

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ
РОМБИЧЕСКИ ИСКАЖЕННЫХ ПЕРОВСКИТОВ

А. С. Князев, В. П. Захаров и Ю. М. Поляшко

При комнатной температуре исследовались спектры отражения поликристаллических CaTiO_3 , CdTiO_3 и NaNbO_3 в области $4000 \div 50 \text{ см}^{-1}$. С помощью соотношения Крамерса-Кронига вычислен спектральный ход действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости. Сделаны уточнения, касающиеся колебательного спектра CaTiO_3 . Показано, что кристаллическая решетка ромбического CaTiO_3 имеет 12 колебательных мод. Полученные результаты согласуются с теоретико-групповым анализом колебательного спектра ромбически искаженного перовскита. В колебательных спектрах CdTiO_3 и NaNbO_3 обнаружено 10 и 7 колебаний соответственно. Измеренные спектры отражения сравниваются с аналогичными спектрами SrTiO_3 и BaTiO_3 . Так же как и в случае сегнетоэлектриков этого типа, самое низкочастотное колебание в ИК спектрах рассматриваемых соединений ответственно за высокое значение статической диэлектрической постоянной.

В связи с расширяющимися возможностями технического применения материалов типа перовскита исследованию колебаний их кристаллических решеток уделяется большое внимание. Так как многие из этих соединений являются сегнето- или антисегнетоэлектриками, то изучение колебательных спектров представляет особый интерес в связи с развитием динамического подхода к проблеме сегнетоэлектричества [1, 2].

В настоящей работе методом инфракрасной спектроскопии исследовались колебательные спектры CaTiO_3 , CdTiO_3 и NaNbO_3 в области $4000 \div 50 \text{ см}^{-1}$ при комнатной температуре. Выбранные для исследования кристаллы соединения ABO_3 относятся к группе перовскита, при комнатной температуре находятся в ромбической фазе, которая является следствием искажения исходной кубической перовскитовой решетки [3-5], и позволяют выяснить влияние на колебательный спектр кристаллической решетки как катионного, так и анионного замещения. Кроме того, ниобат натрия при комнатной температуре является антисегнетоэлектриком [6], у титаната кадмия переход в сегнетоэлектрическое состояние происходит при 50° К , а в титанате кальция, несмотря на высокую диэлектрическую постоянную, сегнетоэлектрическая фаза не возникает [7].

На рис. 1 показаны ИК спектры отражения поликристаллических CaTiO_3 , CdTiO_3 и NaNbO_3 в области $4000 \div 50 \text{ см}^{-1}$, полученные с помощью стандартных спектрофотометров UR-10 (область $4000 \div 400 \text{ см}^{-1}$) и FIS-3 (область $400 \div 50 \text{ см}^{-1}$). Угол падения светового пучка на образец в отражательных приставках приборов UR-10 и FIS-3 составлял 45 и 15° соответственно. На границе рабочих диапазонов обоих приборов наблюдалось хорошее совпадение коэффициентов отражения R . Ошибка в измерении коэффициента отражения менялась по спектру и достигала наибольшего значения $\pm 1.5\%$ в области $100 \div 50 \text{ см}^{-1}$.

На рис. 1 показаны также величины коэффициентов отражения, соответствующие значениям диэлектрической проницаемости титанатов кальция и кадмия, измеренной на частоте 35 Гц в волноводах методом резонансного отражения. Данные измерений в СВЧ-диапазоне использовались в качестве дополнительной информации при математическом анализе ИК

спектров отражения с помощью интегрального соотношения Крамерса—Кронига. Численное интегрирование проводилось в области $1-4000 \text{ см}^{-1}$ при помощи электронной вычислительной машины «Минск-22». Необходимая при этом экстраполяция кривых $R(\nu)$ в неисследованном диапазоне выбиралась линейной. В случае CaTiO_3 и CdTiO_3 кривые $R(\nu)$ экстраполировались в сторону низких частот до значений коэффициентов отражения, полученных в СВЧ-диапазоне. Наклон кривых $R(\nu)$ в области экстраполяции определялся спектральным ходом коэффициента отражения в длинноволновой области ИК спектров, причем, так как значения коэффициентов отражения исследуемых титанатов, вычисленные по данным диэлектрической проницаемости, измеренной в СВЧ-диапазоне, практически совпадали со значениями коэффициентов отражения в длинноволновой

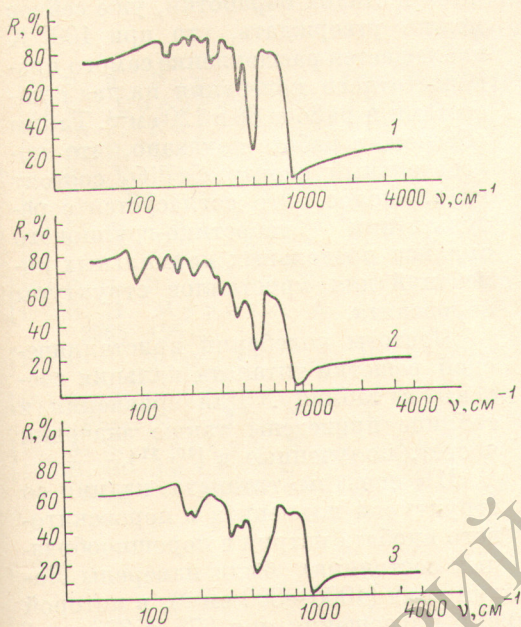


Рис. 1. Спектры отражения поликристаллических перовскитов.

1 — CaTiO_3 , 2 — CdTiO_3 , 3 — NaNbO_3 .

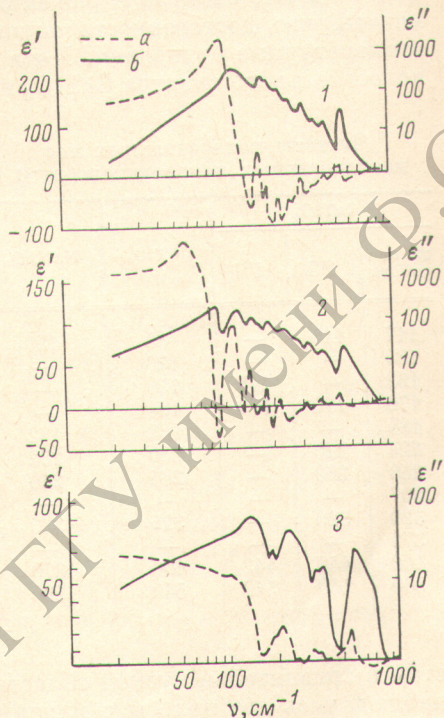


Рис. 2. Спектральная зависимость действительной ϵ' (а) мнимой ϵ'' (б) части диэлектрической проницаемости для CaTiO_3 (1), CdTiO_3 (2) и NaNbO_3 (3).

области ИК спектров, то экстраполяция не вносила существенных ошибок в величины действительной ϵ' и мнимой ϵ'' части диэлектрической проницаемости, полученные после математической обработки результатов измерения методом Крамерса—Кронига. Таким образом, использование данных измерений в СВЧ-диапазоне позволило получить диэлектрические спектры титанатов кальция и кадмия в более широком диапазоне частот (рис. 2).

Как видно из рис. 1, в случае ниобата натрия при $\nu < 100 \text{ см}^{-1}$ кривая $R(\nu)$ выходит на прямолинейный участок. Так как нет основания предполагать в антисегнетоэлектрических поликристаллах ниобата натрия при комнатной температуре более низкочастотной дисперсии [8], то можно считать, что коэффициент отражения NaNbO_3 начиная от 100 см^{-1} и вплоть до самых низких частот остается постоянным.

ИК спектры исследуемых поликристаллов ранее изучались в работах [9–11]. Наиболее детально исследовался колебательный спектр титаната кальция [10, 11]. Однако в работах различных авторов имеются су-

щественные расхождения как по числу колебаний, так и по величине их частот. Наибольшее число полос, наблюдавшееся в спектре отражения CaTiO_3 , достигало 7 [11], в то время как, согласно теоретико-групповому анализу, колебательный спектр ромбически искаженного перовскита должен состоять из 12 нормальных колебаний типа $4A_1 + 4B_1 + 4B_2$ [12].

Проведенные нами более тщательные исследования ИК спектров отражения CaTiO_3 показали, что при комнатной температуре в его спектре четко наблюдается 11 полос. Более того в спектральном ходе проводимости $\sigma(\nu)$, по максимумам которой определялась резонансная частота каждого колебания, кроме сильного максимума при 117 см^{-1} , что соответствует частоте самого длинноволнового колебания, наблюдался слабый максимум σ при 132 см^{-1} . Поэтому можно предположить, что самая низкочастотная полоса в ИК спектре отражения CaTiO_3 является сложной. Следует отметить, что достоверность такого предположения подтверждают низкотемпературные измерения. Хотя результаты температурных исследований колебательного спектра CaTiO_3 находятся в стадии обработки, уже сейчас

Частоты колебательных мод исследованных перовскитов (см^{-1})

данная работа	CaTiO_3		CdTiO_3	NaNbO_3
	[10]	[11]		
117	115	—	85	150
134	—	—	120	—
162	—	148	150	—
176	170	179	164	—
189	—	—	182	182
224	220	—	230	232
260	260	—	284	240
307	—	—	—	—
320	320	—	325	330
370	—	—	—	—
440	440	443	400	370
560	560	549	540	590

можно утверждать, что при 100° K наблюдается расщепление самого низкочастотного колебания на два с частотами в районе 88 и 120 см^{-1} . Таким образом, в работе показано, что колебательный спектр CaTiO_3 состоит из 12 полос. Это согласуется с результатами теоретико-группового анализа предельных нормальных колебаний для кристаллов структуры перовскита.

Частоты колебаний кристаллической решетки титаната кальция сведены в таблицу. Для сравнения в таблице приведены также значения частот, полученные в [10, 11].

ИК спектры титаната кадмия со структурой ильменита и перовскитового ниобата натрия в порошкообразных состояниях были измерены Ла-

стом в сравнительно узкой области длин волн ($1000-300 \text{ см}^{-1}$), в которой наблюдались две полосы с максимумами поглощения при 675 и 375 см^{-1} у NaNbO_3 и три полосы в области 575 , 425 и 335 см^{-1} в случае CdTiO_3 [9]. Однако наибольший интерес представляют исследования колебательных спектров сегнетоэлектриков типа перовскита в длинноволновой ИК области, так как здесь находится «сегнетоактивное» колебание, ответственное за особенные диэлектрические свойства этих кристаллов.

Нами впервые были получены колебательные спектры перовскитовых титаната кадмия и ниобата натрия в диапазоне $4000 \div 50 \text{ см}^{-1}$.

В соответствии со спектральной зависимостью ϵ' и ϵ'' (рис. 2) в колебательном спектре CdTiO_3 обнаружено по меньшей мере 10 колебаний, а в случае NaNbO_3 — 7. Частоты этих колебаний приведены в таблице.

Как и следовало ожидать, колебательные спектры рассматриваемых кристаллов в ромбическом состоянии имеют сложный вид. Несмотря на это, в полученных спектрах проявляются основные закономерности, характерные для колебаний кристаллической решетки сегнетоэлектриков типа перовскита. Так, в спектрах колебаний всех трех кристаллов наблюдается высокочастотное колебание, которое, согласно общепринятой интерпретации формы нормальных колебаний, обусловлено движением атомов внутри октаэдра VO_6 . В колебательном спектре NaNbO_3 частота этого колебания несколько выше, чем в титанатах, что, по-видимому, вызвано усилением силовой постоянной связи $\text{Nb}-\text{O}$ из-за увеличения заряда ионов Nb . Из рис. 1 видно, что в области $550 \div 700 \text{ см}^{-1}$ наблюдается дополнительная структура полос, связанная с искажением октаэдров VO_6 .

Такая структура заметнее проявляется в спектрах NaNbO_3 , что свидетельствует о более сильном искажении октаэдров NbO_6 по сравнению с TiO_6 .

В области 180 см^{-1} проявляется деформационное колебание связи O—В—O , замеченное ранее в спектрах SrTiO_3 и BaTiO_3 [13].

Наконец, каждый из исследованных колебательных спектров заканчивается низкочастотным колебанием, которое дает наибольший вклад в статическую диэлектрическую проницаемость, что является типичным для сегнетоэлектриков структуры перовскита. Обычно это колебание представляется как A—BO_3 , поэтому частота его должна быть чувствительна к катионному замещению. Действительно, частота длинноволнового колебания падает с увеличением массы атома А и равна 117 и 85 см^{-1} в случае CaTiO_3 и CdTiO_3 соответственно. Именно это колебание должно вести себя аналогично «мягкой моде», наблюдаемой в колебательных спектрах сегнетоэлектриков типа перовскита, например в SrTiO_3 [14, 15].

Литература

- [1] В. Л. Гинзбург. Усп. физ. наук, 38, 490, 1949.
- [2] W. Cochran. Adv. Phys., 9, 387, 1960.
- [3] H. F. Kay, P. C. Bailey. Acta Crystallog., 10, 219, 1957.
- [4] H. D. Megaw. Proc. Phys. Soc., 58, 133, 1946.
- [5] P. Voudsen. Acta Crystallog., 4, 373, 1951.
- [6] G. Shirane, R. Newnham, R. Pepinsky. Phys. Rev., 96, 581, 1954.
- [7] Г. А. Смоленский. ЖТФ, 20, 137, 1950.
- [8] Ю. М. Поплавко, В. Г. Цыкалов. ФТТ, 9, 3365, 1967.
- [9] J. T. Last. Phys. Rev., 105, 1740, 1957.
- [10] С. Н. Пергу, В. Н. Ханн. Phys. Rev., 135, A408, 1964.
- [11] В. Н. Мурзин, А. И. Демешина, С. В. Богданов. ФТТ, 6, 3585, 1964.
- [12] В. Н. Мурзин, Р. Е. Пасынков, С. Л. Соловьев. Усп. физ. наук, 92, 427, 1967.
- [13] W. G. Spitzer, R. C. Miller, D. A. Kleinman, L. E. Howarth. Phys. Rev., 126, 1710, 1962.
- [14] A. S. Barker, M. Tinkham. Phys. Rev., 125, 1527, 1962.
- [15] В. П. Захаров, А. С. Князев, Ю. М. Поплавко, М. В. Рождественская, В. П. Рубцов. Изв. АН СССР, сер. физ., 35, 1816, 1971.

Поступило в Редакцию 23 января 1973 г.