

- [3] И. С. Осадько, С. А. Кулагин. *Опт. и спектр.*, 49, 290, 1980.  
 [4] Ю. Е. Перлин, Б. С. Цукерблат. Эффекты электронно-колебательного взаимодействия в оптических спектрах примесных парамагнитных ионов. «Штиинца», Кишинев, 1974.  
 [5] М. Лах. *J. Chem. Phys.*, 20, 1752, 1952.  
 [6] Р. Фейнман, А. Хиббс. Квантовая механика и интегралы по траекториям. «Мир», М., 1968.  
 [7] Справочник по специальным функциям, гл. 19. Под ред. М. Абрамовица и И. Стиган. «Наука», М., 1979.  
 [8] К. Н. Соловьев, И. Е. Залесский, В. Н. Котло, С. Ф. Шкирман. Письма ЖЭТФ, 17, 463, 1973.  
 [9] S. Völker, J. H. van der Waals. *Mol. Phys.*, 32, 1703, 1976.  
 [10] А. Анго. Математика для электро- и радиоинженеров. «Наука» М., 1965.

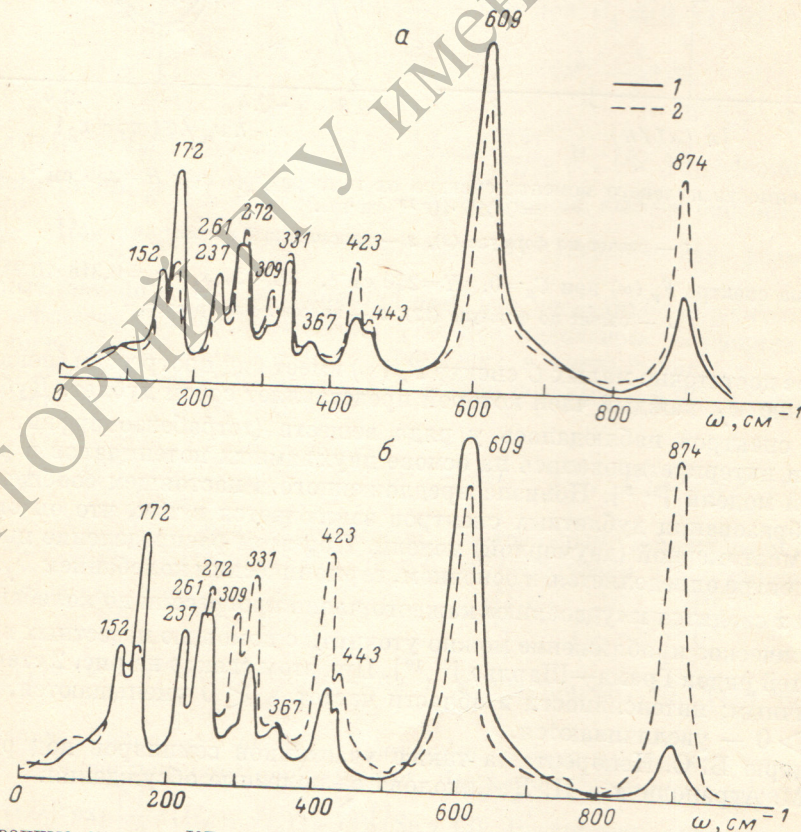
Поступило в Редакцию 18 августа 1981 г.

УДК 535.375.54

## ОСОБЕННОСТИ УГЛОВОЙ ЗАВИСИМОСТИ СПОНТАННОГО КР В $\text{LiNbO}_3$

А. Е. Семенов и Е. В. Черкасас

В работе представлены экспериментальные данные об особенностях поляризованных спектров КР в номинально чистых и легированных железом монокристаллах  $\text{LiNbO}_3$  (точечная группа  $C_{3v}$ ) в интервале температур  $T=20 \div 600^\circ \text{C}$ .



Поляризованные спектры КР кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  (а) и  $\text{LiNbO}_3=\text{Fe}$  ( $C_{\text{Fe}}=0.07$  вес.%) (б).  
 Геометрии рассеяния: 1 —  $z(xx)y$ , 2 —  $z(xx)\bar{y}$ .

Образцы представляли собой параллелепипеды с размерами  $5 \times 6 \times 8$  мм, вырезанные вдоль кристаллографических осей  $x, y, z$  соответственно ( $z \parallel c$  — опти-

ческой оси,  $x \perp z$ , — плоскости скольжения,  $y \perp x \perp z$ ). Концентрация железа в образцах определялась методом эмиссионного анализа:  $C_{Fe} = 0, 0.005, 0.07$  вес. %. Начальное отношение ионов железа:  $Fe^{2+}/Fe^{3+} = 0.4$ . Спектры КР возбуждались He—Ne лазером ( $\lambda = 6328 \text{ \AA}$ , мощность  $5 \cdot 10^{-2}$  Вт, диаметр луча  $0.2$  мм) и регистрировались на спектрометре ДФС-24.

При изучении поляризованных спектров КР монокристаллов  $LiNbO_3$  в геометрии рассеяния  $z(xx)y$  обнаружена «асимметрия» рассеяния при поворотах кристалла вокруг осей  $z$  и  $y$  на угол  $180^\circ$ , проявляющаяся в значительном изменении интенсивностей линий спектра.

Спектры КР  $z(xx)y$  и  $z(xx)\bar{y}$  номинально чистого и легированного железом ( $C_{Fe} = 0.07$  вес. %) монокристалла  $LiNbO_3$  при температуре  $T = 20^\circ \text{C}$  представлены на рисунке.

Согласно правилам отбора в спектрах  $z(xx)y$  и  $z(xx)\bar{y}$  должны наблюдаться только  $qLO$ - и  $qTO$ -фононы смешанной ( $A_1 + E$ ) симметрии. Из диаграмм рассеяния следует, что направление волновых векторов фононов для этих двух случаев различается на угол  $90^\circ$ . Из диаграмм рассеяния также следует эквивалентность спектров  $z(xx)y$ ,  $\bar{z}(xx)\bar{y}$ ,  $y(xx)z$ ,  $\bar{y}(xx)\bar{z}$  и эквивалентность спектров  $z(xx)\bar{y}$ ,  $\bar{z}(xx)y$ ,  $y(xx)\bar{z}$ ,  $\bar{y}(xx)z$ , что подтвердилось экспериментально. В спектрах проявляются также линии  $E(TO)$ -фононов, запрещенные правилами отбора для указанных геометрий рассеяния, и которые должны наблюдаться для геометрий рассеяния  $y(zx)z$ .

Используя общее уравнение для эффективного сечения КР, полученное в [1] для полярных одноосных кристаллов и метод расчета, описанный в [2], получим уравнение для эффективного сечения рассеяния в кристаллах симметрии  $C_{3v}$  при геометриях рассеяния  $z(xx)y$  и  $z(xx)\bar{y}$

$$S(qLO) = \frac{1}{2}(a \mp c)^2 (\alpha + \beta)^2, \quad (1)$$

$$S(qTO) = \frac{1}{2}(a \pm c)^2 \alpha^2, \quad (2)$$

где  $S(dLO)$  и  $S(qTO)$  — эффективное сечение рассеяния на  $qLO$ - и  $qTO$ -фононах соответственно; верхние знаки в скобках соответствуют случаю  $z(xx)y$ , нижние —  $z(xx)\bar{y}$ ;  $\alpha$  — коэффициент рассеяния, обусловленного упругой деформацией кристаллической решетки,  $\beta$  — коэффициент рассеяния пропорциональный напряженности электрического поля в кристалле, связанного с  $LO$ - и  $qLO$ -фононами;  $\beta = 0$  для  $TO$ -фононов;  $a$  и  $c$  — компоненты тензоров КР для данной линии.

Из (1) и (2) следует, что для рассматриваемых геометрий рассеяния при повороте кристалла вокруг оси  $y$  на  $180^\circ$  интенсивность  $qLO$ -фононов возрастает, а интенсивность  $qTO$ -фононов уменьшается, или наоборот. Этот результат помогает разделить  $qLO$ - и  $qTO$ -фононы в данных спектрах КР, если удалось выполнить отнесение в спектре хотя бы одного из них.

Для характеристики «асимметрии» указанных спектров КР введем коэффициент асимметрии каждой фононной моды:  $K_j = I_{j1}/I_{j2}$ , где  $I_{j,1}$  — интегральная интенсивность  $j$ -ой линии спектра  $z(xx)y$ ;  $I_{j,2}$  — то же для спектра  $z(xx)\bar{y}$ ;  $0 < K_j < 1$  — для  $qLO$ -,  $K_j > 1$  — для  $qTO$ -фононов. Для проявляющихся в спектрах  $E(TO)$ -фононов, запрещенных правилами отбора,  $K_j = 1$ . Экспериментально установлено, что для  $qLO$ - и  $qTO$ -фононов коэффициенты  $K_j$  существенно зависят от концентрации Fe в образцах и от температуры. Значения

Значения коэффициентов асимметрии  $K_j$  оптических колебаний кристаллов  $LiNbO_3$ -Fe при различных значениях концентрации Fe

Частоты колебаний $\omega$ , см <sup>-1</sup>	Симметрия колебаний	$K_j$	
		$C = 0$	$C = 0.07$ вес. %
152	$E(TO)$	1.0	1.0
172	$qTO$	1.91	2.22
237	$E(TO)$	1.0	1.0
261	$E(TO)$	1.0	1.0
272	$qLO$	* 0.9	* 0.9
309	$qLO$	* 0.2	* 0.1
331	$qLO$	0.92	0.54
367	$E(TO)$	* 1.0	* 1.0
423	$qLO$	0.51	0.35
443	$qLO$	* 0.9	* 0.6
609	$qTO$	1.26	1.45
874	$qLO$	0.31	0.14

\* — точность измерения интенсивности ограничена сильным перекрытием с близлежащими линиями.

коэффициента для образцов с  $C_{Fe}=0$  и 0.07 вес. % при  $T=20^\circ\text{C}$  приведены в таблице. Изучение температурной зависимости  $K_j(T)$  в диапазоне температур  $T=20\div 600^\circ\text{C}$  показало, что для всех образцов  $K_j(T)$  имеет экстремумы в точках  $T\approx 100, 125, 150, 200, 400^\circ\text{C}$  ( $\Delta T=\pm 5^\circ\text{C}$ ).

Измерив коэффициенты  $K_j$  для каждой разрешенной линии спектра, можно вычислить для этих линий отношение компонент тензора КР; из (1) и (2) для каждой  $j$ -ой линии спектра получим

$$\frac{a_j}{c_j} = \pm \frac{1 - K_j^{1/2}}{1 + K_j^{1/2}}. \quad (3)$$

Знаки  $+$  и  $-$  перед дробью относятся к рассеянию на  $qLO$ - и  $qTO$ - фононах соответственно.

Обнаруженные экстремумы на кривых температурной зависимости коэффициентов асимметрии, возможно, связаны с существованием «промежуточных сегнетоэлектрических переходов», сопровождающихся изменением отношения параметров  $c_H/a_H$  гексагональной ячейки кристалла, и при которых происходит аномальное изменение величины спонтанной поляризации [3].

При возрастании концентрации железа в  $\text{LiNbO}_3$  оптическое повреждение, возникающее в кристалле под действием возбуждающего КР лазерного луча, растет. При оптическом повреждении кристалла в облучаемой области возникают локальные электрические поля, связанные с перезарядкой примесей и пространственным перераспределением электрических зарядов. Эти поля по порядку величины сравнимы с величиной поля спонтанной поляризации [4]. Образовавшиеся локальные электрические поля могут различным образом влиять на процесс КР в кристалле [5], обуславливая, в частности, изменение проявления асимметрии в спектрах КР при изменении концентрации железа.

Введенный здесь коэффициент асимметрии является чувствительным характеристическим параметром спектров КР кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  и, возможно, всех кристаллов симметрии  $C_{3v}$ .

#### Литература

- [1] R. Loudon. Adv. Phys., 13, 423, 1964.
- [2] R. F. Schaufele, M. J. Weber. Phys. Rev., 152, 705, 1966.
- [3] И. Г. Исмаиладзе, В. И. Нестеренко, Ф. Н. Миришли. Кристаллография, 13, 33, 1968.
- [4] В. И. Белинчер, И. Ф. Канаев, В. К. Малиновский, В. К. Стурман. ФТТ, 18, 2256, 1976.
- [5] А. Пинзак, Е. Бурштейн. В кн.: Рассеяние света в твердых телах, с. 38. «Мир», М., 1979.

Поступило в Редакцию 31 августа 1981 г.

УДК 535.375

## ВЫСОКОЧАСТОТНЫЙ КРАЙ СПЕКТРА КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА ТЕТРАГОНАЛЬНОГО ТИТАНАТА БАРИЯ

А. А. Кухарский

Титанат бария является одним из наиболее изученных сегнетоэлектриков [1]. Первый спектр комбинационного рассеяния света (КРС) в этом материале описан двадцать лет тому назад [2]. С тех пор он неоднократно уточнялся в целом ряде исследований [3-18].  $\text{BaTiO}_3$  имеет пять атомов в элементарной ячейке и соответственно пятнадцать колебательных степеней свободы. Выше  $120^\circ\text{C}$  [1], а по данным авторов [10, 17] выше  $133^\circ\text{C}$ , кристалл титаната бария имеет кубическую симметрию класса  $O_h$ , а при более низких температурах вплоть до  $5-10^\circ\text{C}$  он относится к тетрагональному классу симметрии  $C_{4v}$ .