

УДК 539.2

Михаил КЛОПОВ

## О ПРОЯВЛЕНИИ МЯГКИХ РЕЗОНАНСОВ ПРИМЕСЕЙ В ИНФРАКРАСНОМ СПЕКТРЕ ПОГЛОЩЕНИЯ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКА $\text{BaTiO}_3$

*Mihhail KLOPOV. PEHMETE LISANDRESONANTSIDE AVALDUMISEST SENJETTELEKTRIKU  
 $\text{BaTiO}_3$  INFRAPUNASES NEELDUMISSPEKTRIS*

*Mikhail KLÖPOV. ON THE MANIFESTATION OF SOFT IMPURITY RESONANCES IN INFRARED  
ABSORPTION SPECTRUM OF THE FERROELECTRIC  $\text{BaTiO}_3$*

(Представил В. Хижняков)

В [1] был проведен расчет локальной динамики  $\text{BaTiO}_3$  с примесями замещения. Было найдено, что дефекты, вносящие увеличение массы или ослабление упругих связей, могут генерировать низкочастотные температурно зависимые резонансы той же симметрии  $F_{1u}$ , как и у мягкой фононной моды, ведущей структурный фазовый переход основания. В зависимости от того, какое из этих динамических возбуждений достигает нулевых частот раньше, структурный переход будет локального или объемного типа. Экспериментально оба возбуждения должны быть наблюдаемы примерно в одной спектральной области. Сложный характер соответствующего инфракрасного спектра представляет очевидный интерес, в частности, возможность выделения примесного резонанса (при достаточной концентрации дефектов) на фоне пика мягкой моды.

В настоящей работе приведены результаты расчета основных черт инфракрасного спектра, связанного с возмущенной дефектами Ti-замещения мягкой моды симметрии  $F_{1u}$  кристалла  $\text{BaTiO}_3$  в параэлектрической фазе. Использовался метод матрицы рассеяния в редакции работы [2].

Коэффициент инфракрасного поглощения пропорционален мнимой части поперечной диэлектрической восприимчивости кристалла с дефектами

$$\text{Im } \chi_T(\omega) = v^{-1} \cdot \left[ \sum_s z_s \cdot e_x(s) \cdot m_s^{-1/2} \right]^2 \times \\ \times \frac{c \cdot \text{Im } T_{00}}{(\omega_0^2(T) - \omega^2 + c \cdot \text{Re } T_{00})^2 + (c \cdot \text{Im } T_{00})^2} \quad (1)$$

Здесь возбуждающий свет полагается поляризованным по оси  $x$ ;  $v$  — объем элементарной ячейки,  $z_s$  — эффективные заряды,  $m_s$  — массы ионов, а  $e_x(s)$  — векторы поляризации смещений ионов в мягкой моде, относящейся к нижней поперечной оптической ветви колебаний. Вклад более высокочастотных оптических ветвей в контексте данной работы интереса не представляет и опущен.  $\delta$  — образный пик мягкой моды совершенного основания на частоте  $\omega_0(T)$  (релаксационные нелинейные процессы уширения не учитываются) приобретает согласно (1) концентрационное уширение. Следует иметь в виду, что (1) получено в нижайшем пределе по концентрации  $c$  примесей и передает уширение в области  $\omega = \omega_0$  неудовлетворительно.

Величина  $T_{00}$  — элемент матрицы рассеяния для мягкой моды спроктированный на  $F_{1u}$  колебания дефектной области ( $\sigma=1, 2, 3$ )

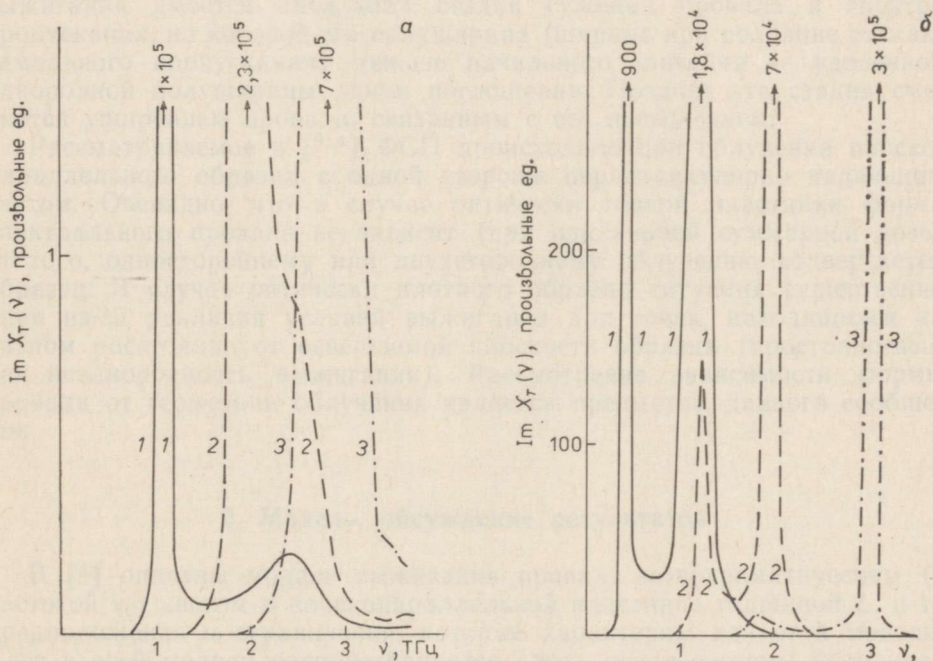
$$T_{00} = (0 | F_{1u}, \sigma) (F_{1u}, \sigma | T | F_{1u}, \sigma') (F_{1u}, \sigma' | 0). \quad (2)$$

Вид матрицы  $(0 | F_{1u}, \sigma)$  приведен в [2].

Сама матрица рассеяния выражается через функцию Грина  $G$  совершенного кристалла [1, 3] и матрицу возмущения  $\Delta$

$$T = (I - \Delta G)^{-1} \Delta. \quad (3)$$

Резонанс смещен в данном случае в коротковолновую сторону от интенсивного пика мягкой моды, его мягкое поведение не выражено и лишь понижение температуры выявляет индивидуальность резонанса. Положение иное тогда, когда наряду с небольшим увеличением центральной константы связи  $\Delta\bar{A}/\bar{A}=0,1$  имеется некоторое ослабление нецентральной связи  $\Delta\bar{B}/\bar{B}=-0,15$ . Для этого случая в [1] было продемонстрировано наличие ярко выраженного мягкого резонанса (поведение  $\text{Im } \chi_T$  см. на рисунке). Теперь резонанс расположен со стороны меньших частот относительно мягкой моды. С понижением температуры, т. е. с приближением к температуре перехода из парафазы в сегнетофазу, интенсивность резонанса сильно возрастает, его частота заметно уменьшается и возникает ярко выраженная двухпиковая структура. Достижение резонансом нулевой частоты (до перехода диктуемого самой мягкой модой) означает возникновение локальной динамической неустойчивости относительно выхода примеси во внеузельную (нецентральную) позицию. Аналогичная картина получается, если изменению массы сопутствует небольшое ослабление ( $\Delta\bar{A}/\bar{A}=-0,1$ ) центральных сил.



*a* — мнимая часть поперечной диэлектрической восприимчивости  $\text{BaTiO}_3$  с дефектами замещения  $\text{Ti}$  ( $C=7,8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ),  $Q=3,83$  для  $T=430, 520, 700 \text{ К}$  (1, 2 и 3 соответственно).

*b* — дополнительно учтено изменение силовых постоянных взаимодействия примеси с ближайшими соседями,  $\Delta\bar{A}/\bar{A}=0,1$ ,  $\Delta\bar{B}/\bar{B}=-0,15$ .



Смена характера низкочастотного примесного резонанса, отвечающего рисунку, происходит, таким образом, в результате незначительного ослабления силовых связей между примесью и окружением. Это свидетельствует о стремлении к нецентральному положению Ti-замещенных примесей (грубо говоря, более тяжелых, или предположительно с меньшими ионными радиусами) в  $\text{BaTiO}_3$  и родственных соединениях. Экспериментально ряд подобных случаев известен [4-6]. Если нецентральность примеси реализуется лишь при достаточно низкой температуре, ее наступление должно было бы прослеживаться по поведению мягкого резонанса в инфракрасном спектре решеточного поглощения кристалла, как отвечающее локальному фазовому переходу [7]. При этом, конечно, следует иметь в виду действие флуктуаций размывающих четкость картины [8].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Клопов М. В., Кристофель Н. Н. // ФТТ, 1989, 31, вып. 3, 321—323.
2. Benedek, G., Nardelli, G. F. // Phys. Rev., 1967, 155, № 3, 1004—1019.
3. Клопов М. В., Кристофель Н. Н. // ФТТ, 1988, 30, вып. 11, 3357—3362.
4. Halperin, B. J., Varma, C. M. // Phys. Rev., 1976, 14B, № 9, 4030—4044.
5. Yacoby, Y. // Z. physik B, 1978, 31, № 3, 275—282.
6. Вугмейстер Б. Е., Глинчук М. Д. // УФН, 1985, 146, вып. 3, 459—491.
7. Кристофель Н. Н. // ФТТ, 1979, 21, вып. 3, 895—900.
8. Plakida, N. M., Ivanov, V. V. // Phys. stat. sol., 1980, 101B, № 2, 627—634.

Таллинский технический  
университет

Поступила в редакцию  
27/X 1989