

УДК 548

С.В. Иванова

*Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Россия,
119991, Москва, Ленинский пр-т., 53, E-mail: ivanova@sci.lebedev.ru*

ОСОБЕННОСТИ РАССЕЯНИЯ СВЕТА КРИСТАЛЛОМ КВАРЦА

АННОТАЦИЯ

В настоящей работе проведены исследования нелинейных свойств кристалла кварца в температурной области 20-700°C. Температурное поведение спектров комбинационного рассеяния света (КР) наблюдалось в частотной области 0 – 300 см⁻¹. Интенсивность моды 206 см⁻¹ в максимуме уменьшается при увеличении температуры, испытывает перегиб вблизи 400°C и при температуре $\alpha - \beta$ перехода (573°C) обнаруживается в β -фазе. Интенсивность линии 266 см⁻¹ уменьшается линейно при приближении к температуре фазового перехода. Линии 147 и 128 см⁻¹ сливаются в области 400°C и обнаруживают максимальное рассеяние при этой температуре. Можно сделать вывод, что в области 400°C обнаружен фазовый переход второго рода.

**НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИЕ КРИСТАЛЛЫ, РАССЕЯНИЕ, СТРУКТУРА, ДОМЕНЫ,
ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ, НЕСОРАЗМЕРНЫЕ ФАЗЫ**

ВВЕДЕНИЕ

Технологически важный нелинейный кристалл кварца имеет высокие нелинейно оптические и электрооптические коэффициенты и сложную картину структурных превращений при изменении температуры. Изучение свойств фазовых переходов важно при анализе причин нелинейности кристалла.

При температуре 573°C кварц испытывает фазовый переход из высокотемпературной β - фазы в низкотемпературную α - фазу. Это фазовый переход первого рода. Между этими фазами в узком температурном интервале (1,5°) обнаружена несоизмерная фаза [1-3]. Структурный фазовый переход обусловлен вращением тетраэдра SiO₄ вокруг оси x. В α -фазе порядковый параметр, связанный с вращением SiO₄, может принимать два эквивалентных противоположных значения, приводящих к доменной структуре, известной как Dauphine двойники. Исследование температурного поведения и эволюции доменной структуры кристалла проведено в работе [1].

Из расчетов теоретико-группового анализа [3, 4] следует, что оптические колебания в кристалле кварца распределены по следующим классам симметрии: $\Gamma = 4A_1(z) + 4A_2(z) + 8E(x,y)$. Колебания A_1 и E могут проявляться в спектрах комбинационного рассеяния (КР). Из анализа спектров в области исследованных в данной работе частот следует, что колебанию A_1 соответствует линия 206 см⁻¹, колебанию E – частоты 128 см⁻¹ и 266 см⁻¹ [5]. Кроме этих линий в спектрах наблюдается линия 147 см⁻¹, которую автор [4] относит к линии второго порядка.

В работе [6] при изучении температурного поведения спектров комбинационного рассеяния кристалла барий натриевого ниобата было обнаружено, что температурное поведение максимума интенсивности комбинационных мод соответствует изменениям доменной структуры [7].

В настоящей работе температурное исследование рассеянного излучения проведено в широкой температурной области и сделано предположение о существовании нового фазового перехода второго рода в α -фазе кристалла.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И РЕЗУЛЬТАТЫ

Эксперимент

Колебательные спектры комбинационного рассеяния (КР) были получены путем возбуждения кристалла кварца излучением аргонового лазера. ($\lambda=514,5$ нм, $P=30-300$ мВт). Нагревание осуществлялось до температуры 700°C . Образцы с размерами $5\times 5\times 3$ мм³ были вырезаны перпендикулярно оптической с-оси кристалла. Нагревание было осуществлено в высокотемпературной печи; температура образцов контролировалась платино-платинородиевой термопарой, расположенной вблизи кристалла. Была выбрана геометрия эксперимента, при которой могли проявляться как A_1 моды, так и A_1 and E моды в спектрах одновременно. Спектральная ширина щели для спектров КР была около $1,5$ см⁻¹. Спектры изучались с помощью монохроматора ДФС-12.

Результаты

Проведены исследования нелинейных свойств фоторефрактивного кристалла кварца в температурной области $20-700^\circ\text{C}$. Температурное поведение спектров комбинационного рассеяния (КР) наблюдалось в частотной области $0 - 300$ см⁻¹. В исследованной области частот наблюдались следующие линии: 128 , 147 , 206 и 266 см⁻¹. Рисунок 1. Из анализа спектров КР [3, 4] следует, что в области частот, исследованных в работе, A_1 - моде соответствует колебание с частотой 206 см⁻¹, E -моде отвечают колебания с частотами 128 и 266 см⁻¹. В работе выбрана геометрия рассеяния, при которой A_1 и E колебания появляются в спектрах одновременно. Колебания с этими частотами представлены на рисунке 1 при 20°C . В работе колебательные линии обозначаются их частотами при комнатной температуре. Колебание 147 см⁻¹ появляется в спектрах в дополнение к колебаниям, предсказанным теоретико-групповым анализом. Эта комбинационная линия определяется в работе [4] как колебание второго порядка. При повышении температуры наблюдается слияние фононной моды 147 см⁻¹ с фононной модой 128 см⁻¹ в области 400°C . (см. рисунок 1, спектр 4).

Зависимость максимума интенсивности линий комбинационного рассеяния от температуры представлена на рисунке 2. Аномалии на кривых наблюдаются в области $400-450^\circ\text{C}$ для низкочастотных линий спектра. Температурные кривые интенсивности линий 128 и 147 см⁻¹ проходят через максимум в этой температурной области, температурная кривая интенсивности колебания 206 см⁻¹ обнаруживает перегиб при 400°C . Интенсивность всех кривых при дальнейшем увеличении температуры и приближении к 573°C уменьшается. Колебание с частотой 206 см⁻¹ определяет температуру $\alpha - \beta$ перехода первого рода и обнаруживается в β -фазе.

Можно сделать вывод о существовании фазового перехода второго рода в области 400°C , сопоставляя изменения в спектрах с поведением доменных структур в кристаллической решетке [1] и результатами спектральных исследований кристалла барий натриевого ниобата, имеющего сложную картину фазовых переходов. При исследовании температурных кривых максимума комбинационных линий BSN были обнаружены аномалии, подтвержденные экспериментами дифференциального термического анализа.

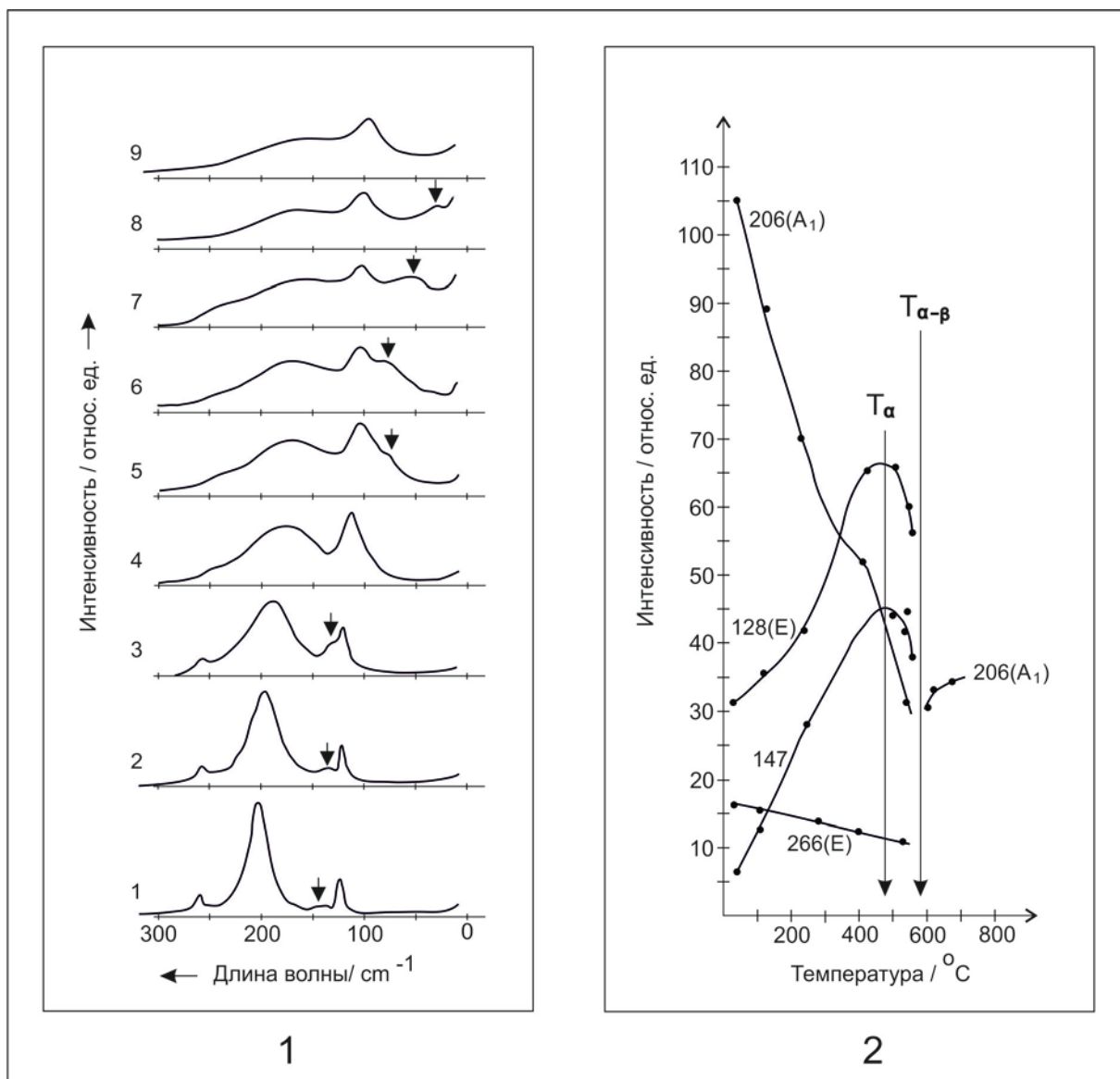


Рис. 1. Спектры КР кристалла кварца в области низкочастотных колебаний при различных температурах: 1. 25°C; 2. 110°C; 3. 240°C; 4. 406°C; 5. 504°C; 6. 532°C; 7. 562°C; 8. 570°C; 9. 680°C. Выбрана геометрия рассеяния, при которой A_1 и E колебания появляются в спектрах одновременно. E колебания: 128 и 266 см^{-1} ; A_1 - 206 см^{-1} ; 147 см^{-1} – колебание второго порядка, обозначенное стрелками, сливается с колебательной линией 128 см^{-1} при 406°C (спектр 4)..

Рис. 2. Температурная зависимость интенсивности линий КР в максимуме. Колебания обозначены их частотами при 20°C. Наблюдаются аномалии на кривых в области между 400° и 450°C.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При анализе температурных спектров комбинационного рассеяния кристалла кварца было выявлено несколько особенностей. Два низкочастотных колебания с частотами при комнатной температуре 128 см^{-1} и 147 см^{-1} при повышении температуры двигаются к возбуждающей, скорость движения последнего колебания больше и при достижении 406°C обе комбинационные линии сливаются. Рисунок 1 (спектр 4). Эти линии обнаруживают максимальное рассеяние в области этой температуры. Рисунок 2.

Колебание с частотой 147 см^{-1} продолжает движение к возбуждающей. Эта комбинационная линия может играть роль мягкой моды.

В настоящей работе спектры обрабатывались необычным способом. Были построены температурные кривые максимума интенсивности для каждого колебания. Все

низкочастотные колебания, кроме 266 см^{-1} , обнаружили аномалии в температурной области $400\text{-}450^\circ\text{C}$. Опираясь на результаты работ [1, 6, 7] на основании полученных результатов можно сделать вывод, что обнаруженное свойство изменения максимальной интенсивности колебаний области $400\text{C-}450^\circ\text{C}$ связано с трансформацией доменных структур в α – фазе.

В области 573°C изменения связаны с трансформацией несоразмерных доменных структур в области α - β перехода. Падение интенсивности в максимуме соответствует фазовому переходу первого рода в несоразмерную фазу в согласии со структурными исследованиями, осуществленными в работе [1].

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 11-02-01269-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Naoki Yamamoto, Kazuya Tsuda and Katsumichi Yagi.** High voltage microscope study of incommensurate phase in quartz // J. Of the Physical Soc. of Japan. 1988. V. 57. № 4. P. 1352-1364.
2. **Aslanian T.A. and Levanyuk.** On the possibility of the incommensurate phase near α – β transition point in quartz // Solid State Commun. 1979. V. 31. P. 547-550.
3. **Scott J.F. and Porto S.P.** Longitudinal and transverse optical lattice vibrations in quartz // Phys.Rev. 1967. V. 161. P. 903-910.
4. **Scott J.F.** Evidence of coupling between one-and two-phonon excitation in quartz // Phys. Rev. Letters. 1968. V.21. 907-910.
5. **Ivanova S.V.** The temperature investigation of the Raman and elastic light scattering in quartz crystals //Journal of Molecular structure. 1993. V. 294. P. 183-186.
6. **Ivanova S.V.** Nonlinear optical effect in ferroelectric crystals // 8th European Conference on Non Linear Spectroscopy and 28th European Cars Workshop (ECONOS 2009), Frascati, Roma, Italy- Aula Bruno Brunelli, 2009, 25-27May. Abstract. P. 24.
7. **Mori S., Yamamoto N., Koyama Y., Uesu.** Memory effect, defect density wave, and related microdomain structure in incommensurate phase of barium sodium niobate // Phys.Rev.. 1995. P. 6158-6161.

S.V. Ivanova

*P.N. Lebedev Physical Institute of RAS), Russia,
119991, Moscow, Leninskii Pr. 53, E-mail: ivanova@sci.lebedev.ru*

PEQUILIARITIES OF LIGHT SCATTERING BY QUARTZ CRYSTAL

In the present work has been performed the investigations of nonlinear properties of photorefractive quartz crystal in wide range of temperature ($20\text{-}800^\circ\text{C}$). The temperature behavior of Raman spectra have been observed in frequency range of $0\text{-}300\text{ см}^{-1}$. The intensity of mode 206 см^{-1} (in maximum) undergoing the knee near 400°C . At the temperature of α - β phase transition (573°C) this line decreases and appears in the β -phase. Intensity of the line 266 см^{-1} linearly decreases at increases of temperature. The modes of 147 and 128 см^{-1} coincide at 406°C and undergoing the maximum of light scattering at this temperature. It can be made conclusion that at range of 400°C was discovered the new phase transition of second order

NONLINEAR OPTICAL CRYSTALS, LIGHT SCATTERING, STRUCTURE, DOMAINS, PHASE TRANSITIONS, INCOMMENSURATE PHASES.