

коэффициента для образцов с  $C_{\text{Fe}}=0$  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. Белингер, И. Ф. Канаев, В. К. Малиновский, В. К. Стурман. ФТТ, 18, 2256, 1976.
- [5] А. Пинзак, Е. Вурштейн. В кн.: Рассеяние света в твердых телах, с. 38. «Мир», М., 1979.

Поступило в Редакцию 31 августа 1981 г.

УДК 535.375

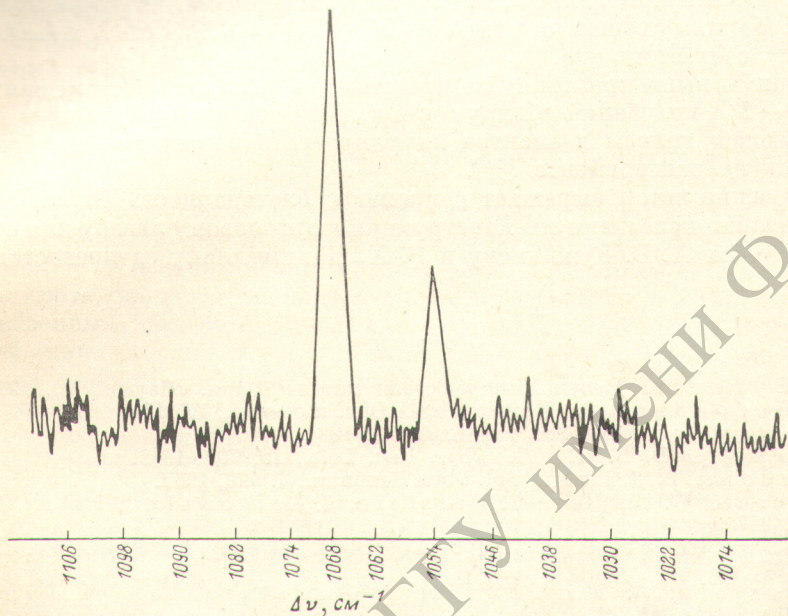
## ВЫСОКОЧАСТОТНЫЙ КРАЙ СПЕКТРА КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА ТЕТРАГОНАЛЬНОГО ТИТАНАТА БАРИЯ

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  $C_{4v}$ .

Согласно данным теории групп тетрагональный титанат бария в общей сложности имеет  $[F_2^g]$  эквивалентных акустических фононов, активных в спектрах КРС первого порядка:  $3A_1(TO, xy) + 3A_1(LO, z) + 3E(TO, xy) + 3E(TO, z) + 3E(LO, xy) + 1E(LO+TO, xy) + 1E(LO+TO, z) + 1B_1$ .

Однако из зарегистрированных 18 мод авторы одного из наиболее полных и тщательных исследований спектров КРС титаната бария [10] обнаружили и идентифицировали лишь 16, причем ни одна из собственных частот колебаний не лежала выше  $727 \text{ см}^{-1}$ . Так же и в работах других авторов [1-9, 11-18] нигде не отмечено наблюдение более высокочастотных фононов. Все это делало крайне желательным проведение детального исследования края спектра КРС тетрагонального титаната бария со стороны высоких частот.



Высокочастотный край спектра КРС тетрагонального титаната бария при комнатной температуре.

Спектры КРС регистрировались с помощью двойного монохроматора ДФС-12 с выходом на фотоэлектронный умножитель ФЭУ-79, сигнал с которого регистрировался с помощью системы счета фотонов. Ширина аппаратной функции не превышала  $3 \text{ см}^{-1}$ . Рассеянный свет наблюдался под углом в  $90^\circ$  к падающему. В качестве источника возбуждения спектров использовался аргоновый лазер ЛГ-106м с призмной приставкой для селекции одной из восьми рабочих частот. Для линий  $20492 \text{ см}^{-1}$  ( $4880 \text{ \AA}$ ) и  $19436 \text{ см}^{-1}$  ( $5145 \text{ \AA}$ ) была достигнута максимальная мощность около  $100 \text{ мВт}$ , причем для целей возбуждения использовалась преимущественно первая из них. Исследуемые кристаллы были многодоменны, в связи с чем поляризационные измерения не проводились.

До частоты в  $750 \text{ см}^{-1}$  были зарегистрированы практически все линии, описанные в работе авторов [10], а потом вплоть до  $1000 \text{ см}^{-1}$  никакие колебания не наблюдались. Но вблизи  $1054 \pm 1.5 \text{ см}^{-1}$  и  $1068 \pm 1.5 \text{ см}^{-1}$ , как видно из рисунка, отчетливо проявились две новые, ранее не описанные в литературе линии. Как следует из спектра, обе линии имеют весьма малые ширины, значения которых составляют всего  $3 \text{ см}^{-1}$ , т. е. близки к ширине аппаратной функции. Интенсивность этих линий в беспримесных кристаллах титаната бария в 3—5 раз меньше интенсивностей наиболее сильных линий спектра КРС, причем, по мере введения примесей, например кальция, интенсивность наблюдаемых линий падала и они становились едва видимыми на уровне шумов. Следовательно, эти линии не являются порождением локальных колебаний примесей. То, что это не есть «духи» системы или результат спонтанного излучения лазерной плазмы

было подтверждено записью контрольных спектров КРС ниобата лития, в которых эти линии не наблюдались.

Столь малая ширина наблюдаемых линий (около  $3 \text{ см}^{-1}$ ) подтверждает тот факт, что они не имеют характер многофононных процессов рассеяния, а представляют собой спектры КРС первого порядка (так, например, у близкого по структуре сегнетоэлектрика, титаната стронция, линия вблизи  $1030 \text{ см}^{-1}$ , связанная с процессами рассеяния второго порядка, имела [19] примерно в десять раз большую ширину).

С другой стороны, моды  $A_1(LO)$  и  $A_1(TO)$ , так же как и  $E(LO)$  и  $E(TO)$ , связаны между собой обобщенным соотношением Лиддена—Сахса—Теллера [10], а мода  $B_1$  достаточно хорошо определена в соответствии с правилами отбора. Поэтому остается предположить, что наблюдаемые высокочастотные моды относятся к колебаниям смешанного типа  $E(LO+TO, xy)$ ,  $1054 \text{ см}^{-1}$ , и  $E(LO+TO, z)$ ,  $1068 \text{ см}^{-1}$ , соответственно.

Изложенную выше трактовку подтверждает и тот факт, что смешанный характер  $(LO+TO)$  колебаний обнаруженных линий не предусматривает наличие соответствующей полосы в спектре инфракрасного отражения, которая и не наблюдалась на эксперименте [20].

В заключение автор выражает искреннюю благодарность В. Ю. Давыдову за использование приставки его конструкции к аргоновому лазеру для селекции частоты, а также А. В. Ружникову и Р. Х. Калимуллину за предоставленные образцы.

#### Литература

- [1] Э. В. Бурсиан. Нелинейный кристалл титанат бария. «Наука», М., 1974.
- [2] Я. С. Бобович, Э. В. Бурсиан. Опт. и спектр., *11*, 131, 1961.
- [3] S. Ikegami. J. Phys. Soc. Japan, *19*, 46, 1964.
- [4] C. H. Perry, D. B. Hall. Phys. Rev. Lett., *15*, 700, 1965.
- [5] J. Parsons, L. Rimai. Sol. State Commun., *5*, 423, 1967.
- [6] A. Pinczuk, W. Taylor, E. Burstein, I. Lefkowitz. Sol. State Commun., *5*, 429, 1967.
- [7] M. DiDomenico, S. P. S. Porto, S. H. Wemple. Phys. Rev. Lett., *19*, 855, 1967.
- [8] E. Burstein, A. Maradudin, E. Anastassakis, A. Pinczuk. Helv. Phys. Acta, *41*, 730, 1968.
- [9] L. Rimai, J. L. Parsons, J. T. Hickmott, T. Nakamura. Phys. Rev., *168*, 623, 1966.
- [10] M. DiDomenico, S. H. Wemple, S. P. S. Porto, R. P. Bauman. Phys. Rev., *174*, 522, 1968.
- [11] A. Pinczuk, E. Burstein, S. Ushioda. Sol. State Commun., *7*, 139, 1969.
- [12] H. J. Benson, D. L. Mills. Sol. State Commun., *8*, 1387, 1970.
- [13] A. M. Quittet, M. Lambert. Sol. State Commun., *12*, 1053, 1973.
- [14] D. Heiman, S. Ushioda. Phys. Rev., *B*, *9*, 2122, 1974.
- [15] A. S. Chaves, R. S. Katiyar, S. P. S. Porto. Phys. Rev., *B*, *10*, 3522, 1974.
- [16] Y. Tominaga, T. Nakamura. J. Phys. Soc. Japan, *39*, 746, 1975.
- [17] A. Scalabrin, A. S. Chaves, D. S. Shim, S. P. S. Porto. Phys. Stat. Sol. (b), *79*, 731, 1977.
- [18] J. L. Verble, E. Gallego-Lluesma, S. P. S. Porto. J. Raman Spectrosc., *7*, 7, 1978.
- [19] C. H. Perry, J. H. Fertel, T. F. McNelly. J. Chem. Phys., *47*, 1619, 1967.
- [20] W. G. Spitzer, R. C. Miller, D. A. Kleinman, L. E. Howarth. Phys. Rev., *126*, 1710, 1962.

Поступило в Редакцию 17 ноября 1981 г.