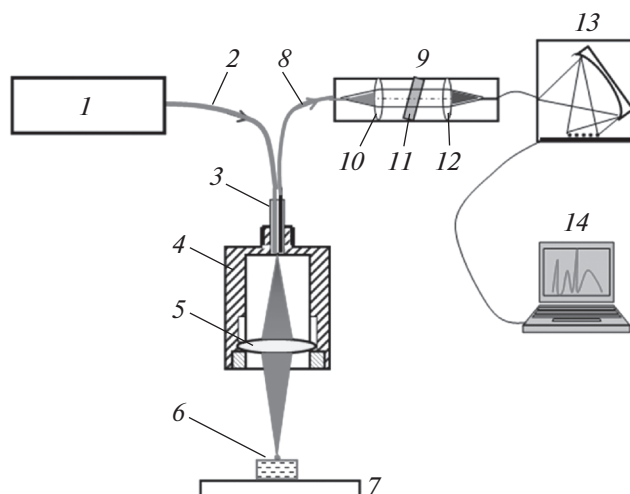


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для измерения спектров комбинационного рассеяния света: 1 — лазер; 2, 8 — первый и второй световоды; 3 — зонд; 4 — корпус; 5 — линза; 6 — образец; 7 — подложка; 9 — рефокусатор; 10, 12 — линзы; 11 — фотонный кристалл для подавления возбуждающего излучения; 13 — мини-спектрометр; 14 — компьютер.

кварца, кристаллы лангаситов относятся к пр. гр. $P3_121(D_3^2)$. В примитивной ячейке LGS присутствует одна формульная единица $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$. Соответственно в колебательном спектре LGS должны проявляться 69 ветвей, три из которых относятся к акустическим модам, а 66 — к оптическим типам колебаний [9].

Регистрация спектров КР проводилась на экспериментальной установке, принципиальная схема которой показана на рис. 1. В исследованиях использовался комбинированный рамановский спектрометр типа i-Raman Plus (BWTEK), в котором источником возбуждающего излучения являлся лазер с излучением на длине волны 785 нм и максимальной мощностью 495 мВт. Непрерывное лазерное излучение от источника 1 вводилось в волоконно-оптический световод 2, заканчивающийся зондом 3, закрепленным в держателе 4. В зонде 3 также закреплен другой световод, по которому сигнал КР поступал на вход рефокусатора 9. С помощью линзы 5 возбуждающее излучение фокусировалось в объем исследуемых монокристаллов. Внутри рефокусатора размещались две линзы, обеспечивающие возможность создания светового пучка с малой расходимостью. Между линзами под определенным углом устанавливался одномерный фотонный кристалл, обеспечивающий сильное отражение возбуждающего излучения и пропускание стоксова сигнала КР. После рефокусатора рассеянное излучение направлялось по световоду в мини-спектрометр 13 (одинарный полихроматор), регистрирующий спектры КР в диапазоне частот 50–

2600 см^{-1} с помощью многоэлементного приемника и компьютера 14. Образцы устанавливались в двух позициях, при которых возбуждающее излучение распространялось вдоль оптической оси Z и перпендикулярно к ней. Соответствующие геометрии рассеяния записываются в виде $Z(XX; XY)\bar{Z}$ и $X(ZZ; ZY)\bar{X}$. Внешние индексы задают направления падающего и рассеянного излучений, внутренние — направления векторов поляризации возбуждающего излучения и КР.

Экспозиции для регистрации полного спектра КР исследуемых кристаллов составляли 10–100 с.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно результатам теоретико-группового анализа оптических мод кристалла LGS оптическое представление имеет вид [8]:

$$T_{\text{опт}} = 10A_1(R) + 12A_2(IR) + 22E(R, IR), \quad (1)$$

где A_1 , A_2 и E — неприводимые представления пр. гр. D_3^2 . При этом R соответствует активности оптических мод в процессах КР, а IR — в процессах ИК-поглощения. Согласно общей теории размягчения кристаллической решетки вблизи точки фазовых переходов мягкая мода в низкосимметричной фазе соответствует неприводимому представлению A_1 , которое согласно правилам отбора проявляется в спектре КР для пр. гр. D_3^2 при геометриях рассеяния $Z(XX)\bar{Z}$ и $X(ZZ)\bar{X}$. Колебания, классифицируемые типом E , разрешены правилами отбора для геометрий рассеяния $X(ZY)\bar{X}$ и $Z(XY)\bar{Z}$.

На рис. 2 представлены полученные спектры КР в диапазоне 50–2000 см^{-1} для образцов LGS с примесями хрома (рис. 2а, 2б) и железа (рис. 2в, 2г). В образцах с хромом присутствовали ионы Cr^{3+} и Cr^{4+} , в образцах с железом — только ионы Fe^{3+} [5]. При этом устанавливалась геометрия $Z(XX; XY)\bar{Z}$, т.е. падающее и рассеянное излучения распространялись параллельно оптической оси (рассеянное излучение наблюдалось в обратном направлении — рассеяние “назад”), поляризатор и анализатор не использовались.

Как видно из рис. 2, в наблюдаемых спектрах КР в диапазоне 50–1000 см^{-1} обнаруживаются несколько комбинационных спутников, относящихся как к A_1 , так и к E -типам симметрии. Мягкая мода в гиротропных кристаллах с винтовой структурой с пр. гр. D_3^2 соответствует крутильному колебанию структурных единиц вокруг оси Z . Такое колебание классифицируется полносимметричным представлением типа A_1 , так как задает винтовую структуру кристаллической решетки согласно принципу Кюри. Момент инерции ос-

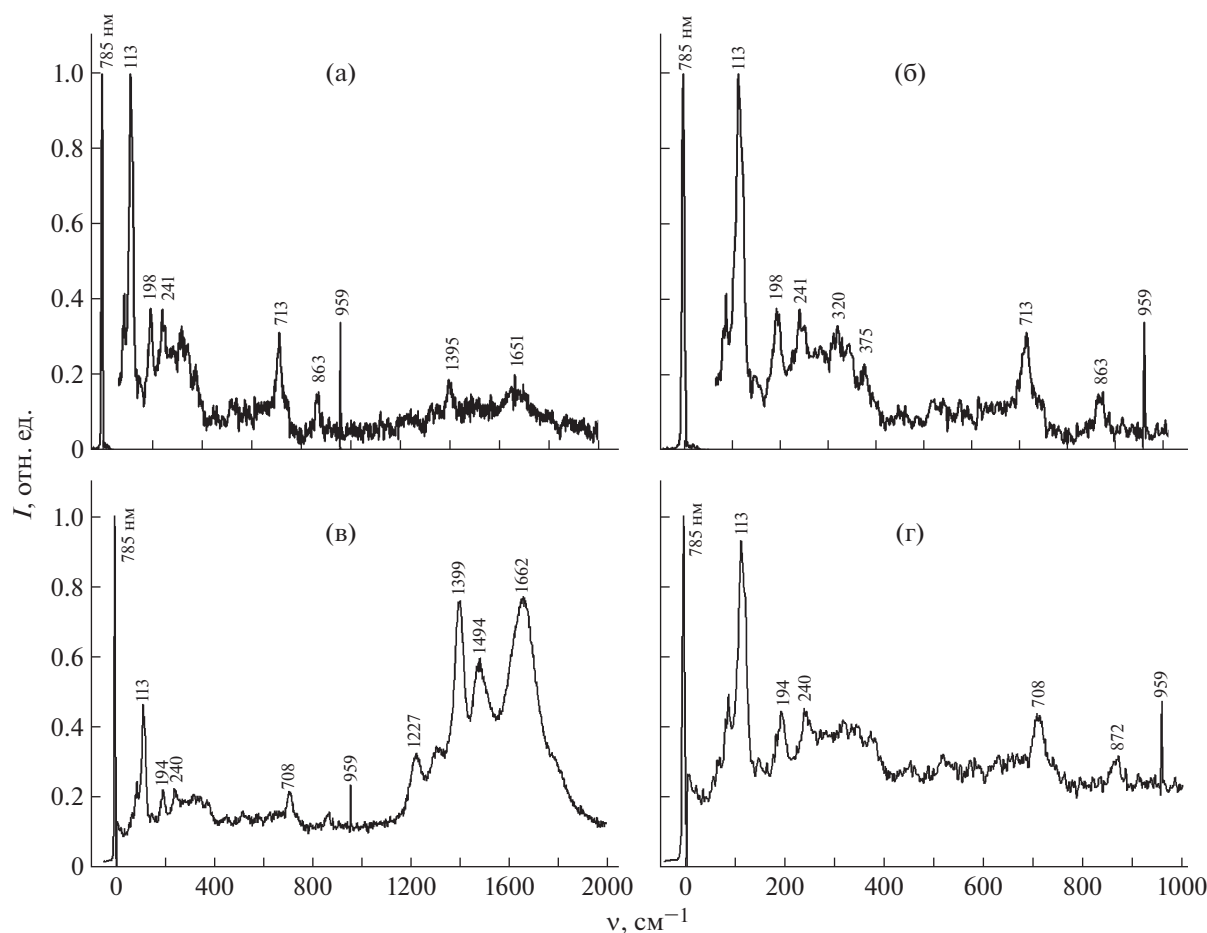


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния света для кристаллов $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ с примесями Cr (а, б) и Fe (в, г) в диапазонах $50\text{--}2000\text{ см}^{-1}$ (а, в) и $50\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ (б, г) при геометрии рассеяния $Z(XX;XY)\bar{Z}$ (свет падает параллельно оптической оси).

циллирующих структурных единиц в кристаллах семейства лангасита существенно больше соответствующего момента инерции в кристаллах кварца. Поэтому частота мягкой моды при комнатной температуре в лангаситах должна быть меньше, чем у кварца. В низкочастотной области спектра КР обнаруживается интенсивная резкая линия (113 см^{-1}), проявляющаяся в спектре КР при поляризационной геометрии, обеспечивающей выявление колебаний типа A_1 . Таким образом, можно предполагать, что именно эта мода является аналогом мягкой моды, регистрируемой в спектре КР кварца при комнатной температуре на частоте 207 см^{-1} [15, 16]. В то же время фазовый переход и размягчение кристаллической решетки в кристаллах семейства лангасита не обнаруживаются в связи с большой устойчивостью многоатомной кристаллической решетки обсуждаемых кристаллов.

Отметим, что в области $50\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ для обоих типов примесей в спектрах КР лангасита наблю-

даются близкие по частотам пики интенсивности, соответствующие решеточным модам осцилляций тетраэдрических и октаэдрических групп атомов. При более высоких частотах (рис. 2а, 2в) наблюдаются существенные различия в спектрах: в кристалле с примесью железа обнаруживается возрастание интенсивности КР на частотах 1399 , 1494 и 1662 см^{-1} . Учитывая большое уширение соответствующих полос, можно полагать, что эти полосы соответствуют полярным поперечным оптическим модам типа E , разрешенным для этой геометрии правилами отбора.

На рис. 3 приведены спектры КР твердого кристаллического раствора LTGS для двух геометрий рассеяния: $Z(XX;XY)\bar{Z}$ (1) и $X(ZZ;ZY)\bar{X}$ (2) в широком спектральном диапазоне. В этом случае число комбинационных спутников по сравнению с рис. 2 существенно возрастает. В области высоких частот (рис. 3а), превышающей диапазон частот решеточных колебаний, наблюдаются интенсивные полосы с максимумом интенсивности

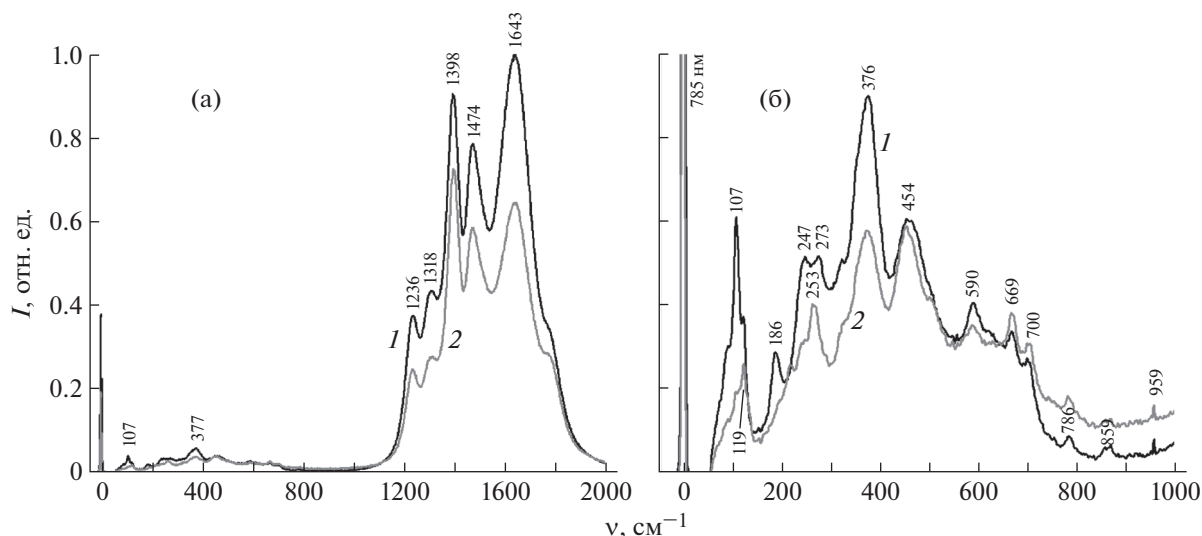


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния света для кристалла $\text{La}_3\text{Ga}_{5.25}\text{Ta}_{0.25}\text{Si}_{0.5}\text{O}_{14}$ в диапазонах $50\text{--}2000\text{ см}^{-1}$ (а) и $50\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ (б) при падении света параллельно (1, геометрия рассеяния $Z(XX; XY)\bar{Z}$) и перпендикулярно (2, геометрия рассеяния $X(ZZ; ZY)\bar{X}$) оптической оси.

на частоте 1643 см^{-1} . Интенсивность КР в этой спектральной области существенно превышает интенсивности линий в спектре КР на решеточных модах. Обнаруживается также резкое возрастание интенсивности полос в диапазоне $1200\text{--}2000\text{ см}^{-1}$ по сравнению с рис. 2. Присутствие высокочастотных полос в спектре КР твердого раствора LTGS можно объяснить вкладом внутренних оптических мод, связанных с осцилляциями кислородных групп. Причина аномального возрастания интенсивности КР в высокочастотной области спектра LTGS остается неизвестной и требует дальнейшего теоретического анализа.

В целом, как видно из рис. 3, спектры КР в твердом растворе LTGS приобретают континуальный характер, что в данном случае обусловлено увеличением числа колебательных степеней свободы кристаллической решетки при переходе от идеального кристалла к твердому раствору. Кроме того, в твердом растворе вследствие нарушения закона сохранения квазиимпульса должны проявляться колебательные состояния внутренних точек зоны Бриллюэна. Для обеих используемых геометрий рассеяния наблюдается резкий низкочастотный пик (рис. 3б, 107 и 119 см^{-1} для кривых 1 и 2 соответственно), по-видимому, также соответствующий мягкой моде.

Сравним спектры для двух геометрий рассеяния. При переходе от $Z(XX; XY)\bar{Z}$ к $X(ZZ; ZY)\bar{X}$ наблюдается увеличение интенсивности практически всех полос КР. Согласно правилам отбора, для геометрии $Z(XX; XY)\bar{Z}$ разрешены поперечные полярные оптические моды типа $E(X, Y)$. В то

же время для геометрии $X(ZZ; ZY)\bar{X}$ разрешены как продольные, так и поперечные колебания такого типа. Интенсивность КР на продольных (LO) оптических модах, как правило, превышает интенсивность КР на поперечных (TO) модах из-за вклада фрелиховского (кулоновского) электрон-фононного взаимодействия. Это свойство, по-видимому, и объясняет возрастание интенсивности КР при использовании геометрии, соответствующей направлению возбуждающего излучения вдоль оси X (перпендикулярно оптической оси Z).

Таким образом, характерным свойством приведенных спектров КР в кристаллах LGS и твердом кристаллическом растворе LTGS является присутствие в них низкочастотного пика, аналогичного мягкой моде в кристаллах кварца. Как было установлено при анализе спектров КР в кристаллах [15, 16], претерпевающих структурные фазовые переходы, в области фазового перехода наблюдается так называемый центральный пик — интенсивное квазиупругое рассеяние с шириной спектра менее 1 см^{-1} с центром на длине волны возбуждающего излучения. Возникновение центрального пика можно объяснить взаимодействием решеточной мягкой моды с низкочастотным высокочастотным осциллятором кристалла, природа которого к настоящему времени не установлена. Такое взаимодействие осуществляется в том случае, когда тип симметрии взаимодействующих мод совпадает, а их частоты близки, т.е. выполняются условия резонанса. В исследованных кристаллах семейства лангасита частота оптической моды, аналогичной мягкой моде в

кристаллах кварца, довольно велика ($\sim 110 \text{ см}^{-1}$). Поэтому при комнатной температуре центральный пик не проявляется. Тем не менее присутствие центрального пика можно ожидать и в обсуждаемых кристаллах при их нагревании или при размягчении кристаллической решетки под действием внешних факторов, а также при изменении состава компонентов твердых растворов, приводящем к уменьшению частот решеточных мод. В дальнейшем представляет интерес выяснение условий возникновения центрального пика в спектрах рассеянного излучения в кристаллах семейства лангасита при выполнении условий резонансного взаимодействия решеточной мягкой моды и дополнительного высокочастотного низкочастотного осциллятора, присутствующего в кристаллах со структурой, близкой к кристаллическому кварцу.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Зарегистрированы полные спектры комбинационного рассеяния света в некоторых кристаллах семейства лангасита как в низкочастотной решеточной области, так и в высокочастотном диапазоне, соответствующем колебаниям кислородных групп. В области низких частот обнаружено присутствие высокочастотного пика, относящегося к A_1 -типу симметрии. Такой пик по своим характеристикам аналогичен низкочастотной мягкой моде кристаллов кварца. Частота обсуждаемой моды в исследованных кристаллах при комнатной температуре составляет $\sim 110 \text{ см}^{-1}$.

Обнаружено, что интенсивность КР на полярных продольных оптических $E(X, Y)$ -модах кристаллов семейства лангасита существенно превышает интенсивность КР на соответствующих поперечных оптических модах. Таким образом, открывается возможность для возбуждения когерентных продольных полярных мод в обсуждаемых кристаллах при наблюдении вынужденного комбинационного рассеяния.

При переходе от чистых кристаллов LGS к примесным, а также к твердым растворам обнаружена существенная модификация характеристик динамики кристаллических решеток обсуждаемых структур. Такие свойства представляют интерес для управления пьезоэлектрическими и нелинейно-оптическими характеристиками кристаллов семейства лангасита, перспективными для приложений.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-02-00181-а) в части “проведения экспериментов по измерению спектров комбинационного рассеяния света в кристаллах семейства лангасита”, при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН в части “обработки и интерпретации полученных экспериментальных результатов”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Милль Б.В., Бутахин А.В., Эллерн А.М., Майер А.А. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1981. Т. 17. № 9. С. 1648.
2. Левшина К.С., Новицкий П.В. // Электрические измерения физических величин. М.: Энергоатомиздат, 1983. С. 107.
3. Малов В.В. Пьезорезонансные датчики. М.: Энергоатомиздат, 1989. 272 с.
4. Богдаш М.В. Пьезоэлектрическое приборостроение. Ростов-на-Дону: Изд-во СКНЦ ВШ, 2006. 346 с.
5. Бурков В.И., Константинова А.Ф., Милль Б.В. и др. // Кристаллография. 2009. Т. 54. № 4. С. 652.
6. Аникеев А.А., Горелик В.С., Умаров В.С. // ФТТ. 1984. Т. 26. С. 2772.
7. Горелик В.С., Точилин С.Д. // Кристаллография. 1987. Т. 32. Вып. 4. С. 957.
8. Горелик В.С., Сушинский М.М. // Успехи физ. наук. 1969. Т. 98. Вып. 2. С. 237.
9. Lu G.W., Li C.X., Wang W.C. et al. // Phys. Status Solidi. B. 2004. V. 241. № 2. P. 439.
10. Takahashi Y., Kitamura K., Inoue S. et al. // J. Ceram. Soc. Jpn. 2005. V. 113. № 10. P. 692.
11. Любутин И.С., Гаврилюк А.Г., Давыдова Ю.А. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2014. Т. 100. Вып. 12. С. 904.
12. Hudl M., Lazor P., Mathieu R. et al. // EPJ Tech. Instrum. 2015. doi 10.1186/10.1140/epjti/s40485-015-0014-x
13. Zhang N.-N., Wang J.-Y., Pan X.-R. et al. // Chin. J. Struct. Chem. 2016. V. 35. № 11. P. 1673.
14. Mill B.V., Pisarevsky Yu.V. // Proc. IEEE/EIA Intern. Frequency Control Symp., Kansas City, Missouri, USA, 2000. P. 133.
15. Shapiro S.M., Cummins H.Z. // Phys. Rev. Lett. 1968. V. 21. P. 1578.
16. Dolino G., Bachheimer J.P. // Ferroelectrics. 1976. V. 12. P. 173.