

РЕСПУБЛИКА ТАДЖИКИСТАН
ХУДЖАНДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ АКАДЕМИКА Б. ГАФУРОВА

На правах рукописи



ХОДЖИБАЕВ АБДУМАЛИК КАЮМОВИЧ

ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ СЕМЕЙСТВА АНТИМОНИТОВ
 $R_3Sb_5O_{12}$ ($R = Pr, Nd, Gd, Er$)
МЕТОДАМИ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

01.04.05 – оптика

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
Доктор физико-математических наук,
профессор Умаров М.Ф.

ХУДЖАНД-2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

ОГЛАВЛЕНИЕ.....	- 2 -
ВВЕДЕНИЕ.....	- 3 -
Актуальность проблемы.....	- 3 -
Цели и задачи работы.....	- 4 -
Научная новизна.....	-5-
Практическая значимость работы.....	-5-
Основные положения, выносимые на защиту.....	-6-
Надежность и достоверность.....	-7-
Личный вклад автора.....	-7-
Апробация.....	-8-
Публикации.....	-9-
Структура и объем работы.....	-10-
Глава 1. СТРУКТУРНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ТВЕРДЫХ КРИСТАЛЛАХ И СПЕКТРОСКОПИЯ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА.....	-11-
1.1. Фазовый переход и изменения симметрии.....	-11-
1.2. Спектральная интенсивность рассеянного света вблизи температуры структур- ного фазового перехода в идеальных кристаллах.....	-17-
1.3. Спектры КРС в низкочастотной области и их изменения при фазовых переходах в кристаллах.....	-24-
1.4. Тензор поляризуемости и геометрические схемы.....	-36-
ВЫВОДЫ ГЛАВЫ 1.....	-39-
Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	-41-
2.1. Общая схема установки для получения спектров КР.....	-41-
2.2. Блок-схема регистрации интенсивности рассеянного излучения	-46-
2.3. Оборудование для температурных исследований	-49-
2.4. Математическая обработка результатов эксперимента и ошибки измерений....	-52-
ВЫВОДЫ ГЛАВЫ 2.....	-54-
Глава 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В КРИСТАЛЛАХ $R_3Sb_5O_{12}$ ($R = Pr, Nd, Gd, Er$) МЕТОДОМ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ.....	-55-
3.1. Структура и симметрия кристаллов $R_3Sb_5O_{12}$	-55-
3.2. Исследование семейства кристаллов $R_3Sb_5O_{12}$ методом колебательной ..спектроскопии	-58-
3.3. Температурные зависимости спектров КРС кристалла $Pr_3Sb_5O_{12}$	-63-
3.4. Изочастотные зависимости КРС в кристаллах $R_3Sb_5O_{12}$ ($R = Pr, Nd, Gd, Er$) вблизи температуры фазового перехода.....	-66-
ВЫВОДЫ ГЛАВЫ 3.....	-72-
Глава 4. ОПТИЧЕСКИЙ МЕТОД КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ.....	-73-
4.1. Методика контроля качества пьезоэлектрических кристаллов на основе измене- ния степени деполяризации рассеянного света.....	-73-
4.2. Апробация метода на примере кристаллов антимонитов $Pr_3Sb_5O_{12}$ и $Nd_3Sb_5O_{12}$	-77-
ВЫВОДЫ ГЛАВЫ 4.....	-80-
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.....	-81-
ЛИТЕРАТУРА.....	-83-

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность проблемы

В последнее время в связи с развитием твердотельной квантовой электроники, лазерной техники и нелинейной оптики в различных устройствах в качестве модуляторов, дефлекторов, преобразователей частоты лазерного излучения, микрогенераторов, фильтров и т. д. широкое применение получили сегнето- и пьезоэлектрические кристаллы благодаря их сильно выраженным нелинейно-оптическим свойствам.

В процессе выращивания новых диэлектрических кристаллов относительно больших размеров, как правило, возникают пространственные неоднородности, связанные с локальными отклонениями от стехиометрии состава, кластеризацией дефектов и т. п. Области пространственной неоднородности кристалла, испытывающие фазовой переход, могут являться зародышами новой фазы, которые обуславливают изменения тепловых, механических, электрических, оптических и других свойств кристаллов. В связи с этим возникает необходимость изучения термического поведения структуры и физических свойств новых кристаллов, что влечет за собой поиск и разработку методов, позволяющих проводить такие исследования. Среди них наиболее подходящим и информативным методом является спектроскопия комбинационного рассеяния света (КР), который в последние годы стал весьма перспективным средством изучения особенности динамики кристаллической решетки твердых кристаллов.

Так как во многих диэлектрических кристаллах реализуются структурные фазовые переходы, то весьма важным для целей практического применения является изучение особенностей поведения структуры и физических свойств кристаллов вблизи точек фазовых переходов на основе анализа изменений, происходящих в колебательных спектрах. Связь колебательных спектров с физическими характеристиками кристаллов описывается в рамках

определенных теоретических моделей к реальным кристаллическим структурам.

Спектроскопия КР в последние годы стала одним из ведущих методов исследования конденсированных сред. Современные лазерные источники когерентного излучения, возбуждающие спектр, в сочетании с малошумящими монохроматорами, высокочувствительными приемниками слабых оптических сигналов и автоматизированными системами обработки данных позволяют получать высококачественные спектры от самых разнообразных объектов при минимальных требованиях к объему и предварительной подготовке образцов.

Для науки о твердых телах необходимо развить общие представления об особенностях структуры и физических свойств твердых кристаллов при различных температурах, особенно вблизи точки сегнетоэлектрического фазового перехода. Только систематические исследования в этом направлении позволяют установлению корреляций параметров колебательного спектра диэлектрических кристаллов с количественными характеристиками их качества, такими, как добротность, концентрация дефектов или примесей. Сказанное выше обосновывает актуальность выбранного в работе направления исследований.

Цели и задачи работы

Целью настоящей диссертационной работы является количественное исследование колебательных спектров кристаллов антимонитов $R_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ ($R = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Er}$), получение информации об особенностях динамики кристаллических решеток этих кристаллов при различных температурах, экспериментальное установление связи характеристик качества кристалла (таких, как их добротность, примесей, температуры фазового перехода) и спектральных свойств. Для достижения этой цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Получение спектров КР кристаллов семейства антимонитов $R_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ ($R = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Er}$) при различных геометриях рассеяния и температурах предполагаемых фазовых переходов.
2. Установление природы наблюдаемых фазовых переходов.
3. Получение изочастотных спектров КР монокристаллов $R_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ ($R = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Er}$). Установление корреляции между интенсивностью изочастотной зависимости, константы Кюри-Вейсса и положением точки структурного фазового перехода.
4. Исследование ИК спектров $\text{Pr}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$, легированного лантаном. Установление корреляции концентрации примеси лантана и спектральных характеристик.
5. Исследование связи акустической добротности кристаллов семейства антимонитов с интенсивностью и поляризационными характеристиками квазиупругого рассеяния света.

Научная новизна

Основные экспериментальные результаты, изложенные в диссертационной работе, сформулированные в защищаемых положениях и выводах, получены впервые.

Практическая значимость работы

Автоматизирован прибор для регистрации изочастотных спектров КРС в кристаллах при различных температурах, позволяющий получить количественную информацию о поведении низкочастотных колебаний вблизи температуры структурного фазового перехода. Разработана оптическая градиентная кювета для исследования спектров КР в ближайшей окрестности точки фазового перехода с высокой точностью. Обнаруженные резкие изменения интенсивности в спектре КРС вблизи температуры фазового перехода

дают возможность индикации структурных фазовых переходов и исследования зависимостей температур структурных переходов от концентрации примесей, условий выращивания, стехиометрии и других факторов. Обнаруженные корреляции спектральных характеристик и состава семейства $R_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ ($R = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Er}$) позволяют производить оценку концентрации легирующих примесей на основании спектральных данных. Полученные в работе зависимости позволяют производить количественные оценки величин пьезоэффекта в новых выращенных пьезоэлектрических кристаллах, проводить их отбраковку. Возможными областями практического применения являются: теория и практика синтеза монокристаллов; технологическая разработка материалов с заданными физическими свойствами при производстве элементной базы микроэлектроники, радиотехнических приборов, вычислительной техники и устройств связи; оценка качества оптического сырья нелинейной оптики и квантовой электроники и т. д.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Исследованы спектры КР кристаллов семейства антимонитов $R_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ ($R = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Er}$) при различных геометриях рассеяния и температурах предполагаемых фазовых переходов. Обнаружено восстановление мягкой моды ниже точки фазового перехода ($\text{Pr}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$).
2. Обнаруженный фазовый переход в кристалле $\text{Pr}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ из предполагаемой высокотемпературной фазы $Im\bar{3}m$ в фазу $I-43m$ при 735 К описывается неприводимым представлением фазы $\tau_4(k11) - A_{2u}$, переход связан со смещением атомов O и Sb.
3. Исследованы изочастотные спектры КР монокристаллов $R_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ ($R = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Er}$). Температуры наблюдаемых фазовых переходов 643, 714, 726, 735 К для $\text{Er}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$, $\text{Gd}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$, $\text{Nd}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ и $\text{Pr}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ соответственно. Имеется хорошая корреляция между интенсивностью изочастотной зави-

симости, константы Кюри – Вейсса и положением точки структурного фазового перехода.

4. Исследованы ИК спектры $\text{Pr}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$, легированного лантаном. Получена зависимость коэффициента поглощения от концентрации примеси лантана в кристаллах. Рассчитаны абсолютные значения коэффициента поглощения.
5. Неразрушающий метод контроля качества кристаллов, основанный на измерении степени деполяризации квазиупругого рассеяния апробирован на кристаллах семейства антимонитов.
6. Установлена связь степени деполяризации рассеянного света с акустической добротностью в кристаллах $\text{Pr}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ и $\text{Nd}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$.

Надежность и достоверность

Надежность полученных результатов обеспечивалась применением проверенного оборудования для исследования структуры и физических свойств исследуемых кристаллов. Достоверность обеспечивается надежной статистикой проведенных экспериментов, применением современных и независимых методов физического исследования, согласованностью с имеющимися теоретическими моделями. Результаты оптического метода оценки акустической добротности были проверены независимыми радиотехническими методами, в том числе – в промышленных условиях.

Личный вклад автора

Выбор направления исследования, обсуждение результатов и формулировка задач проводилась совместно с научным руководителем д.ф.-м.н., профессором М. Ф. Умаровым. Личный вклад диссертанта является основным на всех этапах проведенных исследований и заключается в постановке проблемы исследований, непосредственном выполнении основной части работы, в проведении экспериментов, в обсуждении и анализе полученных результатов и формулировании основных выводов. Анализ и обобщение ре-

зультатов исследований выполнены в соавторстве. Выполненная работа является частью плановых НИР физико-технического факультета Худжандского государственного университета им. академика Б. Гафурова и заказ-наряда МО РТ шифр «УМФ-1» Гос. рег. № ТД2002Р1176 по теме «Разработка и исследование физических свойств перспективных искусственных кристаллов и горных минералов спектроскопическими методами», а также Президентского фонда фундаментальных исследований научных проектов в 2008–2010 гг. № 18 от 20 июня 2008 г. по теме «Исследование структуры и физических свойств диэлектрических кристаллов спектроскопическим методом».

Апробация

Результаты работы докладывались и обсуждались на:

- XI международном симпозиуме «Фазовые превращения в минералах и сплавах (ОМА – 11, Сочи, 2008)»
- XII и XIII международном междисциплинарном симпозиуме «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» (ODPO – 12, 13, Сочи, 2009, 2010)
- Международной конференции «Комбинационное рассеяние-80 лет исследований», г. Москва, 2008
- III Международной научно-практической конференции, г. Душанбе, 2008
- Республиканских конференциях молодых ученых и специалистов (Худжанд, 2008–2014)
- Ежегодных научных семинарах и конференциях профессорско-преподавательского состава ХГУ им. академика Б. Гафурова.

Публикации

1. Рахматова З.М., Умаров М.Ф., Ходжибаев А.К., Колебательные спектры пьезоэлектрика антимонита празеодима $\text{Pr}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ // Вестник Таджикского технического университета им. акад. М.С. Осими №2(22), 2013 – С.4-8.

2. Умаров М.Ф., Ходжибаев А.К., Козиев К.С., Особенности структурных и сегнеэлектрических свойств соединений $R3Sb5O12$ ($R = Pr, Nd, Gd, Er$) // Вестник Таджикского национального университета, 1/2(106), 2013, С.96-100.

3. Умаров М.Ф., Ходжибаев А.К., Козиев К.С., Ахмедов С.Ш., Диэлектрические свойства кристаллов семейства $R3Sb5O12$ ($R = Pr, Nd, Gd, Er$) // Вестник Таджикского национального университета, 1/2(106), 2013, С.150-155.

4. Умаров М.Ф., Козиев К.С., Раупов Н.Н., Ходжибаев А.К. Структурные фазовые переходы в диэлектрических кристаллах // *Монография*. Худжанд, 2010. – 227 с.

5. Умаров М., Грузиненко В., Втюрин А., Ходжибаев А. Исследование низкочастотной области спектров КРС кристаллов ниобата лития // *Компоненты и технологии*, № 6, 2010. – С. 6–8.

6. Умаров М.Ф., Козиев К.С., Ходжибаев А.К. Оптический метод контроля акустической добротности пьезоэлектрических кристаллов $Pr3 Sb5 O12$ и $Nb3 Sb5 O12$ // *Ученые записки ХГУ им.академика Б.Гафурова*, Худжанд, – 2012. – № 2. – С. 58-63.

7. Умаров. М., Козиев К., Раупов Н., Ходжибаев А., Особенности структурных и сегнеэлектрических свойств соединений $R3Sb5O12$ ($R = Pr, Nd, Gd, Er$) // *Ученые записки ХГУ им.академика Б.Гафурова*, Худжанд, – 2011. – № 4. – С. 11-18.

8. Козиев К. С., Раупов Н.Н., Умаров М., Ходжибаев А.К. Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) $R3 Sb5 O12$ ($R= Pr, Nd, Gd, Er$) // Материалы III Международной научно-практической конференции, г. Душанбе, 22-24 мая 2008г. – С. 221-225.

9. Умаров М., Козиев К.С., Раупов Н.Н., Ходжибаев А.К. КРС – новый метод определения акустической добротности в пьезоэлектрических кристаллах

// Материалы Международной конференции «Комбинационное рассеяние-80 лет исследований», г. Москва, 8-10 октября 2008г. – С.82-89.

10. Умаров М., Козиев К.С., Раупов Н.Н., Ходжибаев А.К. Особенности колебательных спектров кристаллов ниобата бария стронция вблизи температуры фазового перехода // Материалы XI Международного симпозиума «Фазовые превращения в минералах и сплавах (ОМА - 11)», г. Сочи, 10-15 сентября 2008г. – С.126-129.

11. Умаров М., Козиев К.С., Раупов Н.Н., Ходжибаев А.К. Особенности структурные фазовые превращения в пьезокристаллах ниобата лития // Тезисы докладов научной конференции, посвященную 80- летию академика АН РТ А.А. Адхамова, г.Душанбе, 14-15 ноября 2008. – С.54-55

12. Умаров М., Козиев К.С., Раупов Н.Н., Ходжибаев А.К. Природа центрального пика в кварце вблизи температуры структурного фазового превращения // Материалы Международной конференции, посвященную 100-летию академика АН РТ С.У. Умарова, г. Душанбе, 7-8 ноября 2008г. – С.76-80.

13. Умаров М.Ф., Втюрин А.Н., Ходжибаев А.К. Структурные и сегнето-электрические свойства соединений $R_3Sb_5O_{12}$ ($R = Pr, Nd, Gd, Er$) // Труды 13-го Международного симпозиума «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» ODPO-13, Ростов-на-Дону, п.Лоо, 16-21 сентября 2010г., Т.2. – С.178-181.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, четырёх глав, заключения, списка литературы. Работа изложена на 91 страницах, включает 33 рисунков, 3 таблицы, список литературы из 84 наименований.

Глава 1. СТРУКТУРНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ТВЕРДЫХ КРИСТАЛЛАХ И СПЕКТРОСКОПИЯ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

1.1. Фазовый переход и изменения симметрии

Идея фазовых переходов и спонтанного нарушения симметрии системы стала широко использоваться в физике после 30-х годов [1–4]. Ее применение оказалось плодотворным как для физики элементарных частиц, в которой спонтанное нарушение симметрии описывается путем введения мезонов Хиттса, так и в физике твердого тела, где она связывается с обращением в нуль энергии оптического фонона, т. е. с «мягкой оптической модой» [5]. На рис. 1.1 представлена зависимость свободной энергии системы от координаты x отклонения системы от симметричной конфигурации при различных температурах. Здесь, величина x , отвечающая минимуму свободной энергии при данной температуре, называется наиболее вероятным значением параметра порядка и обозначается η .

Свободную энергию такой системы можно записать в следующем виде:

$$F(x, T) = A_0(T - T_0)x^2 + Bx^4 + Cx^6, \quad (1.1)$$

где линейная аппроксимация $A = A_0(T - T_0)$ для коэффициента при x^2 связана с приближением среднего поля, при котором все частицы системы взаимодействуют с данной одинаковым образом. Коэффициент B зависит от температуры и других переменных – например, давления P . Если функция $B(P)$ меняет знак, то существует точка (T_{tc}, P_{tc}) в фазовом пространстве (T, P) , для которой тип перехода изменяется со второго рода на первый [6]. Эта точка называется трикритической, так как в трехмерном пространстве P, T, F имеются три линии фазовых переходов второго рода, которые сходятся в такой точке (см. рис. 1.1в). Такой случай хорошо известен для сегнетоэлектриков типа KH_2PO_4 , SbSI , LiNbO_3 и т. д.

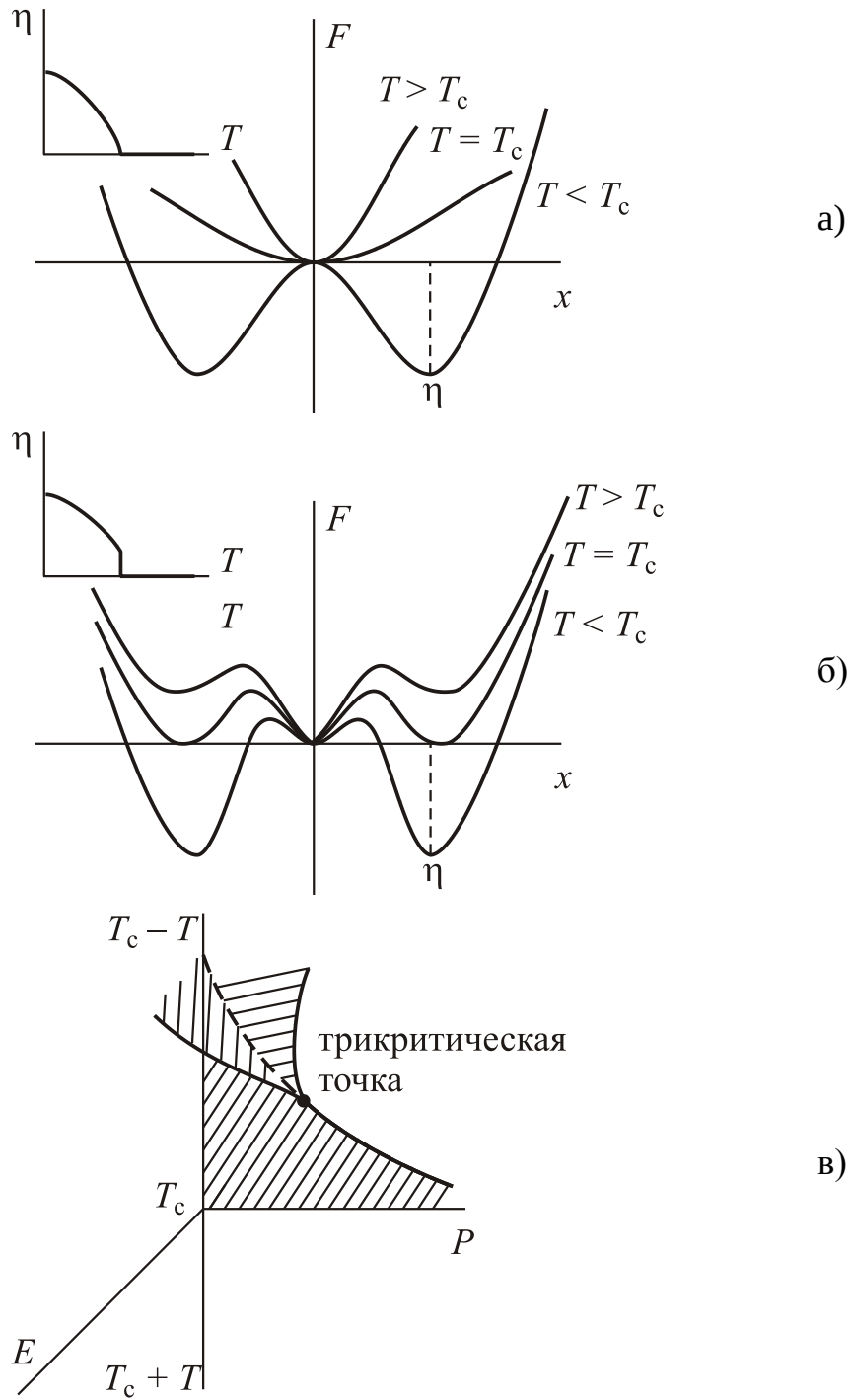


Рис. 1.1. Зависимости свободной энергии F системы, претерпевающей фазовый переход по координате x , при различных температурах T . а) – зависимость $F(x, T)$ для непрерывного фазового перехода ($B > 0$ в (1.1)); на вставке – зависимость $\eta(T)$ для данного случая; б) – зависимость $F(x, T)$ для скачкообразного фазового перехода ($B < 0$ в (1.1)); в) – фазовые переходы второго (сплошная линия) и первого рода (штриховая линия), показана трикритическая точка.

Фазовый переход может сопровождаться или не сопровождаться изменением симметрии системы, однако, большей частью, при фазовых переходах в твердом теле такое изменение происходит. Для широкого класса переходов оно состоит в том, что кристалл, переходя в более низкотемпературную фазу, теряет часть элементов симметрии, т. е. группа симметрии новой фазы является подгруппой группы симметрии старой фазы. Для описания происходящих при этом процессов, в том числе – изменения оптических и спектральных свойств [7], весьма эффективным оказывается использование теории фазовых переходов Ландау. Основой теории Ландау является выражение для плотности термодинамического потенциала (1.1), рассматриваемого как функционал параметра порядка [8]. Из условия минимальности этого функционала находят равновесное значение параметра порядка; превышение термодинамического потенциала над его равновесным значением определяет вероятность соответствующей флуктуации и т. д. Равновесное значение параметра порядка η , определенное из условия минимальности (1.1), имеет вид:

$$\eta = \begin{cases} \frac{1}{2C} \left(-B + \sqrt{B^2 - 4AC} \right), & T < T_0 \\ 0, & T > T_0 \end{cases} \quad (1.2)$$

Нетрудно убедиться, что в равновесии ($x = \eta$):

$$F_{xx} = \begin{cases} 2\eta^2 (B^2 - 4AC), & T < T_0 \\ A, & T > T_0 \end{cases} \quad (1.3)$$

Для переходов второго рода, далеких от трикритической точки (см. рис.1.2), $B^2 \gg 4AC$. В этом случае из (1.2) и (1.3) получаем:

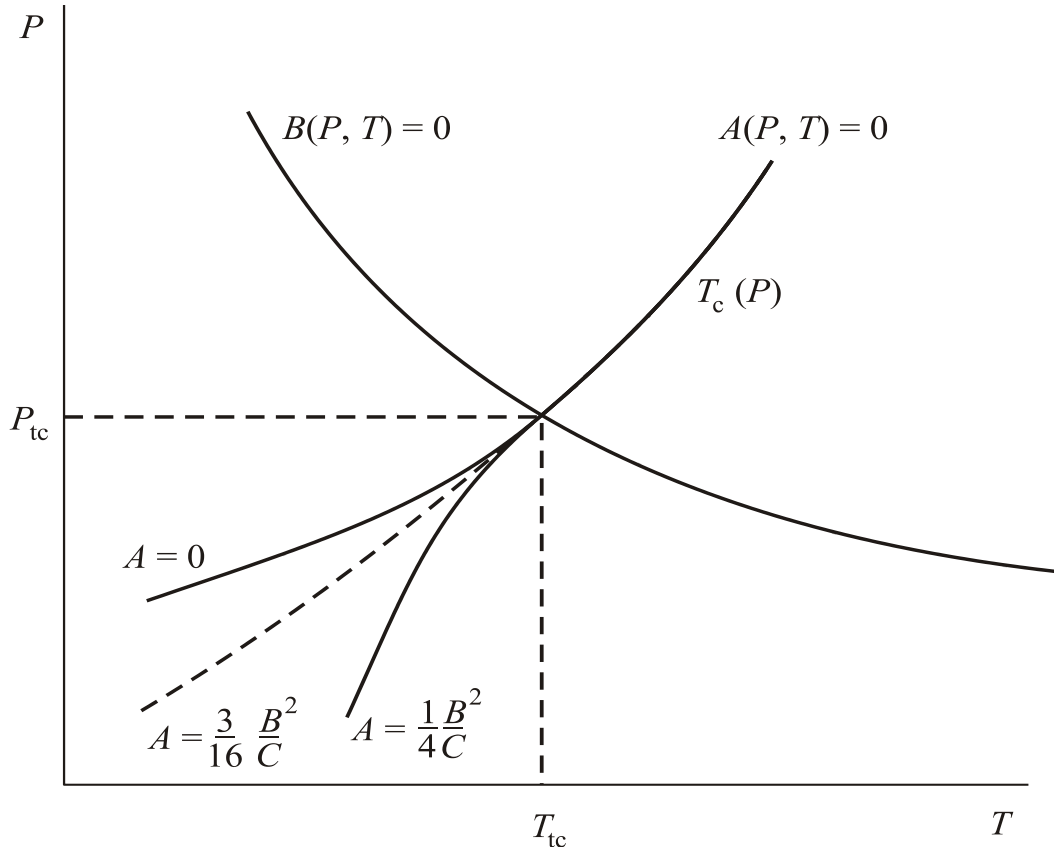


Рис. 1.2. Схематический вид фазовой диаграммы системы вблизи трикритической точки [6].

$$\begin{cases} \eta^2 = -A/B, F_{xx} = -2A, T < T_0 \\ \eta^2 = 0, F_{xx} = A, T > T_0 \end{cases} \quad (1.4)$$

Для перехода, отвечающего трикритической точке, ниже точки перехода:

$$\eta^2 = (-A/C)^{1/2}, F_{xx} = -4A. \quad (1.5)$$

В случае фазовых переходов первого рода в термодинамически равновесной точке перехода T_c , определяемой из условия равенств термодинамических потенциалов фаз, следует:

$$A(P_c, T_c) = \frac{3}{16} \frac{B^2}{C}, \eta^2(P_c, T_c) = -\frac{3}{4} \frac{B}{C}, \quad (1.6)$$

Границе устойчивости симметричной фазы (линии спинодали $T = T_{S2}(P)$, на которой $F_{xx} = 0$, отвечает условие (см. (1.3)):

$$A(P_{S2}, T_{S2}) = 0 \quad (1.7)$$

В точках спинодали несимметричной фазы (при $T = T_{S1}(P)$ (см. (1.3)):

$$A(P_{S1}, T_{S1}) = \frac{1}{4} \frac{B^2}{C}, \eta^2(P_{S1}, T_{S1}) = -\frac{B}{2C}, \quad (1.8)$$

а при приближении к спинодали несимметричной фазы:

$$F_{xx}^2 \sim (B^2 - 4AC) \sim (T_{tc} - T). \quad (1.9)$$

В непосредственной окрестности точек потери устойчивости фаз, где $F_{xx} \rightarrow 0$, тепловые флуктуации параметра порядка весьма велики и теория Ландау оказывается неприменимой (см. [9–11]). Флуктуации η вблизи T_c и T_{tc} растут вследствие увеличения податливости кристалла по отношению к искажениям его структуры, возникающим при фазовом переходе. Область, в которой теория Ландау неприменима, часто называют флуктуационной, критической областью или областью подобия. В этом случае температурная зависимость, входящих в (1.1) коэффициентов становится более сложной. Современная флуктуационная теория фазовых переходов (см., например: [8, 11–13]) позволяет сделать более или менее строгие заключения об аномалиях физических величин лишь в области, асимптотически близкой к T_c , где, как предполагается, эти аномалии имеют степенной характер, в частности:

$$\begin{aligned}
F_{xx}^{-1} &\equiv \chi(0) \approx |\tau|^{-\gamma}, \\
\eta &\approx |\tau|^{-\beta}, \\
C_P &= -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right) |\tau|^{-\alpha}, \\
r_{\text{cor}} &= r_0 |\tau|^{-\nu},
\end{aligned} \tag{1.10}$$

и т. д. Здесь C_P – теплоемкость, r_{cor} – радиус корреляции параметра порядка, который характеризует масштаб его пространственных изменений, $\tau = (T - T_c)/T_c$.

Между критическими показателями (1.10) существуют определенные соотношения [8, 11, 12], называемые соотношениями подобия, или соотношениями масштабной инвариантности, например,

$$2 - \alpha = \gamma + 2\beta, \quad 2 - \alpha = d\nu. \tag{1.11}$$

В теории Ландау [8] $\gamma = 1,0$; $\beta = 0,5$, а в области подобия $\gamma > 1,0$; $\beta < 0,5$ (см. табл. 1.1, взятую из работы [14]).

При этом согласно существующим представлениям [8, 11–13], значения показателей α , β , γ , ν не зависят от деталей взаимодействия в системе и определяются только числом измерений системы d и ее свойствами симметрии, в частности, числом компонент параметра порядка.

Таблица 1.1 Значение критических индексов в различных теоретических моделях [14]

Модель	α	β
Mean Field	1.00	0.50
Heisenberg	1.37	0.37
XY	1.31	0.33
Ising	1.25	0.31

Температурную зависимость коэффициентов, входящих в выражение (1.1), при этом легко найти, используя приведенные выше определения критических показателей и принимая во внимание, что, согласно теории подобия, в несимметричной фазе при $x = \eta$ все члены выражения (1.1) должны быть величинами одного порядка по τ . Поэтому

$$\begin{aligned} A &= A_0 |\tau|^\gamma \operatorname{sgn} \tau, \\ B &= B_0 |\tau|^{\gamma-2\beta}, \\ C &= C_0 |\tau|^{\gamma-4\beta}, \end{aligned} \quad (1.12)$$

При таком подходе выражения (1.12) имеют формально одинаковый вид как в области применимости теории Ландау, так и в области подобия.

Область, для которой теория Ландау оказывается неприменимой (область подобия), наблюдалась для магнитных систем [12]. Однако для структурных фазовых переходов, в окрестности точки фазового превращения, отклонений от теории достоверным образом пока не установлено [6,7,15]. Причина этого состоит в том, что для таких переходов температурная ширина области подобия весьма незначительна, а для некоторых из них область подобия практически отсутствует (например, для переходов в одноосных сегнетоэлектриках [16–18]).

1.2. Спектральная интенсивность рассеянного света вблизи температуры структурного фазового перехода в идеальных кристаллах

Теперь рассмотрим спектральную интенсивность рассеянного света вблизи точки структурного фазового перехода в идеальных кристаллах.

Спектральная интенсивность рассеянного света для однокомпонентного параметра порядка без учета флуктуаций имеет вид [7]:

$$J(k=0, \Omega) = J(\Omega) = VQ_{S0} \left\langle |\Delta \varepsilon(0, \Omega)|^2 \right\rangle = VQ_{S0} \left(\frac{d\varepsilon}{dx} \right)_{x=\eta} \left\langle |x(0, \Omega)|^2 \right\rangle. \quad (1.13)$$

Для нахождения Фурье-компонент временной корреляционной функции $\left\langle |x(\Omega)|^2 \right\rangle$ нужно знать уравнение движения для рассматриваемого параметра порядка $x(k=0, t) = x(t)$. В качестве простейшего варианта уравнения можно написать согласно [7] уравнение движения для параметра порядка:

$$\mu \ddot{x} + \gamma \dot{x} + ax = ht, \quad (1.14)$$

здесь $h(t)$ – поле, сопряженное параметру порядка.

Коэффициент a в разложении (1.14) обращается в нуль в точке фазового перехода. Такой вывод следует как из известной теории Ландау фазовых переходов, так и из более точной теории (см. [7]). Отметим также, что для рассматриваемых кристаллов поправки к теории Ландау, обусловленные вкладом флуктуаций, можно не учитывать во всей экспериментально достижимой области температур вблизи точки структурного фазового перехода. Таким образом, для температурной зависимости коэффициента a в линейном приближении можно записать (см. [7, 19]):

$$a = \begin{cases} 2a_0(T_c - T) = 2a_0 |\Delta T|, & T < T_c \\ a_0(T - T_c) = a_0 |\Delta T|, & T > T_c \end{cases} \quad (1.15)$$

Температурная зависимость коэффициента γ (параметра затухания) в рассматриваемом случае не должна претерпевать существенных особенностей вблизи точки фазового перехода.

Коэффициент μ в простейшей теории мягкой моды [7,19] имеет смысл эффективной массы осциллятора; естественно считать, что и этот коэффициент не должен проявлять каких-либо особенностей вблизи точки фазового перехода.

Из (1.14) следует выражение для обобщенной восприимчивости

$$\chi(\Omega) = a + i\gamma a - \mu a^2. \quad (1.16)$$

Спектральная интенсивность КРС в рассматриваемом случае ниже точки фазового перехода в соответствии с флуктуационно-диссипативной теоремой может быть представлена следующим образом:

$$J(\Omega, T) = L^2(T)[n(\Omega, T) + 1]\text{Im}\chi(\Omega, T), \quad (1.17)$$

где функция $\chi(\Omega, T)$ определяется из (1.16), а величина $L^2(T) \approx \eta(T)$ характеризует температурную зависимость интенсивности КРС вблизи точки фазового перехода и обращается в нуль выше точки перехода; $n(\Omega, T)$ – фактор Бозе.

Используя температурную зависимость $\eta(T)$ и a , согласно теории [7,19] фазовых переходов второго рода для приведенной спектральной интенсивности $i \approx J(\Omega, T)/T$ из (1.17) находим [20]:

$$i(\Omega, \Delta T) = \frac{2A_0\Gamma\Delta T}{(2A_0\Delta T - \Omega^2)^2 + \Gamma^2\Omega^2}, \quad (1.18)$$

где $\Delta T = T_c - T$, $\Gamma = \gamma/\mu$, $A_0 = a_0/\mu$.

В соответствии с работами [20–24] изочастотными зависимостями неупругого рассеяния света называем функцию (1.18) при произвольных фиксированных частотах Ω вблизи точки фазового перехода.

Следует отметить, что коэффициент затухания Γ , вообще говоря, зависит от температуры. Однако, можно полагать, что каких-либо аномалий на этой зависимости вблизи точки фазового перехода не должно проявляться. Такой вывод делается, в частности, в общей теории рассеяния света, изложенной в работе [7]. Мы будем использовать предположение о слабой температурной зависимости величины Γ . При этом в формуле (1.18) будем полагать, что $\Gamma = \text{const}$. Законность такого предположения становится наиболее обоснованной для малых значений частот Ω , т. к. в этом случае наиболее су-

щественное изменение в изочастотных зависимостях происходит в небольшом диапазоне температур.

Из (1.18) следует, что достаточно близко к точке фазового перехода и с учетом малости Ω ($\Omega \ll \Gamma$) имеем распределение приведенной спектральной интенсивности рассеяния света, соответствующее релаксационной модели [24]:

$$i(\Omega, \Delta T) = \frac{\Omega_R}{\Omega_R^2 + \Omega^2} = \frac{b\Delta T}{b^2\Delta T^2 + \Omega^2}, \quad (1.19)$$

где $\Omega_R = b\Delta T$, $b = 2A_0/\Gamma = 2a_0/\gamma$. Величина Ω_R имеет смысл обратного времени релаксации τ_R . Выражение (1.19) как функция температуры имеет максимум с координатами:

$$i_0 = 1/2\Omega, \Delta T_0 = \Omega/b, \quad (1.20)$$

и характерной шириной $\xi = \Omega\sqrt{3}/b$.

Из соображений о характере температурной зависимости времени релаксации параметра порядка можно на основе формулы (1.19) найти численные значения частоты релаксации при различных температурах. Для структурных фазовых переходов второго рода в области применимости теории Ландау время релаксации τ_R имеет температурную зависимость вида [24]:

$$\tau_R(T) = \left[\frac{2A_0\mu}{\gamma} |T - T_c| \right]^{-1} = (b\Delta T)^{-1} = \Omega_R^{-1}. \quad (1.21)$$

Соотношения (1.18–1.20) описывают температурную зависимость приведенной спектральной интенсивности рассеяния света для релаксационной модели при фиксированной частоте, или, иначе говоря, изочастотные зависимости рассеяния света, и позволяют связать характеристики такой зависимости с основными параметрами данной модели.

Следует отметить, что в изочастотных зависимостях, коэффициент затухания Γ , вообще говоря, зависит от температуры вследствие известных эффектов ангармонизма. Однако, можно полагать, что каких-либо аномалий на этой зависимости вблизи точки фазового перехода не должно проявляться. Такой вывод делается, в частности, в общей теории, изложенной в работе [3]. Мы будем использовать предположение о слабой температурной зависимости величины Γ . При этом в формуле (1.19) будем полагать, что $\Gamma = \text{const}$. Законность такого предположения становится наиболее обоснованной для малых значений частот Ω , так как в этом случае наиболее существенное изменение в изочастотных зависимостях происходит в небольшом диапазоне температур.

Теперь приводим результаты расчета изочастотной зависимости КР согласно (1.18–1.20), полученной для значений частот $\Omega = 1, 3, 5$ и 10 см^{-1} при определенных параметрах мягкого колебания ($A_0 = 5 \text{ см}^{-2}\text{град}^{-1}$ и $\Gamma = 100 \text{ см}^{-1}$), которые показаны на рис. 1.3. Как видно из этого рисунка, мягкое колебание оказывается сильнозатухающим уже за 100 К до точки фазового перехода, т. е. при этом в спектрах КРС максимум, обусловленный мягкой модой, должен отсутствовать. В то же время, как видно из рис. 1.3, при малых частотах обнаруживается хорошо выраженный максимум, координата ΔT_0 которого стремится к нулю с уменьшением частоты Ω .

Кроме того, при этом возрастает интенсивность в максимуме i_0 и уменьшается ширина соответствующих контуров (см. рис. 1.3). В частности, из анализа функции $i(\Omega, x)$ на экстремум (при $\Omega = \text{const}$) легко выяснить величину и координату максимума этой функции (см. выражение (1.20)).

При данном расчете изочастотные зависимости для всех рассматриваемых случаев совмещались по величине максимума i_0 при $\Omega = 5 \text{ см}^{-1}$. Как видно из рис. 1.3, в случае линейной связи с низкочастотным релаксатором для всех структурных фазовых переходов также должно наблюдаться аномальное возрастание интенсивности неупругого рассеяния света вблизи точки фазового перехода.

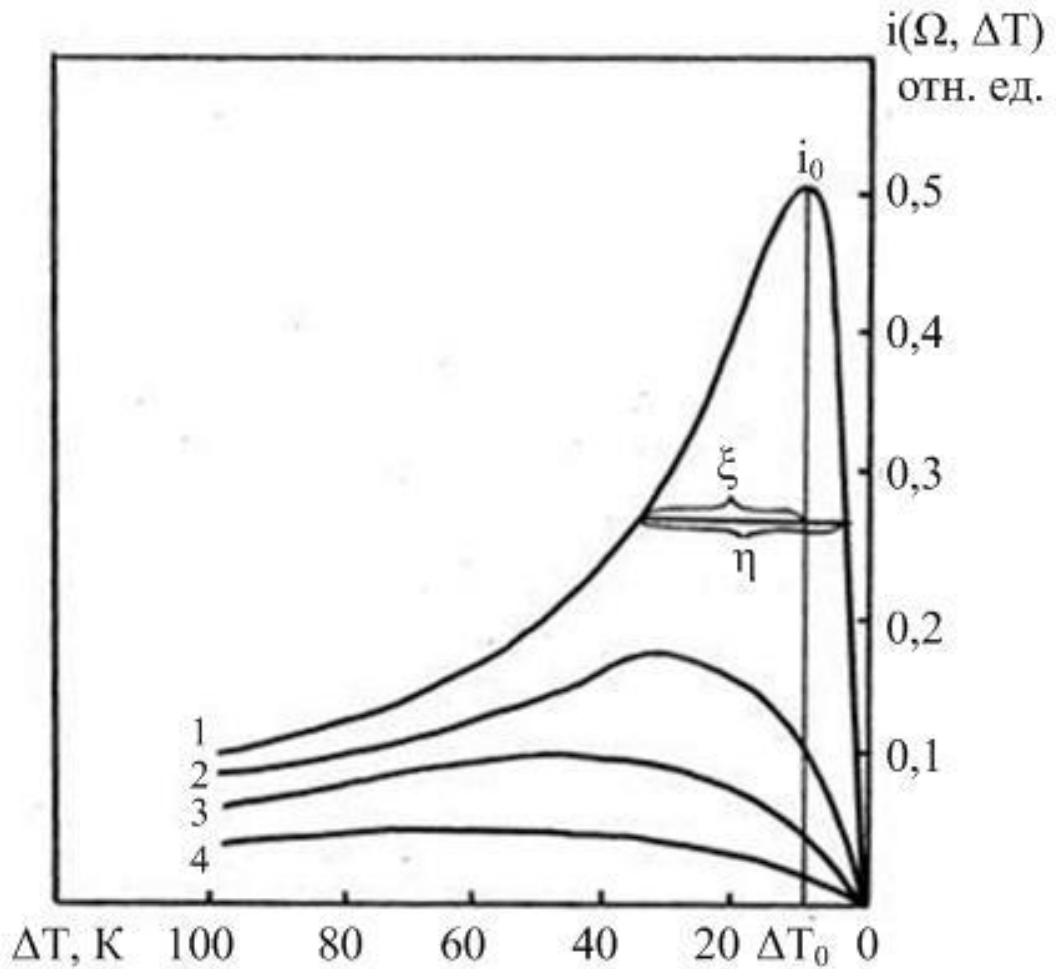


Рис.1.3. Схематический вид изочастотных зависимостей
 для определенных параметров мягкого колебания ($A_0 = 5 \text{ см}^{-2}\text{град}^{-1}$ и $\Gamma = 100 \text{ см}^{-1}$):
 $1 - \Omega = 1 \text{ см}^{-1}$; $2 - \Omega = 3 \text{ см}^{-1}$; $3 - \Omega = 5 \text{ см}^{-1}$; $4 - \Omega = 10 \text{ см}^{-1}$.

На рис. 1.4 приведены экспериментальные изочастотные зависимости спектральной интенсивности $J(\Omega, T)$, полученные ранее в работе [24], для концентрации $x = 0,75$ кристаллов ниобата бария стронция ($\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$) – НБС при $X(ZZ)Y$ геометрии рассеяния. Горизонтальные штриховые линии при этом соответствуют уровню фона. Как видно из этого рисунка, вблизи точки сегнетоэлектрического фазового перехода $T_c = 473 \text{ К}$ с уменьшением частоты, положение максимума интенсивности постепенно приближается к температуре перехода, а величина этого максимума возрастает. Для кривых, соответ-

ствующих $\Omega = 5, 10$ и 15 см^{-1} , отчетливо заметен резкий спад интенсивности в точке сегнетоэлектрического перехода. Выше температуры этого перехода изочастотный сигнал медленно уменьшается, выходя на насыщение.

Кроме того, анализ изочастотных зависимостей КР для НБС, выполненный в [24], показал качественное согласие эксперимента с теорией для зависимостей величин i_0 и x_0 от частоты Ω . При этом теоретические величины определялись по выражениям (1.19-1.21), задающим координаты максимума для фазовых переходов второго рода, далеких от трикритической точки. Сравнительно небольшое (3–5 раз) увеличение спектральной интенсивности для частот $\Omega \geq 10 \text{ см}^{-1}$ наблюдалось с помощью изочастотной методики и для ряда других кристаллов [20,21,23,24]. При этом, однако, оставалось неясным, в какой мере такое возрастание будет происходить при дальнейшем понижении частоты Ω .

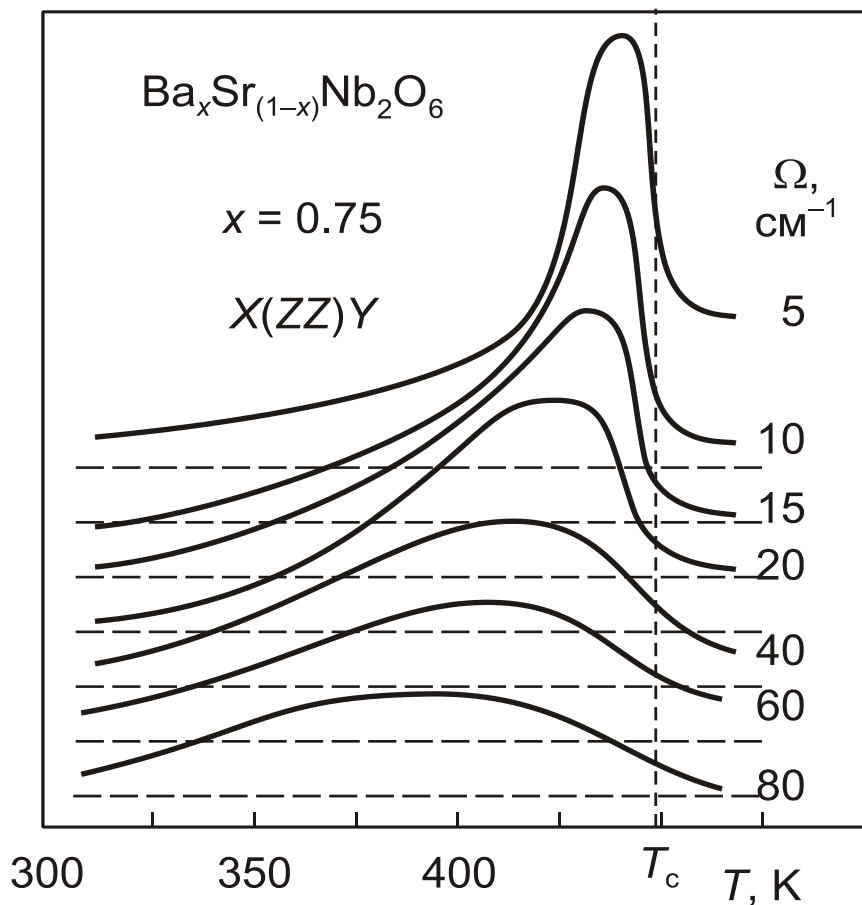


Рис. 1.4. Изочастотные температурные зависимости $J(\Omega, T)$ для НБС ($x = 0,75$) при $x(zz)y$ геометрии рассеяния [24]. Цифры у кривых – частоты в см^{-1} .

1.3. Спектр КР в низкочастотной области и его изменение при фазовых переходах в кристаллах

Одна из наиболее ярких особенностей спектра рассеяния, как нейтронов, так и света, – это появление упругого или квазиупругого пика интенсивности рассеяния вблизи несмещенной частоты. Первые наблюдения этой особенности методом рассеяния нейтронов в титанате стронция [25] предопределили в значительной степени последующий интерес к так называемой проблеме центрального пика. В 1956 году было обнаружено значительное возрастание интенсивности рассеяния света вблизи точки температуры фазового перехода в кварце [26]. К этим примерам можно отнести также критическое рэлеевское рассеяние в танталате лития [27] и в хлориде аммония [28]. Общей чертой всех этих наблюдений было то, что вблизи точек фазовых переходов интенсивность рассеяния света необычайно сильно возрастала, иногда даже в 10^4 раз. Кроме того, в них не удавалось зарегистрировать сколько-нибудь заметного отличия от нуля ширины расходящейся по интенсивности спектральной линии. Было установлено лишь, что ширина центрального пика не превышает $\sim 1 \text{ см}^{-1}$. Невозможность измерить ширину линии более точно означает, разумеется, и невозможность выяснить, связано это рассеяние со статическими или динамическими оптическими неоднородностями.

В связи с этим рассмотрим наряду с флуктуациями параметра порядка x флуктуации других обобщенных координат. Спектральная плотность света, рассеянного на этих флуктуациях, выражается не только через корреляционную функцию $\langle |x(\Omega)|^2 \rangle$, но и через корреляционные функции других переменных, а также от смешанных корреляционных функций. Такое взаимодействие между флуктуациями x и других переменных приводит к появлению частотной дисперсии коэффициентов в уравнении (1.14). Простейшей теорией, учитывающей такую частотную дисперсию, является теория Мандельштама – Леонтовича [28], в которой к дисперсии коэффициентов в уравнении движения интересую-

щей нас динамической переменной x приводит ее связь с другой релаксирующей переменной $\mathfrak{x}$. Запишем уравнения движения для обеих переменных:

$$\mu_x \ddot{x} + \gamma_x \dot{x} + F_{xx}^{\mathfrak{x}} x + F_{\mathfrak{x}x} \mathfrak{x} = h(t) \quad (1.22)$$

$$\gamma_{\mathfrak{x}} \dot{\mathfrak{x}} + F_{x\mathfrak{x}}^{\mathfrak{x}} x + F_{\mathfrak{x}\mathfrak{x}}^x \mathfrak{x} = g(t) \quad (1.23)$$

где верхний индекс означает, что производные берутся при фиксированном значении соответствующей переменной.

Теперь, следуя [8], находим спектральную плотность флуктуаций для случай нескольких флуктуирующих переменных $\mathfrak{x}_i$:

$$\langle \mathfrak{x}_i(\Omega) \mathfrak{x}_j(\Omega) \rangle = \frac{k_B T}{\pi \Omega} \text{Im} \chi_{ij}(\Omega), \quad (1.24)$$

где $\chi_{ij}(\Omega)$ – соответствующие обобщенные восприимчивости, определяемые как коэффициенты в соотношениях

$$\mathfrak{x}_i(\Omega) = \chi_{ij}(\Omega) g_j(\Omega). \quad (1.25)$$

В формулах (1.22) и (1.23) очевидно $g_1 = h$ и $g_2 = g$. С учетом этого для вычисления $\chi_{xx}(\Omega)$ в правые части уравнений (1.22) и (1.23) нужно подставить $g(t) = 0$, $h(t) = h(\Omega) \exp(-i\Omega t)$ и выразить с помощью этих уравнений $x(\Omega)$ через $h(\Omega)$. Тогда получим:

$$\chi_{xx}^{-1}(\Omega) = -\mu_x \Omega^2 + \gamma_x(\Omega) \Omega + F_{xx}(\Omega), \quad (1.26)$$

где

$$\begin{aligned} \gamma_x(\Omega) &= \gamma_x + \frac{\mu \delta^2 \tilde{\Omega}_{R\mathfrak{x}}}{\tilde{\Omega}_{R\mathfrak{x}}^2 + \Omega^2}, \\ F_{xx}(\Omega) &= F_{xx}^{\mathfrak{x}} - \frac{\mu \delta^2 \tilde{\Omega}_{R\mathfrak{x}}}{\tilde{\Omega}_{R\mathfrak{x}}^2 + \Omega^2} = F_{xx}^g - \frac{\mu \delta^2 \Omega^2}{\tilde{\Omega}_{R\mathfrak{x}}^2 + \Omega^2}, \\ \mu \delta^2 &= F_{xx}^{\mathfrak{x}} - F_{xx}^g = F_{\eta\mathfrak{x}}^g F_{\mathfrak{x}\mathfrak{x}}^{-1}. \end{aligned} \quad (1.27)$$

Здесь F_{xx} имеет смысл отвечающей параметру порядка обратной статической обобщенной восприимчивости, или обобщенного модуля упругости, $\mu\delta^2$ – разность соответствующих «высокочастотного» и статического модулей, $\tilde{\Omega}_{R\alpha}$ – частота релаксации параметра α при фиксированном значении параметра порядка (если в уравнении не учитывается связь параметра порядка с α , то сверху ставится знак $\sim$).

Проанализируем теперь типичную картину температурной эволюции спектра рассеянного света, показанную на рис. 1.5[6], для простоты считая, что от температуры зависит только величина F_{xx}^{α} . При этом спектральная интенсивность определяется только величиной $\langle |x(\Omega)|^2 \rangle$, которую можно найти по формуле (1.24). Как видно из рис. 1.5 положение и интенсивность боковых компонент, присутствующих в спектре рассеянного света, определяется высокочастотным модулем F_{xx}^{α} .

На основе простого анализа [29] можно показать, что относительная интенсивность центрального максимума составляет:

$$J(\Omega)/J_0 = \delta^2 / \tilde{\Omega}_{0x} = (F_{xx}^{\alpha} - F_{xx}^g) / F_{xx}^{\alpha}. \quad (1.28)$$

Центральный максимум появляется благодаря релаксационному характеру флуктуаций переменной α , связанных с флуктуациями параметра порядка x (см. рис. 1.5).

Так как в рассматриваемом случае флуктуации этой переменной медленнее флуктуаций параметра порядка, поэтому его изменения успевают «подстраиваться» под изменения α . В связи с этим, ширина центрального максимума определяется частотой $\Omega_{R\alpha} = F_{\alpha\alpha}^h / \gamma_{\alpha}$, которая пропорциональна статическому обобщенному модулю упругости $F_{\alpha\alpha}^h$:

$$F_{\alpha\alpha}^h = F_{\alpha\alpha}^x - F_{\alpha x}^2 / F_{xx}^{\alpha}, \quad (1.29)$$

и при $\tau \rightarrow 0$ обращается в нуль.

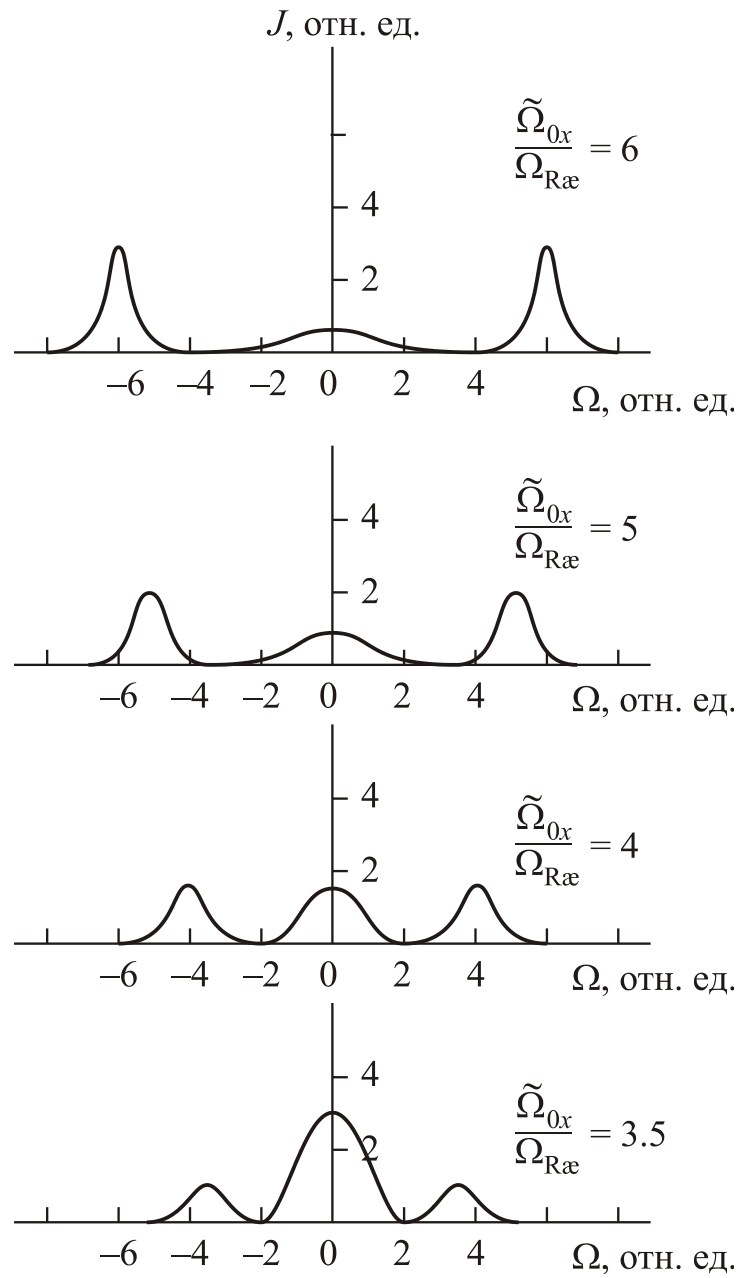


Рис. 1.5 Приведенная интенсивность рассеянного света ($\pi \tilde{\Omega}_{Ræ} J / J_0$) как функция приведенной частоты $\Omega / \tilde{\Omega}_{Ræ}$ в случае линейной связи параметра порядка с релаксирующей переменной $\mathfrak{x}$ для различных частот флуктуаций параметра порядка [6]. Коэффициент связи параметра порядка с релаксационной переменной $\delta / \tilde{\Omega}_{Ræ} = 3$, параметр затухания параметра порядка $\chi = 0$.

Характер температурной эволюции как боковых компонент, так и центрального максимума существенно зависит от того, обращается ли в нуль коэффициент линейной связи $F_{x\alpha}$ между параметром порядка и релаксирующей переменной α в точке фазового перехода T_c . Если в точке перехода этот коэффициент связи остается отличным от нуля, то не равен нулю и модуль F_{xx}^α , определяющий частоты $\tilde{\Omega}_{0x}$ и $\tilde{\Omega}_{Rx}$. Таким образом, эти частоты остаются отличными от нуля и при $T = T_c$. Следовательно, если частота $\tilde{\Omega}_{0R}(\tau = 0) = \delta$ больше $\Omega_{R\alpha}$ и Γ_x , то боковые компоненты в спектре рассеяния не сливаются вплоть до точки фазового перехода. При этом их полуширина

$$\Gamma_x = \tilde{\Gamma}_x + \Omega_{R\alpha} \delta^2 / \Omega_{0x}^2, \quad (1.30)$$

возрастает при $\tau \rightarrow 0$ возрастает по мере уменьшения Ω_{0x}^2 .

Величина интенсивности в центральном максимуме, как видно из (1.28), при $\tau \rightarrow 0$ возрастает до единицы. Ширина же этого максимума при этом стремится к нулю, поскольку, как следует из (1.29), при $\tau \rightarrow 0$ модуль $F_{\alpha\alpha}^h \rightarrow 0$.

Картина, показанная на рис. 1.5, наблюдалась в ряде экспериментальных работ по рассеянию света при фазовых переходах: при этом основное внимание исследователей привлекает то обстоятельство, что причина медленной релаксации в различных системах в большинстве случаев оказывается не очевидной. Выяснение механизмов этой медленной релаксации, т. е. установление физической природы релаксирующей переменной α , и составляет существо так называемой проблемы центрального пика.

В большинстве экспериментально исследованных кристаллов представляется пока затруднительным однозначно указать физическую причину медленной релаксации, приводящей к появлению в спектре рассеянного света температурном зависящего центрального пика. Кроме того, во многих случа-

ях ширина центрального пика оказывается сравнимой или меньшей разрешения используемого спектрального прибора, поэтому остается неясным вопрос о возможном влиянии статических неоднородностей на экспериментально наблюдаемую картину, которое также может сильно возрасть вблизи точек фазовых переходов.

Проанализируем вид спектра флуктуаций параметра порядка в области низких частот ($\Omega \leq \tilde{\Gamma}_{\text{æ}}$). Будем по-прежнему считать затухание колебаний æ малым ($\tilde{\Gamma}_{\text{æ}} < \tilde{\Omega}_{0\text{æ}}$). При этом формулы (1.27) принимают вид:

$$\begin{aligned} F_{xx}(\Omega) &= F_{xx}^g + \frac{\mu\delta^2\Omega^2}{2(\Gamma_{\text{æ}}^2 + \Omega^2)}, \\ \gamma(\Omega) &= \gamma + \frac{\mu\delta^2\tilde{\Gamma}_{\text{æ}}}{2(\Gamma_{\text{æ}}^2 + \Omega^2)}, \\ F_{xx}^g &= F_{xx}^{\text{æ}} - \mu\delta^2. \end{aligned} \quad (1.31)$$

При сравнении выражений (1.27) с (1.31) видно, что они выражений почти идентичны и отличается лишь наличием дополнительного множителя 1/2 в (1.31). При этом роль соответствующей частоты релаксации играет величина $\tilde{\Gamma}_{\text{æ}}$, характеризующая ширину центрального максимума в спектре рассеянного света на флуктуациях æ, а величине $\mu\delta^2$ можно приписать смысл линейной связи между мягкой и релаксирующей модами.

Таким образом, мы видим, что в случае слабо затухающих фононных мод взаимодействие $x\text{æ}^2$ приводит к линейной связи спектров первого и второго порядков как в области высоких, так и низких частот. Отметим также, что если величина δ^2 не обращается в нуль в точке перехода, то последняя формула из выражений (1.31) (при $F_{xx}^g = 0$) определяет сдвиг температуры фазового перехода.

Теперь рассмотрим некоторые конкретные примеры проявления этих эффектов в эксперименте. Взаимодействие типа $x\text{æ}^2$ использовалось для объ-

яснения происхождения дополнительных температурно-зависимых спектральных линий ниже точки структурного фазового перехода ($\alpha \rightarrow \beta$) в кварце [30–32]. На рис. 1.6 приведена наблюдавшаяся в кристаллах кварца температурная зависимость частот взаимодействующих однофононной «мягкой» моды и разностной двухфононной «жесткой» моды [31]. Как видно из этого рисунка, в спектре наблюдается резонанс Ферми, т. е. совпадение частоты одного колебания с удвоенной частотой другого. Аналогичная картина была обнаружена также в кристаллах AlPO_4 [33,34]. При этом в соответствии с теоретическими представлениями [6,7] частота однофононной «мягкой» моды плавно уменьшается и, таким образом, может попасть в область континуума двухфононных акустических возбуждений. По-видимому, именно такая ситуация реализуется вблизи точки сегнетоэлектрического фазового перехода в кристаллах танталата и ниобата лития [35–37].

На основании этих экспериментальных данных, согласно [38], можно сказать, что связанное состояние фононов с границы зоны Бриллюэна неизбежно должно возникать в окрестности структурного $\alpha \rightarrow \beta$ перехода в кварце. Действительно, взаимодействие упомянутых акустических фононов с «мягкими» оптическими колебаниями означает эффективное притяжение между акустическими фононами, которое должно усиливаться по мере размягчения оптического колебания и приводить в результате к образованию связанного состояния. Если вывод работы [38] действительно справедлив, то в спектре рассеяния света первого порядка на флуктуациях параметра порядка вблизи температуры структурного фазового перехода следует ожидать возникновения нового спектрального максимума. Однако такого не наблюдалось. Возможно, это связано с тем, что в [38] не была учтена возможная зависимость соответствующего коэффициента связи от волновых векторов и он предполагался отличным от нуля при $T = T_c$.

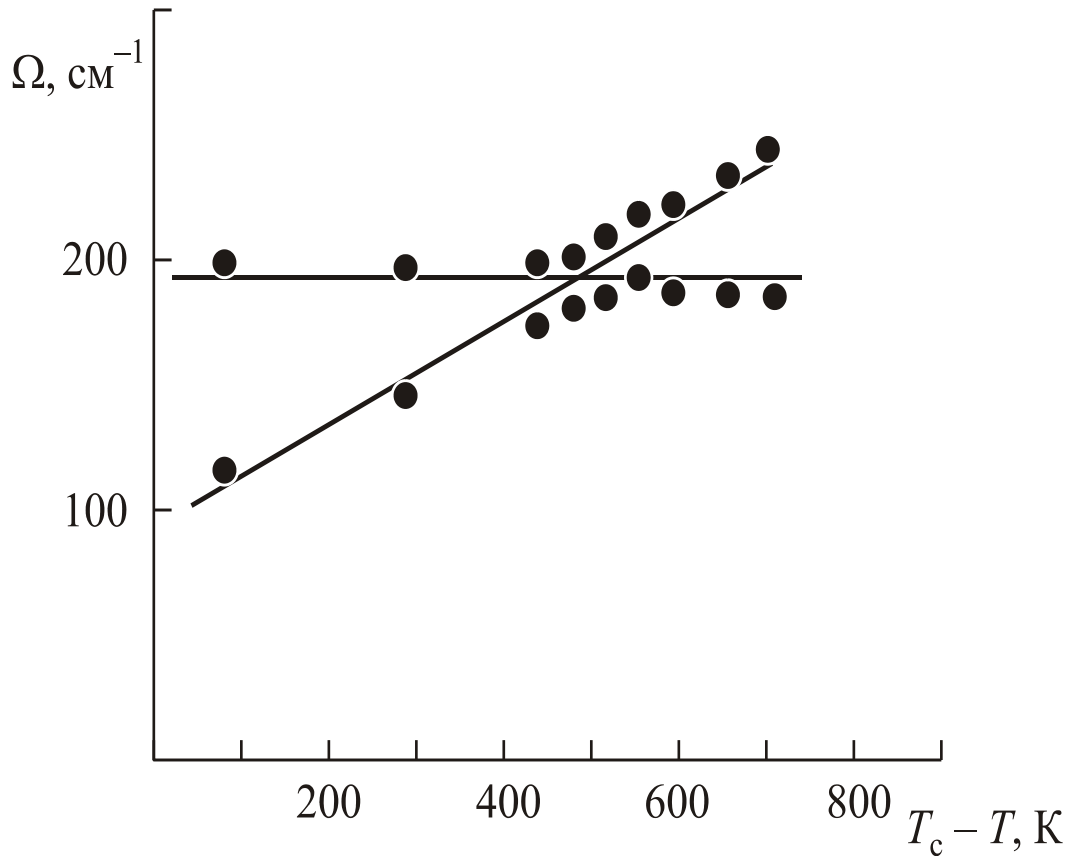


Рис. 1.6 Температурная зависимость частот взаимодействующих одно- и двухфононовых мод в α -кварце [31].

Наиболее конкретными примерами низкочастотных флуктуаций, имеющих релаксационную динамику, являются флуктуации плотности $\chi \rho^2$, энтропии χS^2 или внутренней энергии χU^2 . Взаимодействия типа χS^2 и $\chi \rho^2$ разрешены симметрией лишь в искаженной низкосимметричной фазе, в пренебрежении зависимостью константы взаимодействия от волнового вектора. При этом появление центрального пика возможно, если максимальная частота релаксации теплопроводности $\Omega_{\text{RS}}(k_{\text{max}}) = k_{\text{max}}^2 / C_{\chi}$ меньше частоты мягкой моды. При этом возможны нелинейные взаимодействия мягкой моды $\chi(q = 0)$ либо с колебаниями той же самой ветви, отвечающими волновым векторам $q \neq 0$, либо с термодиффузионными модами.

Если флуктуации обоих параметров χ и ε носят чисто колебательный характер, то спектр флуктуаций $\chi \varepsilon$ при отсутствии дисперсии колебаний может

содержать четыре боковых максимума на частотах $\pm(\tilde{\Omega}_{0x} \pm \tilde{\Omega}_{0\text{æ}})$. При этом, если разность частот $|\tilde{\Omega}_{0x} - \tilde{\Omega}_{0\text{æ}}|$ меньше суммы ширин соответствующих однофононных колебаний, то две внутренние компоненты сливаются в одну несмещенную компоненту. В случае, когда частота $\tilde{\Omega}_{0x} \approx \tilde{\Omega}_{0\text{æ}}$, благодаря связи $x^2\text{æ}$ в спектре флуктуаций может появиться центральный максимум. В этом случае, хотя флуктуации æ носят релаксационный характер, в спектре флуктуаций параметра порядка центральный максимум вообще отсутствует.

Наиболее интересным и подробно изученным эффектом взаимодействия типа $x^2\text{æ}$ является влияние этого взаимодействия на динамику флуктуаций не критического параметра æ в случае, когда его флуктуации низкочастотны. Примером этого являются флуктуационные аномалии дисперсии и поглощения звука вблизи точек фазовых переходов второго рода [39,40]. Результаты данных работ легко распространить и на случай связи типа $x^2\text{æ}$ с оптической фононной модой. При этом, если частота колебаний æ не слишком велика по сравнению с частотой мягкой моды, то связанные с ними максимумы в спектре рассеяния при подходе к точке перехода, смещаясь в сторону низких частот, могут заметно уширяться. Дополнительный существенный вклад в такое взаимодействие, и, как следствие, в смещение и уширение линий может быть связан с наличием в кристаллах дефектов.

К настоящему времени выполнено большое число экспериментов по КР и неупругому рассеянию нейтронов при фазовых переходах в кристаллах, в целом подтверждающих картину спектра, изображенную на рис.1.3. Одним из наиболее убедительных примеров такого рода являются спектры КР кристаллов SbSJ, испытывающих сегнетоэлектрический переход первого рода при температуре $T_c = 298$ К. На рис.1.7 представлены спектры КР SbSJ, полученные в работе [41] при температурах, близких к точке фазового превращения. Как видно из этого рисунка, по мере приближения к T_c происходит смещение комбинационного спутника, соответствующего мягкой моде в несимметрич-

ной фазе, к возбуждающей линии. Подобные температурные аномалии наблюдаются также в спектрах КР сегнетоэлектрика SbSbBr - изоморфного SbSJ [42]. На рис.1.8 представлено поведение линии спектра КР, соответствующей рассеянию на мягкой моде, для ферроэластических кристаллов Hg_2Br_2 ($T_c = 143$ К) [43]; на рис.1.9 приведена температурная зависимость частоты мягкой моды в спектрах кристаллов Hg_2Cl_2 , испытывающих ферроэластический фазовый переход при $T_c = 185$ К [43]. Как видно из этих рисунков, для обсуждаемых кристаллов в спектрах КР также обнаруживается мягкая мода.

При этом в [43] было установлено, что температурная зависимость мягкого колебания для Hg_2Br_2 и Hg_2Cl_2 аппроксимируется функцией $\Omega \approx x^{1/3}$. Такое поведение частоты мягкой моды для указанных выше кристаллов галогенидов ртути, а также для SbSJ и SbSbBr авторы работы [7,15] объясняют близостью фазовых переходов этих кристаллических структур к трикритической точке.

Спектральная картина, соответствующая релаксационному характеру динамики параметра порядка, наблюдалась вблизи точки фазового перехода кристаллов ниобата лития [35,44-46]. На рис. 1.10 приведены спектры КР LiNbO_3 , полученные в работе [46], при различных температурах в интервале частот от 0 до 350 см^{-1} . При этом линии КР, обусловленные фундаментальными колебаниями кристаллической решетки, обозначены сплошными стрелками; дополнительные (нефундаментальные) линии той же симметрии – штриховыми. Как видно из этого рисунка при нагревании кристалла от 873 К до 1130 К наблюдается размягчение дополнительного колебания с частотой 170 см^{-1} при 873 К. При 1130 К, то есть за 320 К от точки перехода ($T_c = 1450$ К), низкочастотный спектр ($0-150 \text{ см}^{-1}$) приобретает континуальный характер и определить эволюцию мягкого колебания при более высоких температурах по спектрам КР становится затруднительно. При дальнейшем нагревании кристалла наблюдается резкое возрастание интенсивности низкочастотного крыла и уменьшение его ширины.

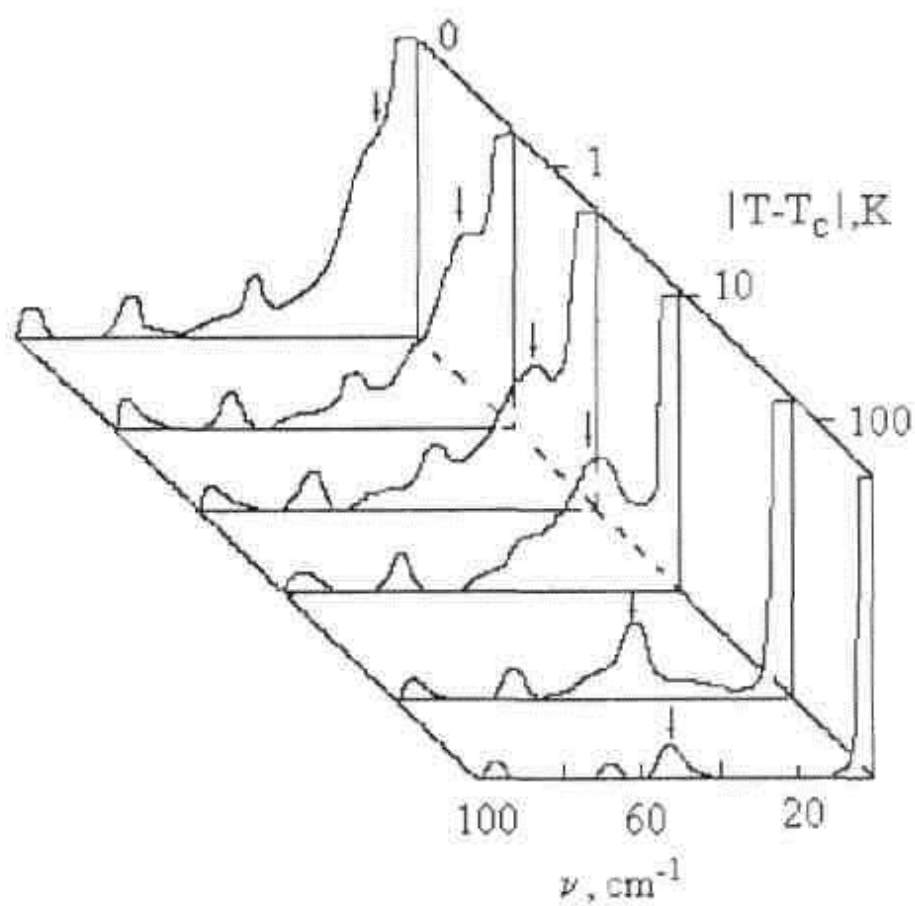


Рис.1.7. Спектры КРС кристаллов SbSJ при различных температурах в сегнетоэлектрической фазе [41].

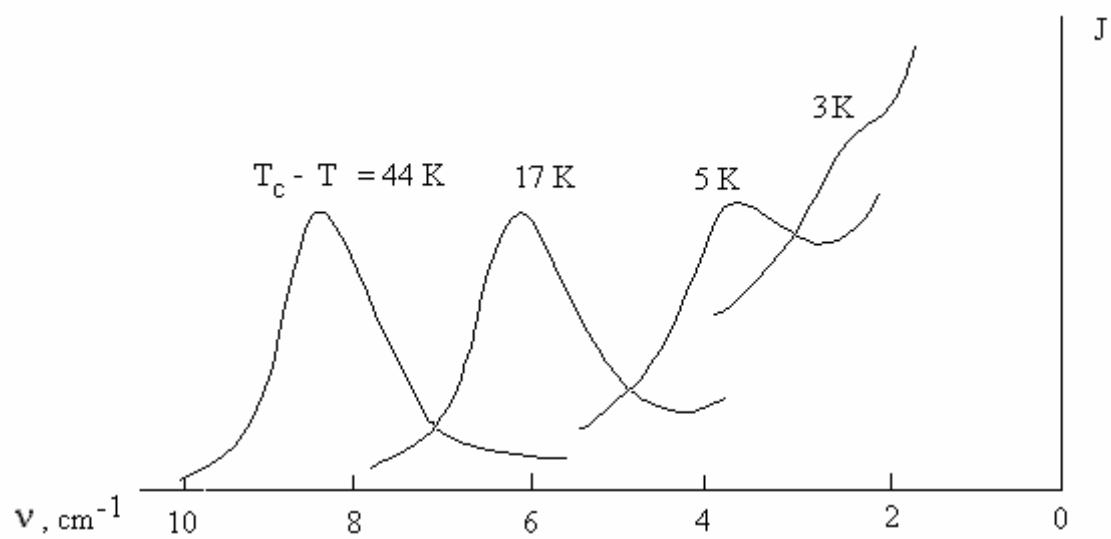


Рис.1.8. КР на мягкой моде для кристаллов Hg_2Br_2 [43].

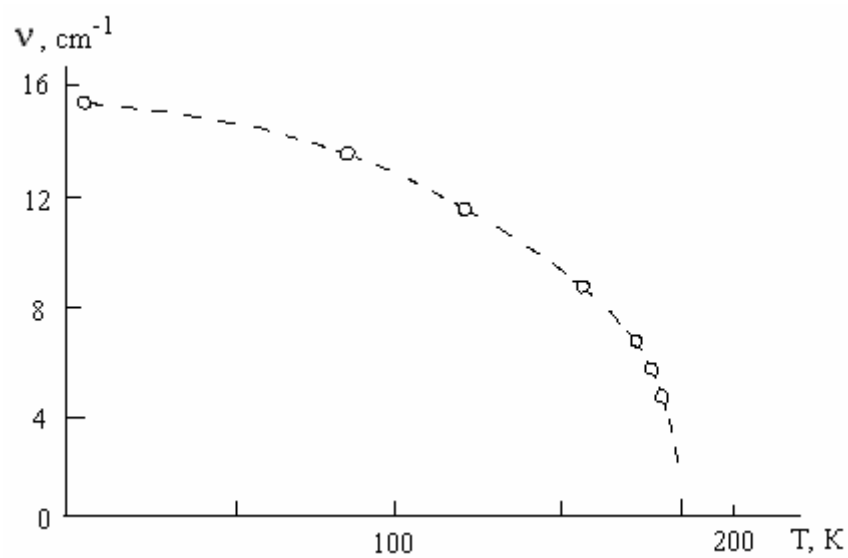


Рис.1.9. Зависимость частоты мягкой моды от температуры в кристаллах Hg_2Cl_2 [43].

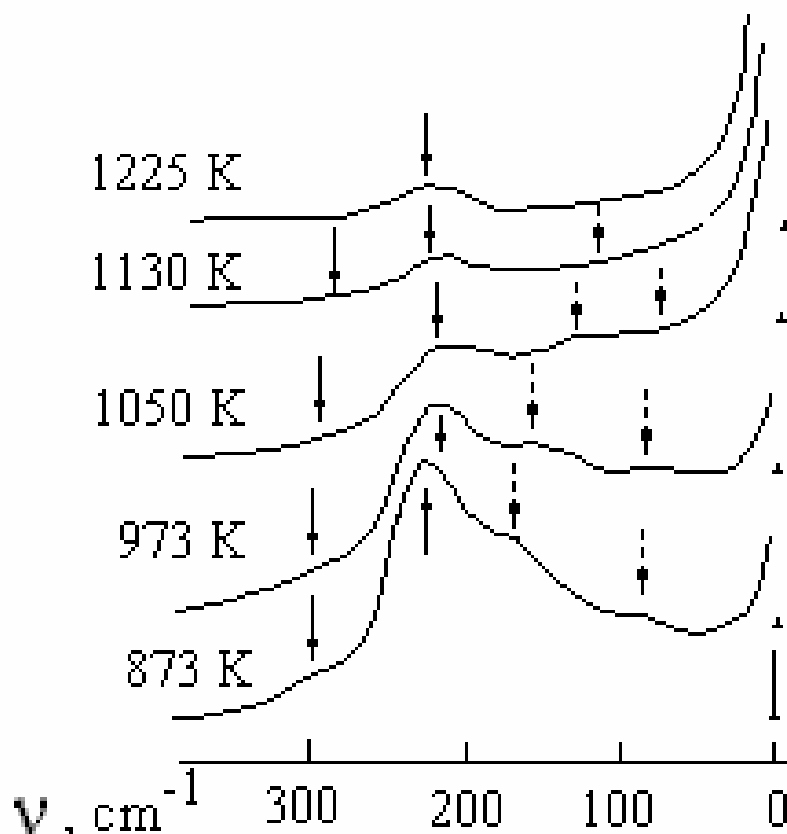


Рис.1.10 Спектры КР ниобата лития при различных температурах, записанные в области частот 0–350 cm^{-1} [46].

1.4. Тензор поляризуемости и геометрические схемы

Интенсивность КРС кристаллами зависит от поляризации падающего и рассеянного излучения относительно главной оси кристалла. Анизотропия КРС может быть использована для установления симметрии колебаний решетки, ответственных за рассеяние. Колебание данной симметрии обуславливает появление производной тензора поляризуемости, которая связывает компоненты поляризации $\mathbf{P}$ с компонентами напряженности возбуждающего поля. Тензоры КРС можно получить обычными методами теоретико-группового анализа, которые подробно представлены в работах [47–49].

Все компоненты производной поляризуемости можно получить при наблюдении КРС от кристалла, ориентированного в разных направлениях. Поляризация $\mathbf{P}$ связана с электрическим полем возбуждающего излучения соотношением:

$$P_i = \sum_{j=x,y,z} \alpha_{ij} E_j \quad (2.1)$$

Тензор КР α_{ij} – симметричный (вдали от полос поглощения) тензор второго ранга.

Интенсивность рассеяния пропорциональна $|\alpha_{ij}|^2$, следовательно, нельзя непосредственно определить знаки компонент тензора. Для описания геометрии рассеяния Порто [50] были введены следующие обозначения: $X1(X2\ X3)X4$, где $X1$ – направление возбуждающего излучения (направление вектора $\mathbf{k}_i$), $X2$ – его поляризация (вектор $\mathbf{E}_i$), $X3$ – поляризация рассеянного излучения (вектор $\mathbf{E}_s$), $X4$ – направление рассеянного излучения (вектор $\mathbf{k}_s$). Стоящие в скобках направления осей соответствуют компоненте тензора КРС, ответственной за процесс рассеяния при данной геометрии эксперимента.

Для исследования спектральных зависимостей КР необходимо иметь возможность проводить эксперименты при различных углах рассеяния и при использовании различного рода поляризационных приспособлений. В частности, нами была использована так называемая «90 градусная» схема, в которой направления возбуждающего луча и оптической оси спектрального прибора взаимно перпендикулярны. Возможная геометрия и компоненты производной тензора поляризуемости для рассеяния под углом 90° показаны на рис. 1.11 и 1.12 [49].

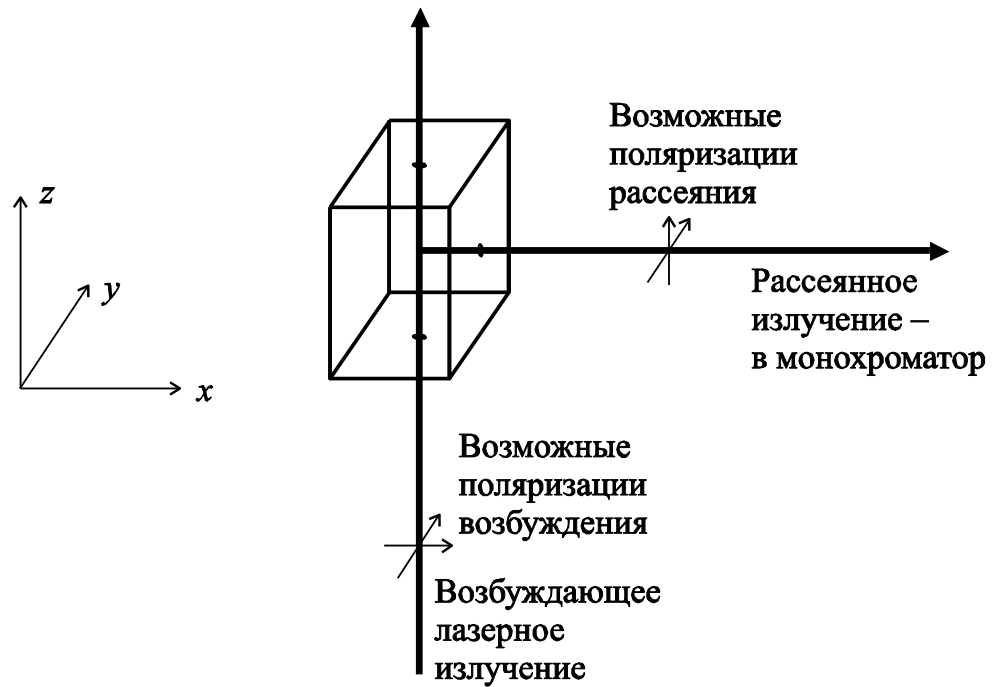


Рис. 1.11. Комбинационное рассеяние света в кристалле под углом 90° [49].

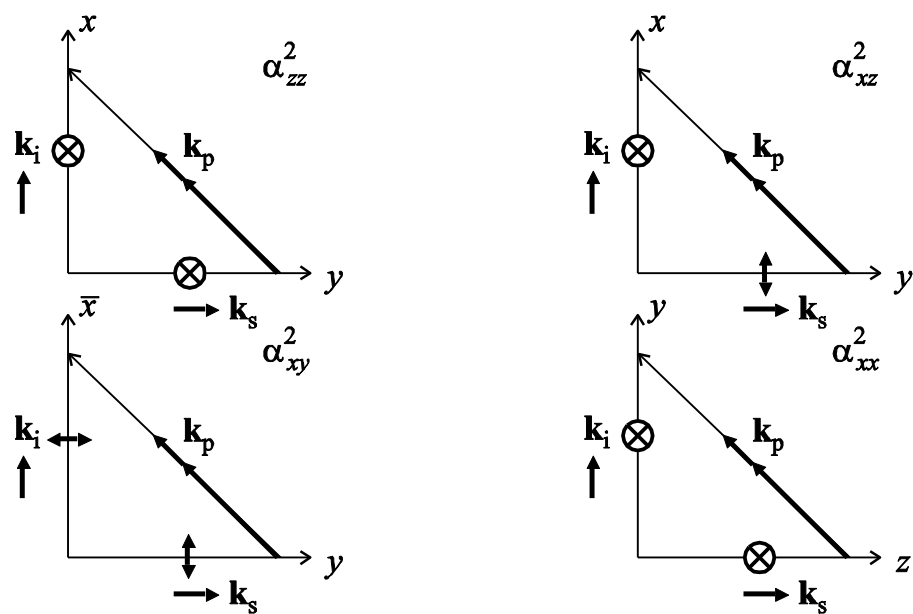


Рис1.12. Направление распространения и поляризации падающих и рассеянных фотонов, а также направление распространения и поляризация фононов;
 α_{ij}^2 – измеряемая величина, квадрат компоненты тензора КРС.

ВЫВОДЫ ГЛАВЫ 1

Спектроскопия комбинационного рассеяния света уже в течение десятилетий играет важную роль при исследовании структуры и физических свойств нелинейных кристаллов. Появление в начале шестидесятых годов лазеров совершенно изменило ситуацию и, в частности, позволило использовать значительно более чувствительную приемную аппаратуру.

Применение лазеров в качестве источников возбуждения и изучением колебательных спектров КР позволяет получать количественную информацию об особенностях динамики кристаллических решеток для областей кристалла объемом около 10^{-8} см^3 .

С другой стороны, в физике твердого тела одно из центральных мест занимает исследование поведения физических свойств и динамики решетки кристаллов в области структурных фазовых переходов. При фазовых переходах (первого и второго родов) в твердых телах, как правило, происходит изменение симметрии, при этом наблюдаются аномалии физических характеристик.

Однако вблизи температуры фазового перехода мягкая мода, как правило, является сильнозатухающей и измерение ее параметров с помощью обычной методики КР затруднительно. При этом в спектре отсутствует максимум интенсивности, соответствующий мягкой моде, т.е. имеется лишь широкое «крыло» в стоксовой и антистоксовой областях спектра. Именно такая ситуация имеет место для диэлектрических кристаллов кварца, танталата и ниобата лития, ниобата бария натрия и т. д., претерпевающих структурный фазовый переход при высокой температуре.

Согласно известной динамической теории сегнетоэлектричества аномальное возрастание диэлектрической проницаемости вблизи температуры фазового перехода в нелинейных кристаллах обычно связывается с низкочастотными колебаниями кристаллической решетки. Для сопоставления теории с экспериментом необходимы данные о частотах и других характеристики

таких колебаний. Особенного внимания, заслуживает проблема низкочастотной области спектров ряда кристаллов. К числу фундаментальных проблем относится, безусловно, обнаружение и исследование области подобия при структурных фазовых переходах.

Для расширения знаний в области динамики фазовых переходов в системах с дефектами, необходимы тщательные спектроскопические исследования кристаллов с контролируемым содержанием примесей. Необходимо более прямое и убедительное доказательство возможности применения концепции кластеров-предшественников и кластерной динамики к трехмерным системам. Для экспериментального подтверждения предсказаний о поведении солитонов, потребуется тщательное изучение структурных фазовых переходов в низкочастотной области спектров сегнетоэлектриков.

В связи с этим в настоящей работе приводятся результаты исследования низкочастотных параметров новых семейств кристаллов $R_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ ($R = \text{Nb}, \text{Pr}, \text{Er}, \text{Gd}$) с применением методики, основанной на анализе температурных зависимостей спектральной интенсивности неупругого рассеяния света при фиксированных частотах спектрометра – так называемых изочастотных зависимостей КР.

Глава 2.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Общая схема эксперимента для получения спектров КР

Блок-схема установки для исследования спектров КР в кристаллах с указанием основных элементов приведена на рис. 2.1. Луч лазера 1 от сферического зеркала 4 отражался и падал на исследуемый образец 10, который находился на двойном фокусном расстоянии от конденсора 9. Исследуемый кристалл просвечивался вдоль оптической оси спектрального прибора 13. При необходимости изменения температуры исследуемого кристалла он помещался внутрь криостата или нагревательного устройства, имеющего оптические окна для входа лазерного и выхода рассеянного излучений. Рассеянный свет, наблюдавшийся под прямым углом, собирался линзой 11, которая проектировала изображение кристалла на щель спектрального прибора 13. Рассеянный свет, в случае необходимости, ослаблялся абсорбционными светофильтрами. После поворотного зеркала 4 часть возбуждающего света отражалась стеклянной пластинкой и направлялась на фотодиод 5 для осуществления непрерывного контроля средней мощности лазерного излучения измерителем мощности 6. Возбуждающая линия $5145 \text{ \AA}$ выделялась при помощи фильтра 7 из оптического стекла ЖС-18. Возбуждающий луч модулировался с частотой 375 Гц дисковым модулятором 3. Сферическое зеркало 4 имело диэлектрическое покрытие с коэффициентом отражения 99% для линии $\lambda = 5145 \text{ \AA}$. При поляризационных измерениях на пути падающего луча и перед входной щелью спектрального прибора устанавливались поляризаторы 8 и 12.

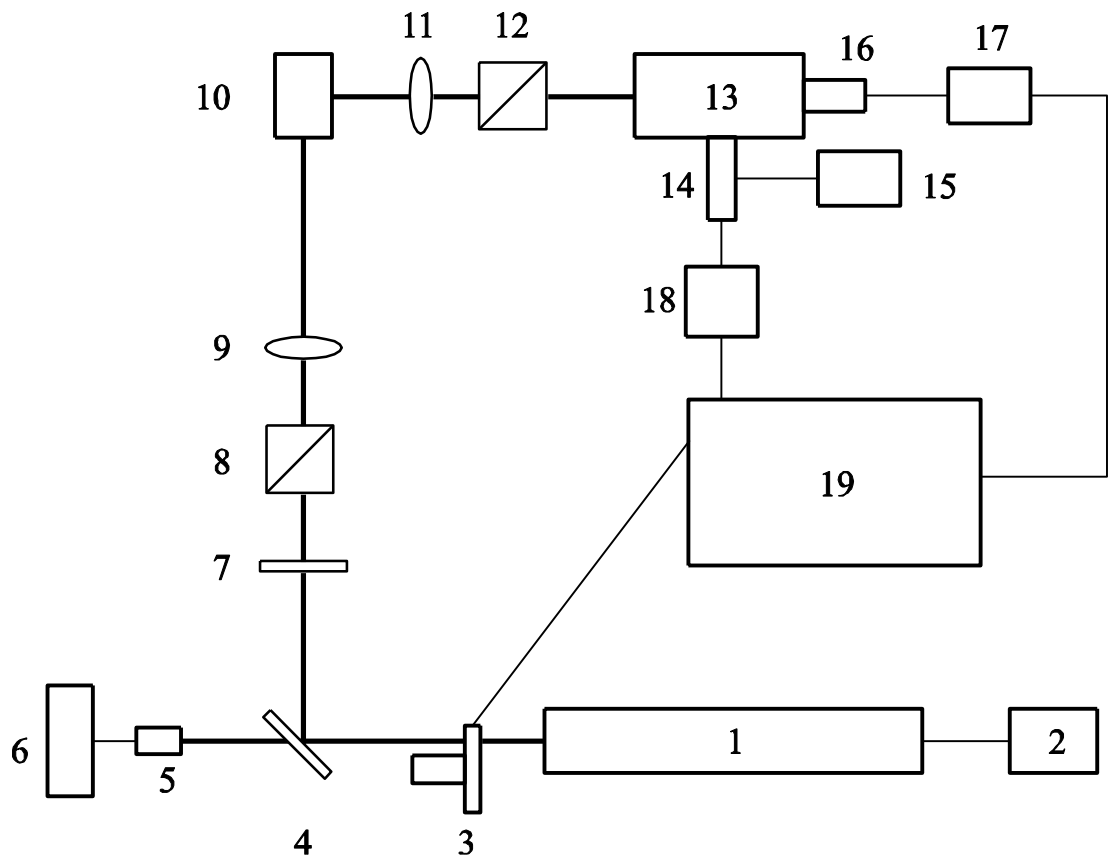


Рис. 2.1. Блок-схема установки для регистрации спектров КРС в кристаллах:
 1 – лазер (аргоновый, гелий-неоновый), 2 – источник питания лазера, 3 – модулятор и датчик опорного сигнала, 4 – поворотное зеркало, 5 – фотодиод, 6 – измеритель мощности, 7 – светофильтр, 8 и 12 – поляризаторы, 9 и 11 – фокусирующие линзы, 10 – образец, 13 – спектрометр, 14 – фотоумножитель с охлаждающим устройством, 15 – источник питания фотоумножителя, 16 – шаговый двигатель развертки, 17 – модуль управления шаговым двигателем, 18 – узкополосный усилитель, 19 – система регистрации спектра.

В наших исследованиях источники возбуждающего излучения должны отвечать следующим требованиям: во-первых, средняя мощность источника излучения составляет от 0,5 до 1,0 Вт; устойчивый режим работы лазера должен обеспечиваться в течение длительного времени, необходимого для монохроматичности (ширина линии возбуждающего излучения должен быть меньше ширины исследуемых линий КР). Следующим условием является также возможность работы в сине-зеленой области спектра, т. к. максимум чувствительности большинства фотоумножителей, фотоматериалов и спектральных приборов находится именно в этой области. В связи с этим, нами были использованы серийно выпускаемые лазеры, пригодные для целей спектроскопии КР, характеристики которых приведены их в табл. 2.1.

Таблица 2.1. Характеристики лазеров, используемых для исследования спектров КР

Тип лазера	Длина волны генерации		Средняя мощность генерации в непрерывном режиме (Вт)
	λ (нм)	E (эВ)	
Аргоновый (газовый)	457,95	2,70	0,50
	476,48	2,60	1,50
	487,98	2,53	5,00
	499,50	2,49	1,50
	501,71	2,47	0,70
	514,53	2,40	6,00
Гелий-неоновый (газовый)	632,81	1,95	0,05

В качестве приемника излучения 14 был использован ФЭУ-79. Этот фотоумножитель имеет сурьмяно-калиево-натриево-цезиевый фотокатод и предназначен для измерения слабых световых потоков; область его спектральной чувствительности 300÷800 нм, область максимальной спектральной чувствительности – 400÷440 нм [51]. Благодаря высокой чувствительности и малой величине темнового тока [52,53] этот фотоумножитель нашел широкое применение в спектроскопии КР при возбуждении спектров аргоновым и гелий-неоновым лазерами. Наиболее важным являются параметры ФЭУ, определяющие минимальные величины световых потоков, которые могут быть измерены с их помощью. Нижний предел измеряемых световых потоков определяется темновым током и шумами ФЭУ. Основным источником темнового тока является термоэлектронная эмиссия с фотокатода. Уменьшение темнового тока возможно путем охлаждения фотоумножителя. Для этого используется специальное охлаждающее устройство, конструкция и принцип работы которого подробно описаны в работе [54]. Фотоумножитель охлаждается парами жидкого азота. На рис. 2.2 приведена температурная зависимость темнового тока фотоумножителя ФЭУ-79; как видно из этого рисунка, при охлаждении фотоумножителя до температур порядка 223 К темновые токи снижаются в 10^2 – 10^3 раз, а чувствительность фотокатода при этом снижается незначительно. В качестве источника питания ФЭУ-79 использовался стабилизированный высоковольтный выпрямитель ВС-22. Этот источник обеспечивает ступенчатую и плавную регулировку выходного напряжения от 600 до 4000 В, калиброванную с точностью $\pm 1,0$ [55]. Сигнал с нагрузочного сопротивления фотоумножителя 14 величиной 10^8 Ом поступал на катодный повторитель, собранный на транзисторе КП 302 В, затем на узкополосный усилитель переменного тока У2-6 и на синхронный детектор СД-1, на второй вход которого подавался опорный сигнал с модулятора 3. (см. рис. 2.1.)

В качестве спектрального прибора нами использовался двойной монохроматор спектрометра ДФС-24 на двух дифракционных решетках. Жестко

соединенные решетки вращаются вокруг общей оси, что обеспечивает автоматическое согласование углов поворота. Спектрометр ДФС-24 имеет следующие основные характеристики [56]: рабочая область спектра $400 \div 850$ нм, относительное отверстие монохроматора 1:5,3; разрешающая способность $0,5 \text{ см}^{-1}$, размер дифракционных решеток $150 \times 140 \text{ мм}^2$, число штрихов – 1200 штр./мм, скорости сканирования $0,012 \div 1,1 \text{ нм/мин.}$ (5 ступеней), обратная линейная дисперсия двойного монохроматора $0,45 \text{ нм/мм}$, высота щелей 10 мм, рабочий порядок – 1-й. Прибор снабжен цифровым счетчиком длин волн и барабаном со шкалой в волновых числах.

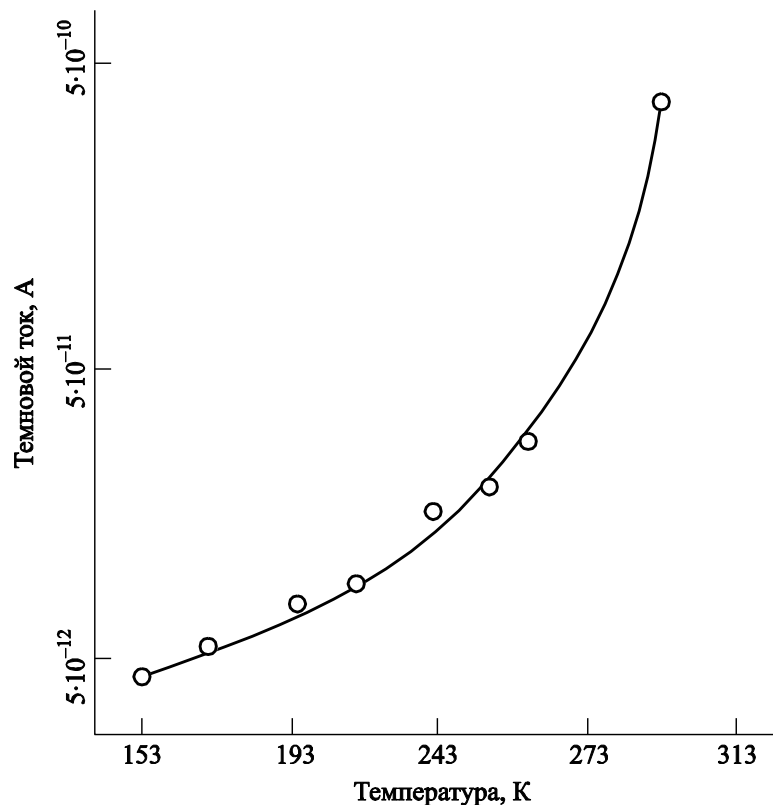


Рис.2.2. Температурная зависимость темнового тока фотоумножителя ФЭУ-79 [54].

2.2. Блок-схема регистрации интенсивности рассеянного излучения

В экспериментах по изучению структуры кристаллической решетки твердых кристаллов, различными спектроскопическими методами, встречается ряд однотипных, часто повторяющихся операций. Таким операциям относятся управление углом поворота дифракционных решеток спектрального прибора и источника лазерного излучения, подключение фотоприемных устройств, источников питания, регистрирующей аппаратуры, выбор оптимальных режимов их работы, проведение измерений, накопление экспериментальных данных, обработки результатов измерений и представление полученных функциональных зависимостей в графическом и табличном виде и т. д.

Процесс измерений и обработка полученных результатов достаточно трудоемок и требует больших временных затрат. В связи с этим процесс измерений и цифровой обработки результатов был автоматизирован. Управляющая ЭВМ осуществляла управление модулем шагового двигателя, осуществляющего развертку спектра, и производила сбор интенсивностей спектрального сигнала. Для фильтрации спектрального сигнала в условиях сильной посторонней засветки использовалась схема синхронной регистрации с модуляцией интенсивности возбуждающего излучения (показана на рис. 2.3). Как видно из рис. 2.3, с помощью синхронного усилителя (СУ) связывается два сигнала: один соответствует интенсивности спектрального сигнала, рассеянного образцом, а другой – опорный модулированный сигнал модулятора 3 (см. рис. 2.1).

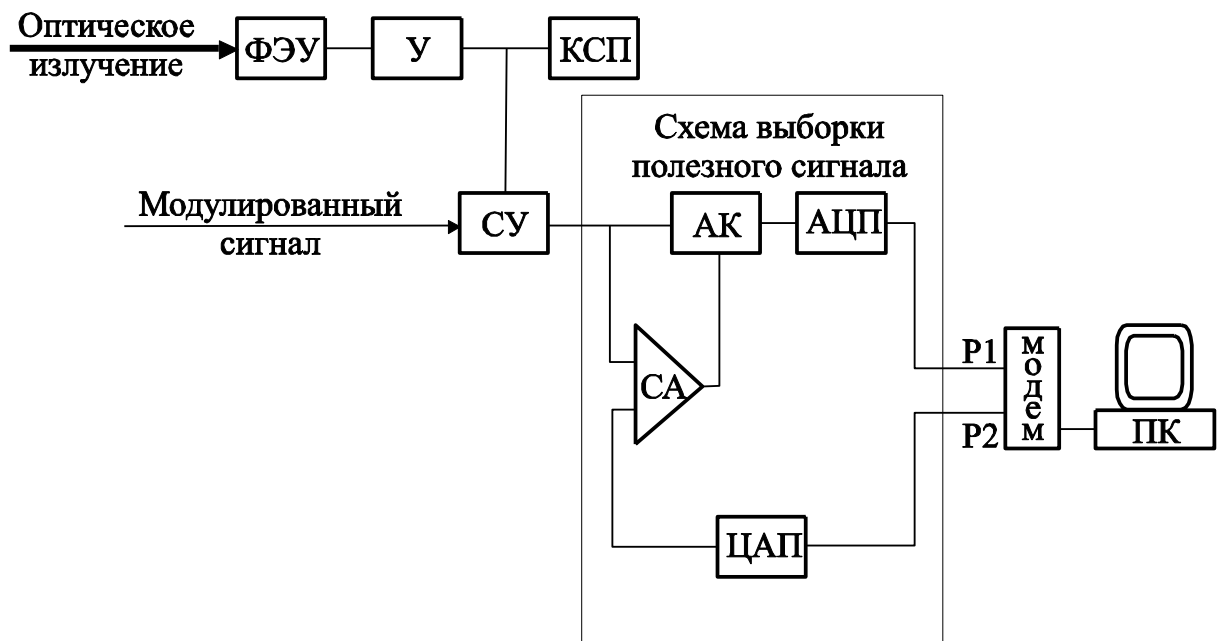


Рис. 2.3. Функциональная схема синхронной регистрации интенсивности рассеянного излучения.

ФЭУ – фотоумножитель; КСП – самописец; СУ – синхронный усилитель;
 АК – аналоговый ключ; СА – компаратор; АЦП – аналого-цифровой преобразователь;
 ЦАП – цифро-аналоговый преобразователь; P₁ – входной порт модема;
 P₂ – выходной порт модема; ПК – персональный компьютер.

Схема выборки полезного сигнала состоит из:

1. Аналогового ключа (АК);
2. Компаратора (СА);
3. Аналого-цифрового преобразователя (АЦП);
4. Цифро-аналогового преобразователя (ЦАП).

Уровень регистрируемого сигнала определяется сигналом на выходе ЦАП задаваемого программно персональным компьютером (ПК) через выходной порт P2 модема. Когда уровень сигнала на выходе синхронного усилителя (СУ) превышает уровень задаваемого сигнала через компаратор (СА), сигнал поступает на вход АЦП. Преобразованный сигнал в цифровом виде через входной порт P1 модема записывается в память ПК. Для управления установкой была написана подпрограмма на языке Ассемблер. Обработка результатов измерений проводилась с помощью программы на языке Турбо-Паскаль, которая позволяла получить экспериментальные спектральные зависимости.

Таким образом, автоматизированная установка позволяет управлять ходом эксперимента и проводить обработку поступающих данных по определенному программному алгоритму. Через клавиатуру дисплея экспериментатор может в любой момент внести коррективы в ход эксперимента. Результаты исследований отображаются на графическом дисплее и сохраняются в оцифрованном виде. Затем, используя стандартное программное обеспечение (например, программные пакеты PeakFit, SigmaPlot, Origin Pro 8.0), можно определять положение и интенсивности колебательных линий, их полуширину и площадь, сопоставлять спектральные характеристики кристаллов при изменении внешних факторов.

2.3. Оборудование для температурных исследований

Для исследования спектров КР кристаллов при высоких температурах использовался высокотемпературный термостат. На рис. 2.4 показана схема термостата, изготовленный нами из керамических трубок и шамотного кирпича в качестве теплоизолятора. Конструкция такого термостата позволяет нагревать образец, который устанавливается на платиновой подложке 3. Возбуждающий луч лазера попадает на образец 4 через каналы 6 и 10. Градиент температур в районе входа возбуждающего луча составляет не более $\sim 0,5$ К/см. Необходимая температура создавалась с помощью нихромового нагревателя 9, намотанного на керамическую трубку 2. Нихромовый нагреватель 9 питался от обычного регулировочного автотрансформатора ЛАТР-9М, к которому был подключен вольтметр. Для измерения температуры образца использовались хромель-алюмелевые термопары 8, один из спаев которых касался образца, другой находился в сосуде Дьюара при температуре таяния льда. Термопара, подключенная к потенциометру ПП-63, позволяла измерять температуру образца с точностью $\sim 0,1$ К. При высоких температурах сильно возрастает поглощение возбуждающего излучения образцом, что необходимо учитывать при обработке данных на ЭВМ.

Для того чтобы учесть это поглощение, нами были получены температурные зависимости интенсивности несмещенного центрального максимума в спектрах рассеяния исследуемых при высоких температурах. В качестве иллюстрации на рис. 2.5 представлен график такой зависимости для кристалла ниобата лития. Измерения проводились при медленном нагревании и охлаждении кристалла со скоростью $0,01$ К/с. Учитывая, что постоянная времени используемого потенциометра при регистрации сигнала рассеянного света составляла ~ 1 с., получаем, что погрешность в измерении температуры на полученных зависимостях составляла не более $0,05$ К. Полученные данные были использованы для коррекции получаемых изочастотных зависимостей в этих кристаллах.

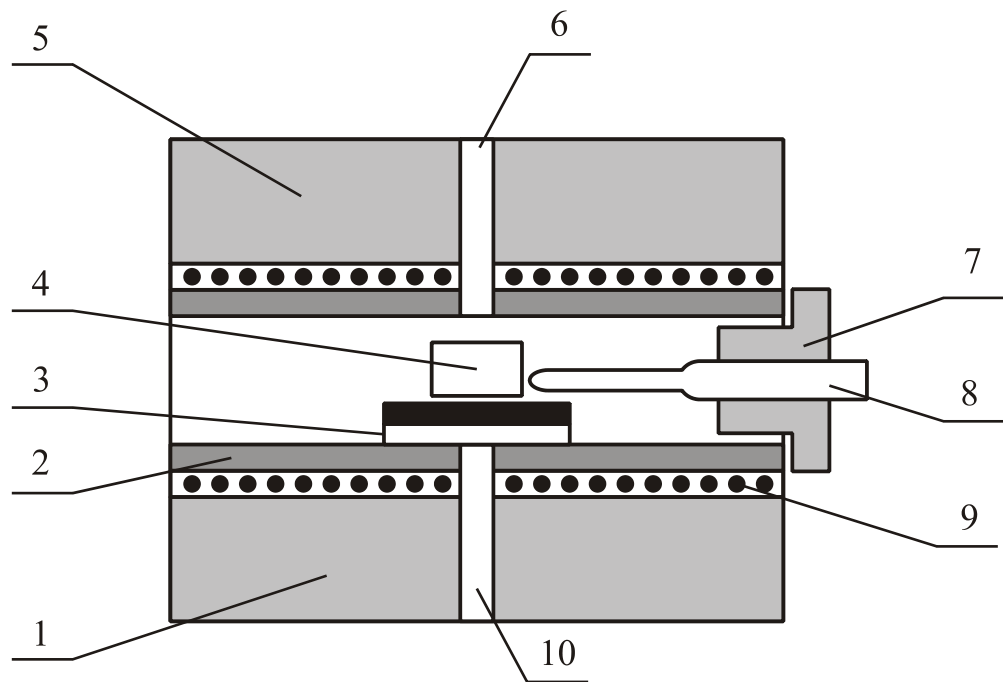


Рис. 2.4. Схема оптического термостата для высокотемпературных измерений.
1, 5 и 7 – теплоизоляция, 2 – керамическая трубка, 3 – шайба для установки исследуемого образца, 4 – исследуемый образец, 8 – термопара, 6 и 10 – каналы входа и выхода лазерного излучения, 9 – спираль нагревателя.

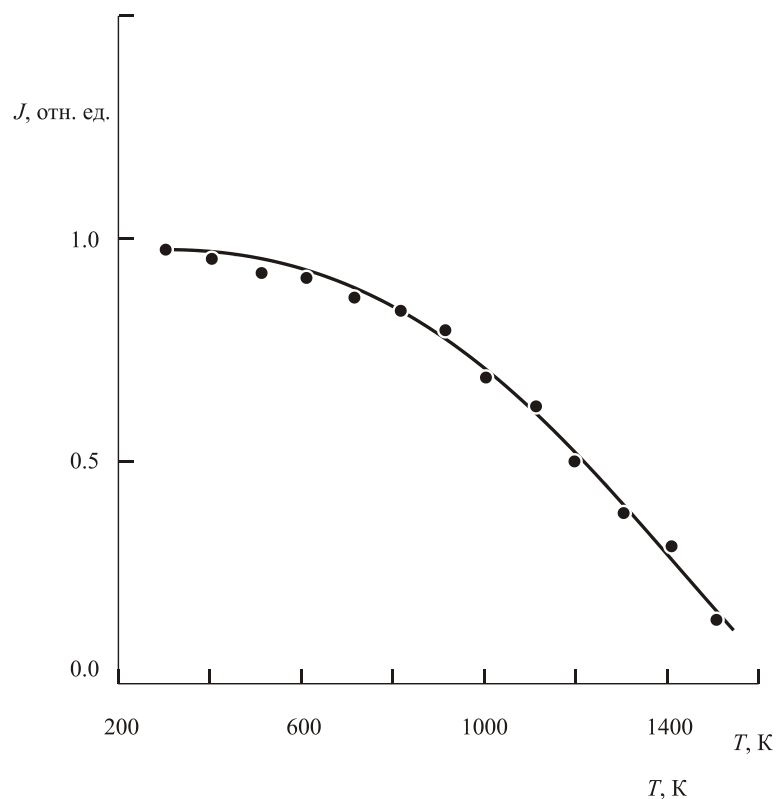


Рис. 2.5. Температурная зависимость интенсивности несмещенной компоненты рассеянного излучения в кристалле ниобата лития.

При исследовании спектров КР в точке фазового перехода и определение температурной зависимости интенсивности рассеянного света для фиксированной точки кристалла использовалась градиентная кювета. На рис. 2.6 приведена ее схема [57]. Как видно из рисунка, устройство градиентной кюветы аналогично азотному криостату [58]. Различия заключаются в том, что: во-первых, здесь имеется нагревательная пластина 3, которая полностью изолирована от хладапровода; во-вторых, внутренний объем хладапровода охлаждается циркулирующей проточной холодной водой. Электрические провода от нагревательной пластины выводятся наружу и подключаются к источнику напряжения. Градиентная кювета, как и криостат, является герметичной и откачивается до вакуума 10^{-5} мм.рт.ст. Образец 1 помещается между медным хладапроводом 2 и нагревательной пластиной 3. При нагревании пластины можно получить максимальный перепад температур на противоположных сторонах образца с 373 до 900 К. Температуры сторон образца контролируются термопарами 5.

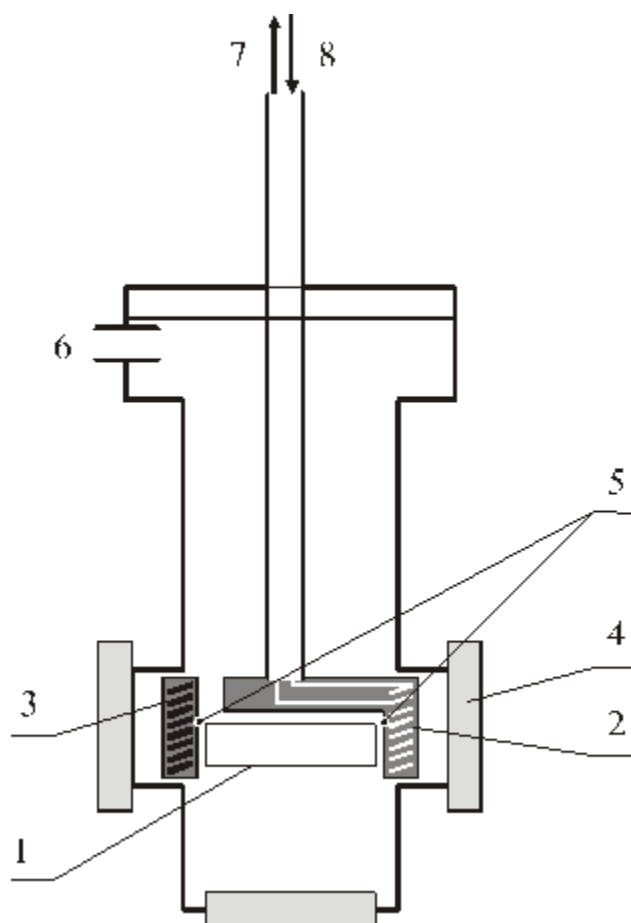


Рис.2.6. Схема градиентной кюветы.
1 – образец; 2 – хладапровод;
3 – нагреватель; 4 – окно; 5 – термопара;
6 – штуцер для откачивания воздуха
7, 8 – штуцеры для циркулирования
холодной воды.

2.4. Математическая обработка результатов эксперимента и ошибки измерений

Очевидно, что никакое измерение не может быть выполнено абсолютно точно. Вследствие различных причин в ходе измерений неизбежно возникают погрешности. Они приводят к тому, что в результате измерений получают не истинные значения измеряемой величины, а значения, в той или иной мере отличающиеся от него. В задачу измерений входит не только определение значения самой величины, но также и оценка допущенных погрешностей. В связи с этим при обработке результатов учитываются внешние факторы, например, изменение мощности лазерного излучения, которая контролируется во время записи спектров, изменение температуры в кювете и т. д.

Таблица 2.2. Относительные ошибки измерений физических параметров исследуемых кристаллов

Параметр	Обозначение	Погрешность, %
Частота	Ω	5,0
Температура	T	3,0
Ширина	σ	5,0
Затухание мягкой моды	Γ	8,0
Коэффициент температурного сдвига частоты мягкой моды	A_0	12,0
Константа Кюри – Вейсса	C	20,0
Интенсивность	J	5,0
Концентрация примесей	x	5,0
Размеры неоднородностей	R	6,0
Добротность	D	5,0

Точность экспериментальных результатов зависит не только от степени чистоты исследуемых веществ или от типа спектрального прибора и аппаратуры, но и от математических методов и алгоритмов, применяемых при сборе и обработке полученных результатов. Функциональная схема действующей

автоматизированной установки для цифровой обработки результатов при данной работе позволяет производить измерение, накопление, статистическое усреднение, хранение и всю требуемую обработку результатов эксперимента.

При анализе спектров КР исследуемых кристаллов учитываются погрешности из вычисляемых величин. В таблице 2.2 приведены величины относительной ошибки измерений основных вычисленных физических параметров по средним экспериментальным данным.

ВЫВОДЫ ГЛАВЫ 2

Автоматизирована установка для регистрации спектров КР в кристаллах, которая позволяет проводить измерения при достаточно высоких температурах. Для фильтрации спектрального сигнала в условиях сильной посторонней засветки использовалась схема синхронной регистрации с модуляцией интенсивности возбуждающего излучения. Связывается два сигнала: один соответствует спектральному сигналу образца, а другой – опорному сигналу модулятора.

Глава 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В КРИСТАЛЛАХ $R_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ ($R = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Er}$) МЕТОДОМ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

3.1. Структура и симметрия кристаллов $R_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$

В последние годы было синтезировано достаточно большое количество новых пьезо- и сегнетоэлектрических кристаллов, в том числе ряд кристаллов семейства антимонитов с общей формулой $R_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ ($R = \text{Gd}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Er}$), в которых обнаружены сегнетоэлектрические и пьезоэлектрические свойства. [59,60].

Исследуемые образцы были получены в лаборатории рентгеноструктурного анализа ФТИ им. С. У. Умарова АН Республики Таджикистан под руководством Курбанова Х. М. [61] Образцы представляли собой небольшие (3–4 мм) кубооктаэдры насыщенно-зеленой окраски, прозрачные в видимой области спектра. Акустическая добротность кристаллов была измерена оптическим методом [62]. Добротности кристаллов были определены прямым пьезорезонансным методом в ОАО «Пьезо», г. Москва.

Синтез монокристаллов $R_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ проводился в гидротермальных реакторах (автоклавах), установленных в групповую или индивидуальную печь с донным нагревателем. Гидротермальный синтез состоит из трех этапов. На первом этапе плавно повышается температура в электропечи, на втором этапе температура в печи поддерживается на уровне 753–803 К, давление 1.2–1.3 Па, на третьем этапе печь медленно охлаждается. Монокристаллы $R_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ получены как продукт кристаллизации в гидротермальных системах $R_2\text{O}_3 - \text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{KF} - \text{H}_2\text{O}$ в основном в верхней зоне реакционного пространства. При малой концентрации растворителя они растут в виде небольших (0,8–1,0 мм) правильных прозрачных кубиков, окраска которых определяется редкоземельным ионом. С увеличением концентрации KF кристаллизация приводит к образованию достаточно больших (3–4 мм) кубооктаэдров. Для окончательного подтверждения и

уточнения структуры соединений $R_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ был проведен полный структурный анализ [63–65].

Структура элементарной ячейки кристаллов $R_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ при комнатной температуре представлена на рис. 3.1 (пространственная группа $I-43m$, $Z = 4$). Как видно из рис. 3.1, атомы R имеют окружение из восьми анионов кислорода, т. е. находятся в восьмивершинниках, представляющих собой искаженный «свернутый (томпсоновский) куб», рис. 3.2. Эти полиэдры связаны друг с другом общими ребрами и образуют трехмерный каркас, в пустотах которого расположены атомы Sb .

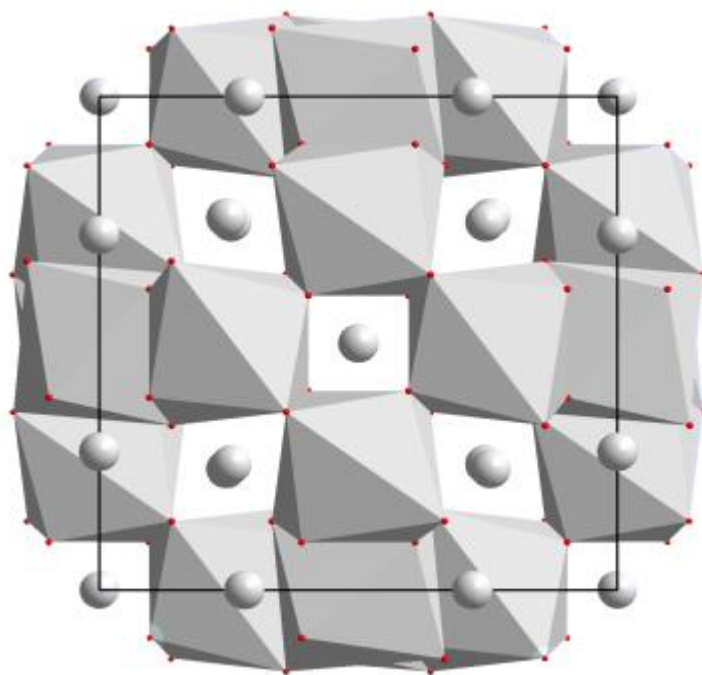
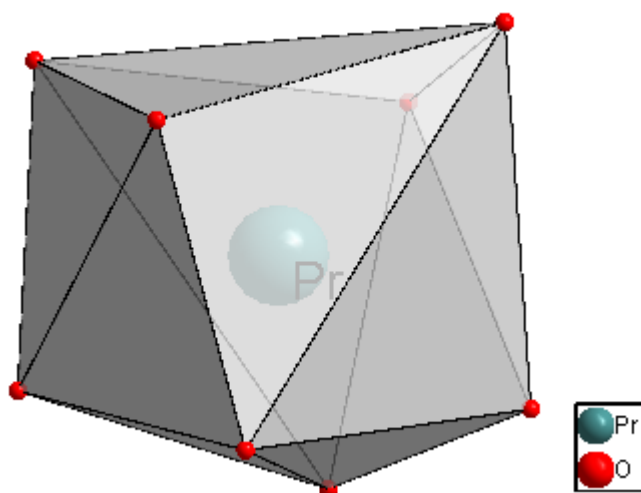


Рис. 3.1. Структура кристаллической решетки кристаллов $R_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$

Рис. 3.2. Полиэдр RO_8 .

При повышении температуры кристаллы $R_3Sb_5O_{12}$ ($R = Gd, Pr, Nd, Er$) испытывают структурные фазовые переходы: $Gd_3Sb_5O_{12}$ при $T = 714$ К, $Pr_3Sb_5O_{12}$ при $T = 735$ К, $Nd_3Sb_5O_{12}$ при $T = 723$ К и $Er_3Sb_5O_{12}$ при $T = 643$ К [66]. Следует отметить, что кубические кристаллы характеризуются наивысшей симметрией структуры и связанных с ней физических свойств. Кристаллы нецентросимметричного кубического класса (гексатетраэдр) оптически изотропны, обладают всего одним независимым пьезоэлектрическим модулем d_{14} и электрооптическим коэффициентом Γ_{41} ; тремя независимыми упругими постоянными: C_{11} , C_{12} , C_{44} ; одним коэффициентом теплового расширения α и диэлектрической проницаемостью ϵ . Перечисленные независимые коэффициенты тензоров соответствующих физических свойств обусловили относительную простоту применения этих кристаллов в пьезотехнике или электронике.

Исследования их колебательных спектров ранее не проводились. Спектры комбинационного рассеяния кристалла $Pr_3Sb_5O_{12}$ при комнатной температуре ранее были получены в [67], однако их температурная зависимость не

изучалась. Информация о колебательных спектрах кристаллов семейства антимонитов в литературных источниках отсутствует.

3.2. Исследование семейства кристаллов $R_3Sb_5O_{12}$ методом колебательной спектроскопии

Были исследованы КР и ИК спектры семейства кристаллов $R_3Sb_5O_{12}$, а также чистого и легированного лантаном монокристалла Pr_3SbO_{12} при комнатной температуре.

На рис. 3.3 приведены спектры КРС семейства кристаллов $R_3Sb_5O_{12}$ при X(ZZ)Y геометрии рассеяния.

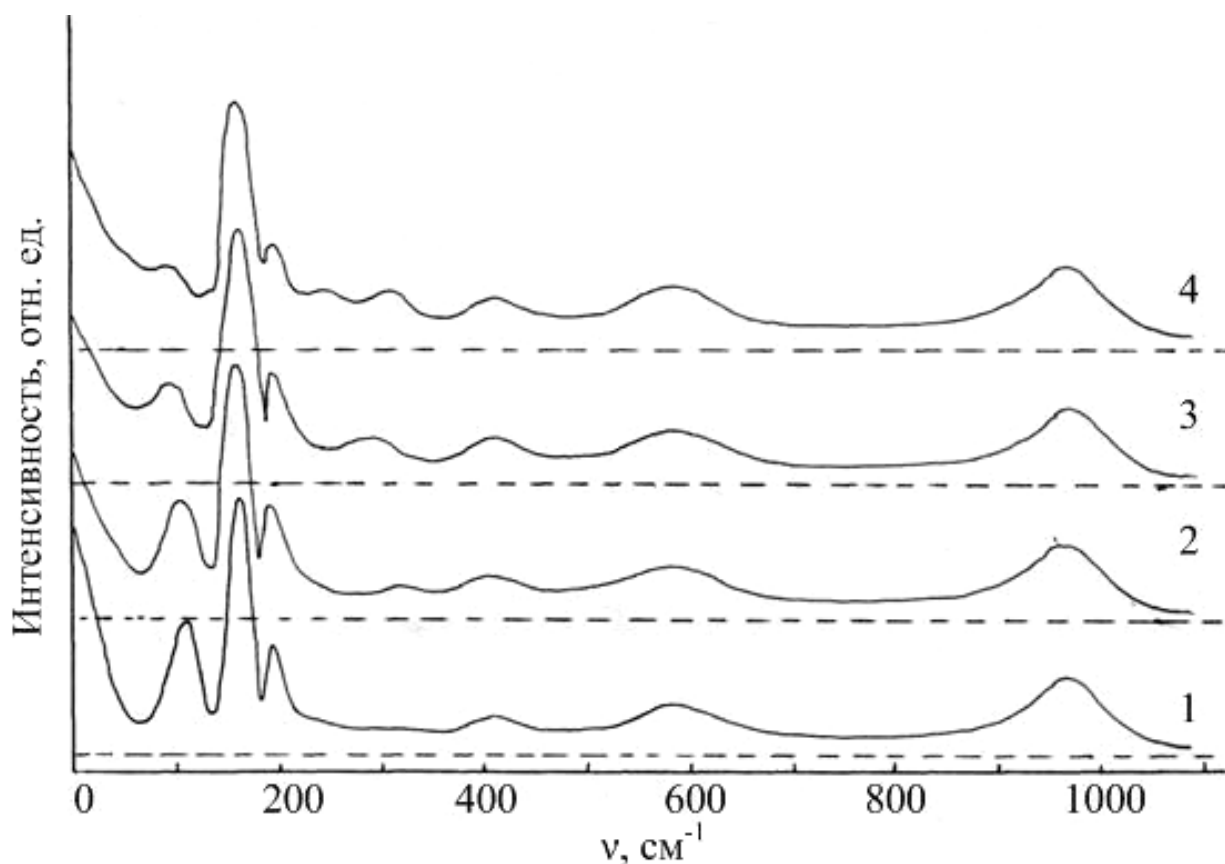


Рис.3.3. Спектры КРС семейства кристаллов $R_3Sb_5O_{12}$ при X(ZZ)Y геометрии рассеяния (1 – $Pr_3Sb_5O_{12}$; 2 – $Nd_3Sb_5O_{12}$; 3 – $Gd_3Sb_5O_{12}$; 4 – $Er_3Sb_5O_{12}$)

В кубической фазе разложение колебательного представления в центре зоны Бриллюэна имеет вид:

$$\Gamma = 6A_1 + 3A_2 + 9E + 13F_1 + 18F_2 \quad (3.1)$$

На рис. 3.4 приведены спектры КРС чистого кристалла $\text{Pr}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ при двух различных геометриях эксперимента.

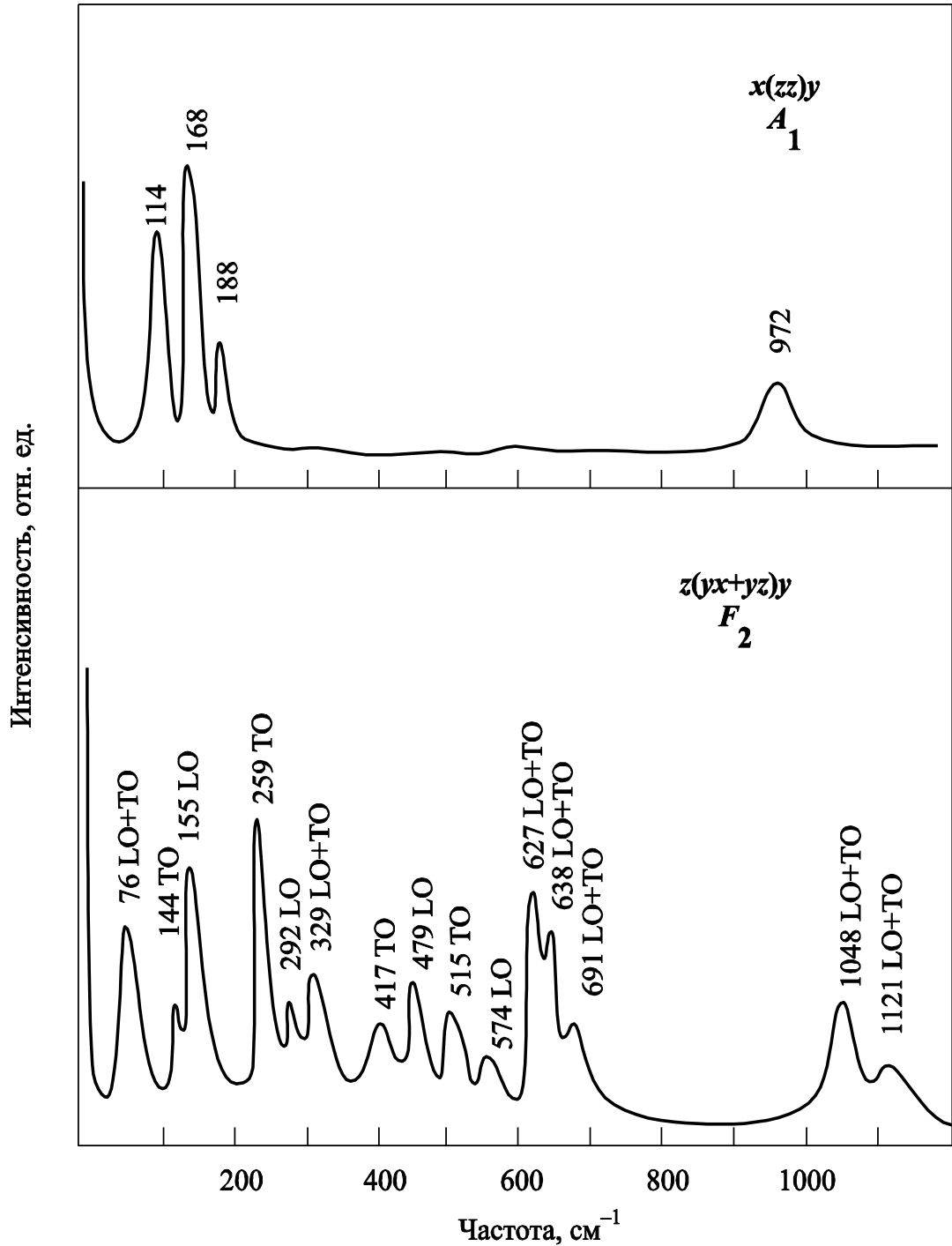


Рис. 3.4. Спектры КРС кристалла $\text{Pr}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ при комнатной температуре. $X(ZZ)Y$ – геометрия рассеяния, где наблюдаются A_1 моды; $Z(YX+YZ)Y$ – геометрия рассеяния, где наблюдаются F_2 моды; LO – продольные моды, TO – поперечные моды.

Поскольку в кристаллах $\text{Pr}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ при комнатной температуре центр симметрии отсутствует, для полярных колебательных мод типа E в спектре КРС может возникать LO-TO расщепление. Большинство предсказанных теорией групп колебательных мод обнаружено и идентифицировано в экспериментальном спектре (рис. 3.3); заметное LO-TO расщепление подтверждает сильную полярность кристаллической решетки.

Затем исследовались спектры КРС $\text{Pr}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ с различными (0,025; 0,049; 0,072; 0,112 мол. %) концентрациями лантана. Как показал эксперимент, в этом диапазоне концентраций, в спектрах КРС данных соединений существенных аномалий не наблюдается. Происходит некоторое перераспределение интенсивности в высокочастотной области, соответствующей обертонам и составным тонам; однако чувствительности используемого спектрометра недостаточно для проведения количественных измерений столь слабых интенсивностей.

В связи с этим дополнительно были проведены исследования спектров ИК поглощения в этой спектральной области. Спектры ИК поглощения с разрешением $0,1 \text{ см}^{-1}$ регистрировались на спектрофотометре «Specord M-80». Использовались ориентированные образцы $\text{Pr}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ с одинаковой толщиной, легированные лантаном с теми же концентрациями 0,025; 0,049; 0,072; 0,112 мол. %.

На рис. 3.5 представлены спектры ИК поглощения всех исследованных легированных лантаном образцов $\text{Pr}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ (поляризация излучения по оси Z). Как видно из этого рисунка, в спектрах наблюдается сложная полоса поглощения с центром у $\Omega = 2730 \text{ см}^{-1}$, обусловленная двухфононными переходами.

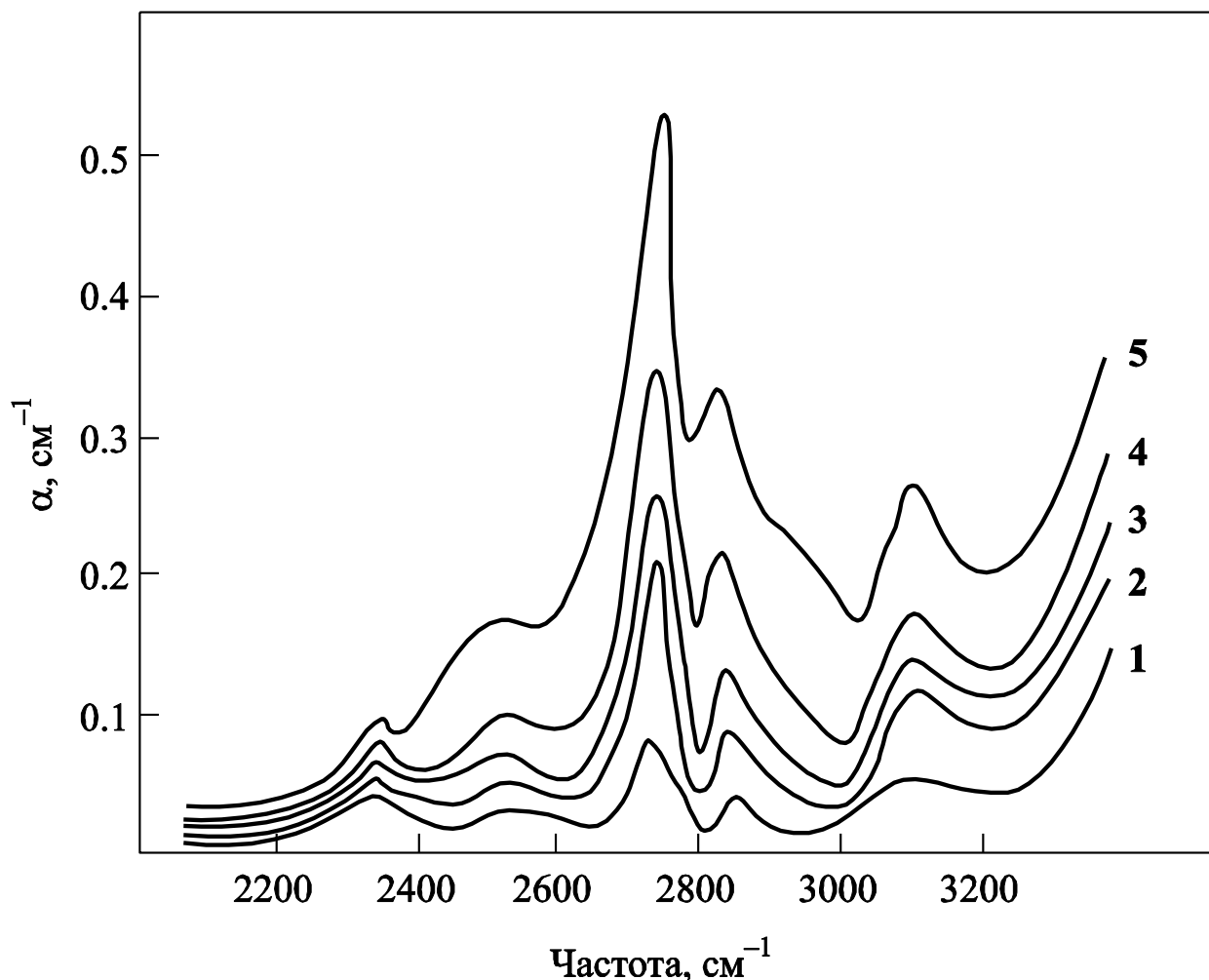


Рис. 3.5. Спектры поглощения кристаллов $\text{Pr}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ с легирующей примесью лантана в области обертонов. Поляризация излучения – вдоль оси z кристалла, концентрация примеси: 1 – 0,025; 2 – 0,038; 3 – 0,049; 4 – 0,072; 5 – 0,112 мол. %.

Ее интенсивность резко возрастает с повышением концентрации легирующей примеси. Форма спектра в области $2200\text{--}3200\text{ см}^{-1}$ трансформируется, максимумы на частотах 2820 и 3090 см^{-1} остаются на месте, но значительно возрастают по интенсивности. Такое поведение спектров поглощения $\text{Pr}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ видимо, связано с существенным влиянием легирующей примеси на электронно-колебательные взаимодействия в этом кристалле.

Для расчета абсолютных значений коэффициента поглощения мы предположили, что потери, обусловленные отражением и рассеянием на частотах 2100 см^{-1} (в области, свободной от резонансных полос) и 2730 см^{-1} (центр

полосы поглощения) одинаковы. Полученные данные по пропусканию пересчитывались в бугеровские коэффициенты поглощения по формуле:

$$\alpha = \frac{1}{d} \lg \frac{\chi(2100)}{\chi(2730)}, \quad (3.2)$$

где $\chi(2100)$ и $\chi(2730)$ – пропускание кристаллом ИК излучения на частотах 2100 и 2730 см^{-1} , соответственно, d – толщина образца.

В результате обработки полученных результатов получена зависимость коэффициента поглощения α от концентрации примеси лантана в кристаллах $\text{Pr}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$, которая показана на рис. 3.6.

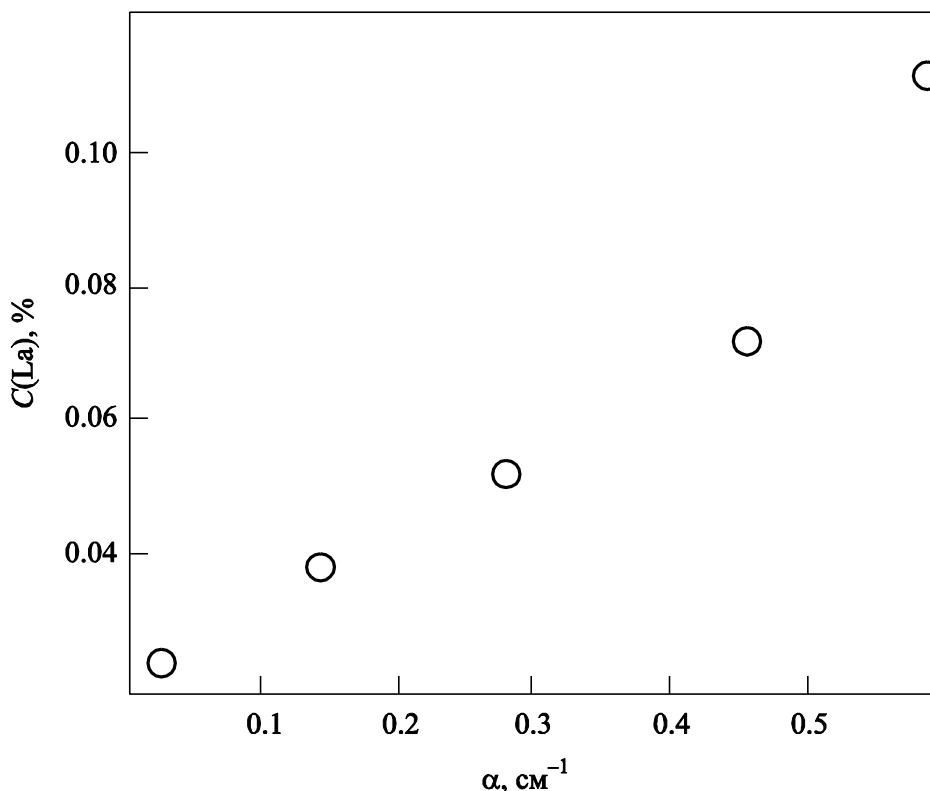


Рис. 3.6. Зависимость коэффициента поглощения от примеси лантана в кристалле $\text{Pr}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$.

Как видно из рис. 3.6, метод ИК спектроскопии позволяет определить концентрацию легирующей примеси в исследуемом кристалле. Отметим, что данная методика аналогична способу контроля качества кристаллов синтетического кварца [68] по интенсивности полосы 3590 см^{-1} , также соответствующей двухфононным переходам.

Отметим, что данная методика позволяет определить содержание примеси и в неполированных кристаллах. При этом для снижения рассеяния излучения от поверхности образца их шлифованные поверхности необходимо покрывать пленкой перфторкеросина [69] или флюорокарбонового масла [70].

В качестве иммерсионного вещества можно использовать любую другую жидкость, которая, во-первых, не поглощает в рабочей области частот, во-вторых, имеет показатель преломления, существенно не отличающийся от показателя преломления исследуемого кристалла, и обладает хорошей смачиваемостью.

3.3 Температурные зависимости спектров КРС кристалла $Pr_3Sb_5O_{12}$

Полученные спектры КРС кристалла $Pr_3Sb_5O_{12}$ в интервале температур 300–1000 К, включающем точку фазового перехода $T_c = 735$ К приведены на рис. 3.7 Эти спектры получены в геометрии рассеяния $X(ZZ)Y$, при которой проявляются моды симметрии A_1 (рис.3.3 и 3.4). Горизонтальные штриховые линии соответствуют уровню фона. Как видно из рис. 3.7, с повышением температуры образца наблюдается уменьшение интенсивности всех максимумов фундаментальных колебаний и увеличение полуширины соответствующих линий КРС, за исключением самой низкочастотной моды. Кроме того, наблюдается выраженное перераспределение интенсивности в низкочастотной области спектра.

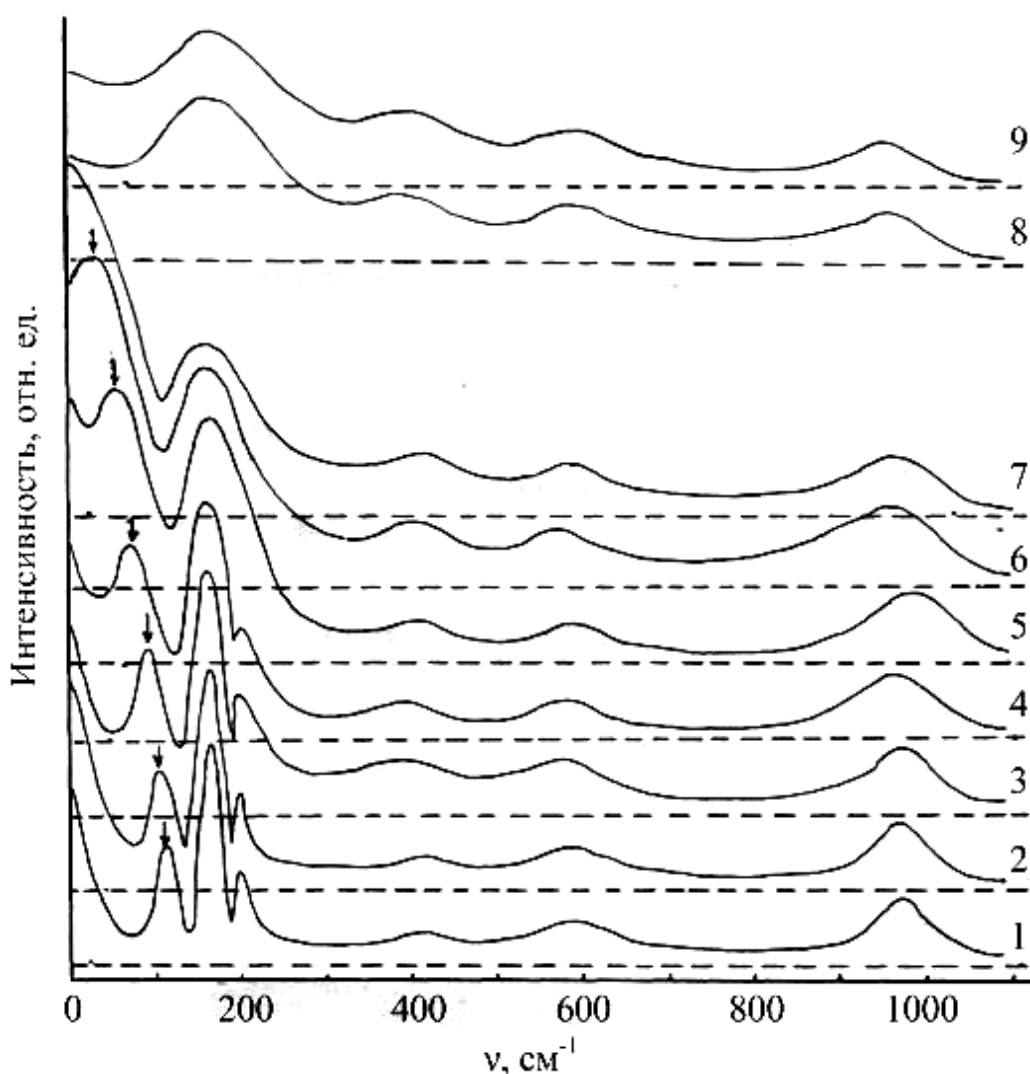


Рис.3.7. Температурные спектры КРС $\text{Pr}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$
 для геометрии $X(\text{ZZ})Y$ в интервале температур $300 \div 1000\text{K}$
 (1 – 300 K; 2 – 400 K; 3 – 500 K; 4 – 600 K; 5 – 700 K; 6 – 710 K; 7 – 820 K; 8 – 840 K; 9 – 850 K)

Важная особенность обнаружена в спектре диагональной компоненты $X(\text{ZZ})Y$, (рис. 3.7). При приближении к точке перехода низкочастотная линия (114 cm^{-1} при 300 K) начинает быстро сдвигаться в сторону релеевского крыла. Поведение квадрата частоты этой линии (рис. 3.8) показывает, что в широкой области ниже точки перехода имеется линейная зависимость от температуры, что характерно для «мягкой» моды. Экстраполяция этой зависимости к нулю дает значение критической температуры 735 K, что хорошо согласуется с наблюдавшейся ранее [27, 31, 35, 44, 46, 71, 72, 73] температурой максимума диэлектрической проницаемости и соответствует переходу второго рода.

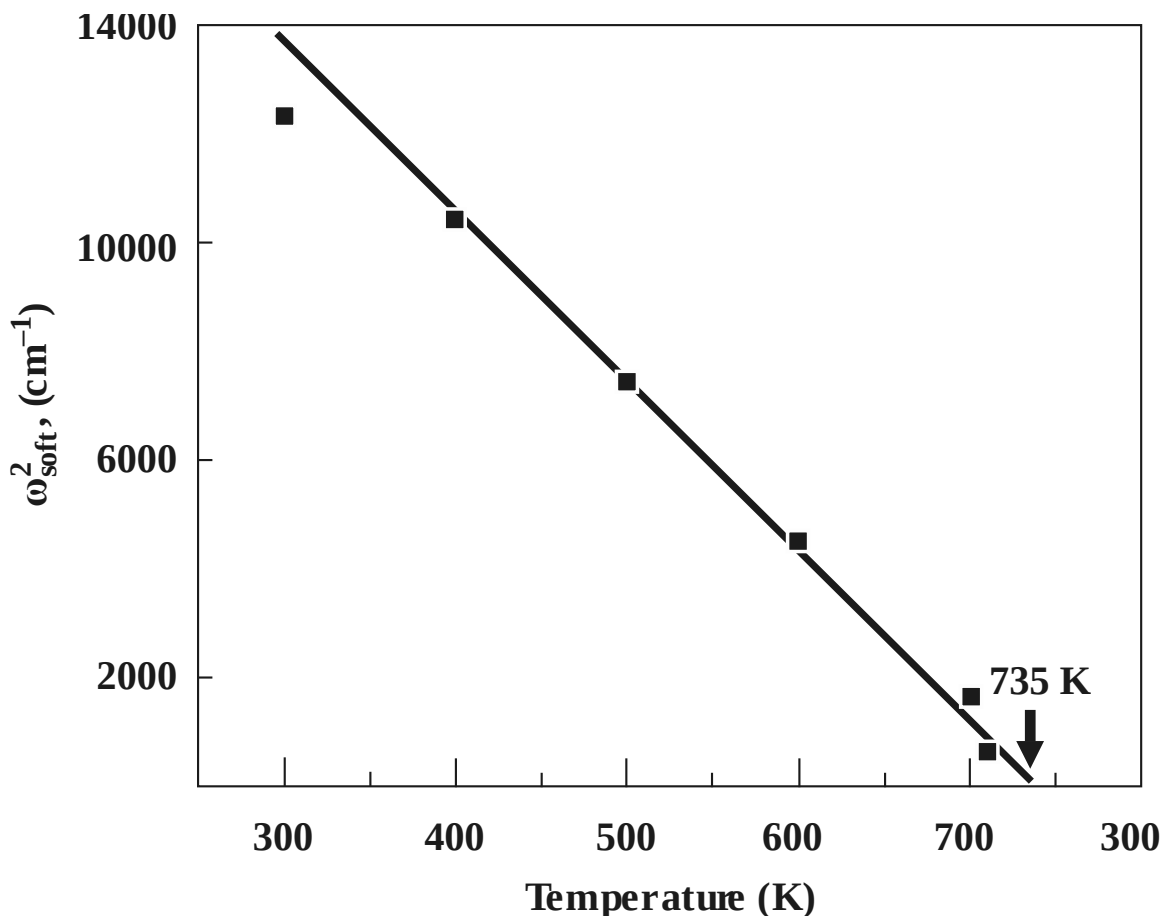


Рис. 3.8. Температурная зависимость квадрата частоты мягкой моды. Линейная зависимость соответствует поведению при фазовом переходе второго рода.

Теоретико-групповой анализ собственных векторов нормальных колебаний в фазе $I\bar{4}3m$ показывает, что в полносимметричных решеточных колебаниях этой моды участвуют ионы O и Sb, то есть переход связан со смещениями именно этих ионов, см. рис. 3.9. Этим, в частности, может объясняться слабая зависимость температуры перехода от типа редкоземельного иона.

Выше перехода конденсации мягкой моды не наблюдается. Теоретико-групповой анализ показывает, что переход из предполагаемой высокотемпературной фазы $Im\bar{3}m$ в фазу $I\bar{4}3m$ описывается неприводимым представлением $\tau_4(k11) - A_{2u}$, по которому преобразуется однокомпонентный параметр порядка [74]. Моды такой симметрии неактивны в оптических колебательных спектрах.

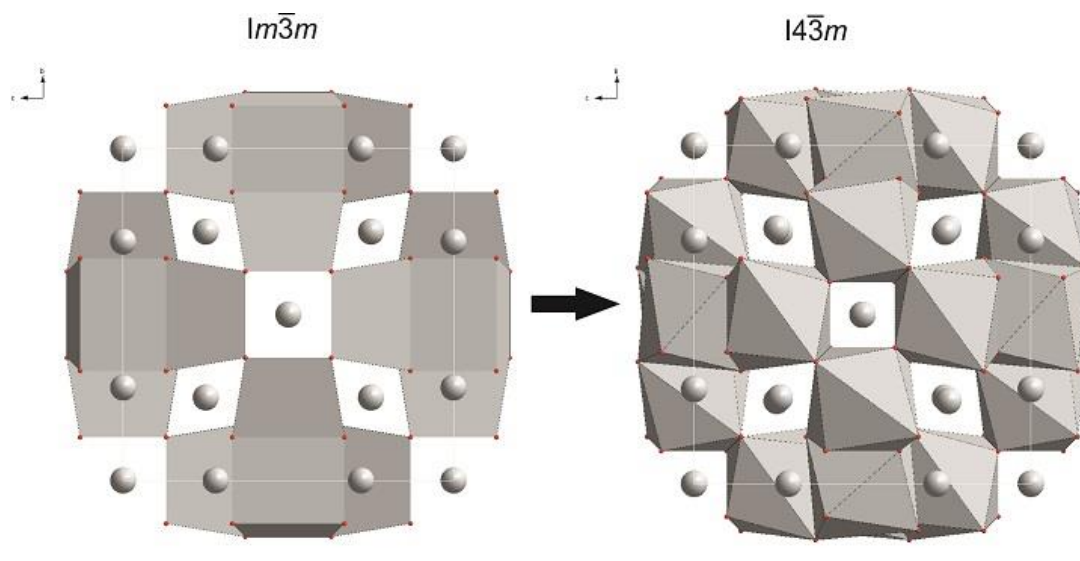


Рис. 3.9. Смещения ионов Sb и O при фазовом переходе в кристалле $\text{Pr}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ при $T = 735$ К.

Обращает на себя внимание большая (свыше 10 cm^{-1}) ширина всех линий спектра КР не только вблизи перехода, но и в широком температурном интервале, вплоть до комнатной температуры. Это может свидетельствовать о значительном ангармонизме колебаний решетки исследуемого кристалла и аномально больших амплитудах колебаний ионов, смещающихся при переходе. Возможно, решетка кристалла остается частично неупорядоченной и ниже перехода, и не исключен еще один структурный фазовый переход при низких температурах.

Таким образом, исследованный фазовый переход при 735 К в кристалле $\text{Pr}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ является переходом второго рода типа смещения с хорошо наблюдаемой в искаженной фазе мягкой модой решеточных колебаний.

3.4. Изочастотные зависимости КРС в кристаллах $R_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ ($R = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Er}$) вблизи температуры фазового перехода

Получены изочастотные спектры КРС [20, 21, 75–78] монокристаллов $R_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ ($R = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Er}$). Образцы представляли собой параллелепипеды с размерами $2 \times 3 \times 4 \text{ мм}^3$ (наибольшая сторона соответствовала направлению оптической оси Z). Для возбуждения рассеянного излучения применялся ге-

лий-неоновый лазер с линией генерации 632,8 нм и средней мощностью $\sim 1,0$ мВт. Регистрация изочастотных зависимостей проводилась на спектрометре ДФС-24 при спектральной ширине щели $0,5 \text{ см}^{-1}$.

Нагревание кристалла осуществлялось в оптическом термостате, позволяющем проводить измерения в широком интервале температур 300–1000 К. Температура кристалла измерялась хромель-алюмелевой термопарой с точностью $\sim 0,1$ К. Исследования проводились при двух геометриях рассеяния $X(ZZ)Y$ и $Z(YX+YZ)Y$. В первом случае согласно правилам отбора проявляются колебания A_1 (ТО), а во втором – колебания типа F_2 .

На рис. 3.10 приведены полученные изочастотные зависимости спектральной интенсивности $I(\Omega, T)$ соединений $R_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ ($R = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Er}$) для частоты $\Omega = 10 \text{ см}^{-1}$ при $X(ZZ)Y$ геометрии рассеяния. Именно при этой геометрии рассеяния на изочастотных зависимостях данного соединения наблюдаются существенные изменения. Как видно из рисунка 3.10, с увеличением радиуса редкоземельного иона R положение точки фазового перехода смещается в сторону высоких температур; одновременно увеличивается интенсивность рассеянного света. Численные значения параметров элементарной ячейки, радиуса редкоземельного иона, температуры фазового перехода и относительной интенсивности приведены в табл. 3.1.

Как видно из таблицы 3.1 и рисунка 3.11, действительно с возрастанием значений радиуса R увеличивается положение точки структурного фазового перехода.

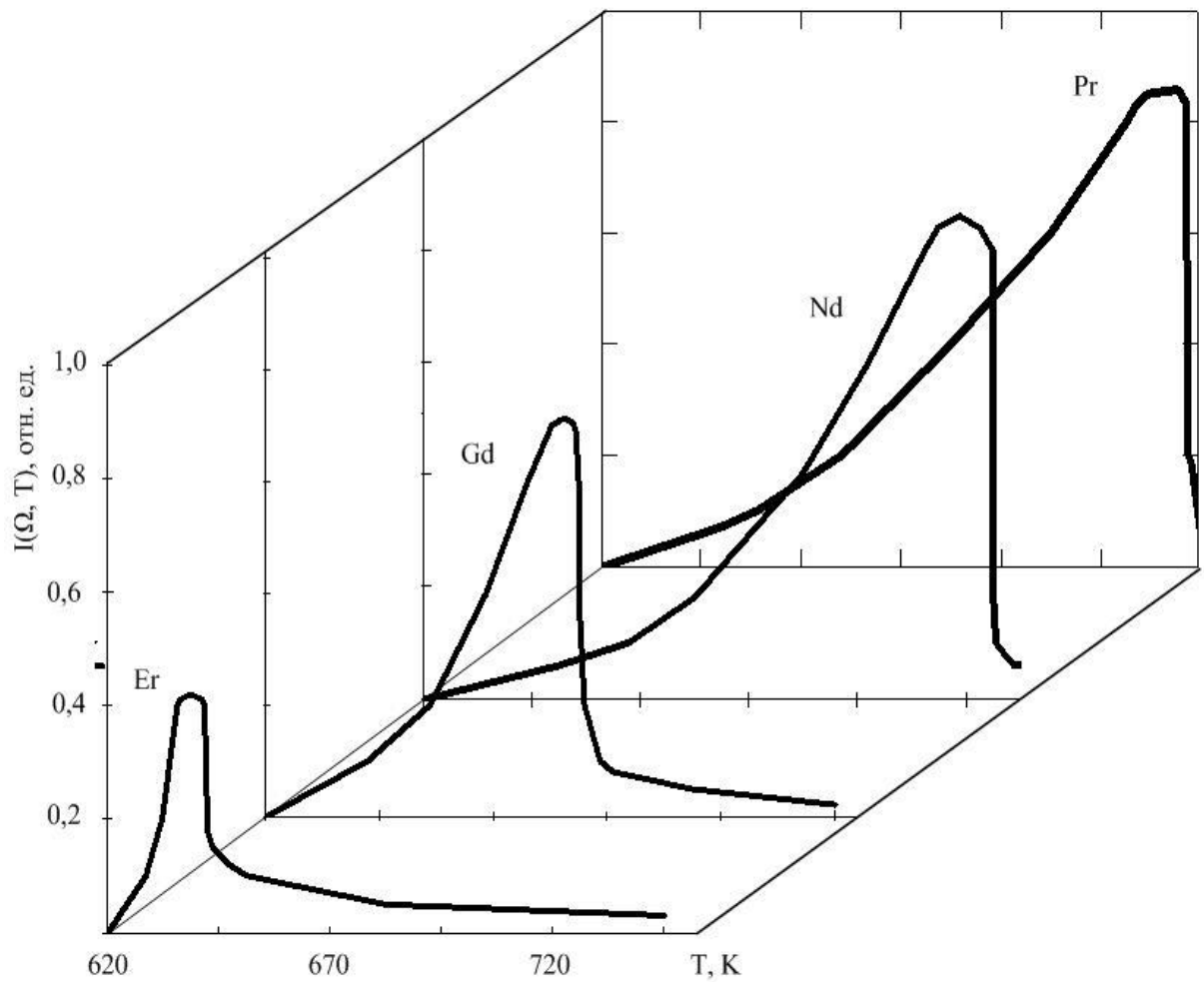


Рис. 3.10. Изочастотные зависимости $I(\Omega, T)$ соединений $R_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ ($R = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Er}$) для частоты $\Omega = 10 \text{ см}^{-1}$, при $X(\text{ZZ})Y$ геометрии рассеяния.

Таблица 3.1. Физические параметры соединений $R_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ ($R = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Er}$)

Редкоземельный элемент	$a, \text{Å}$	$R, \text{Å}$	T_c, K	$I_0, \text{отн. ед.}$
Er (эрбий)	10,722	0,96	643	0,41
Gd (гадолиний)	10,846	1,01	714	0,71
Nd (неодим)	10,979	1,08	726	0,86
Pr (празеодим)	11,027	1,09	735	0,96

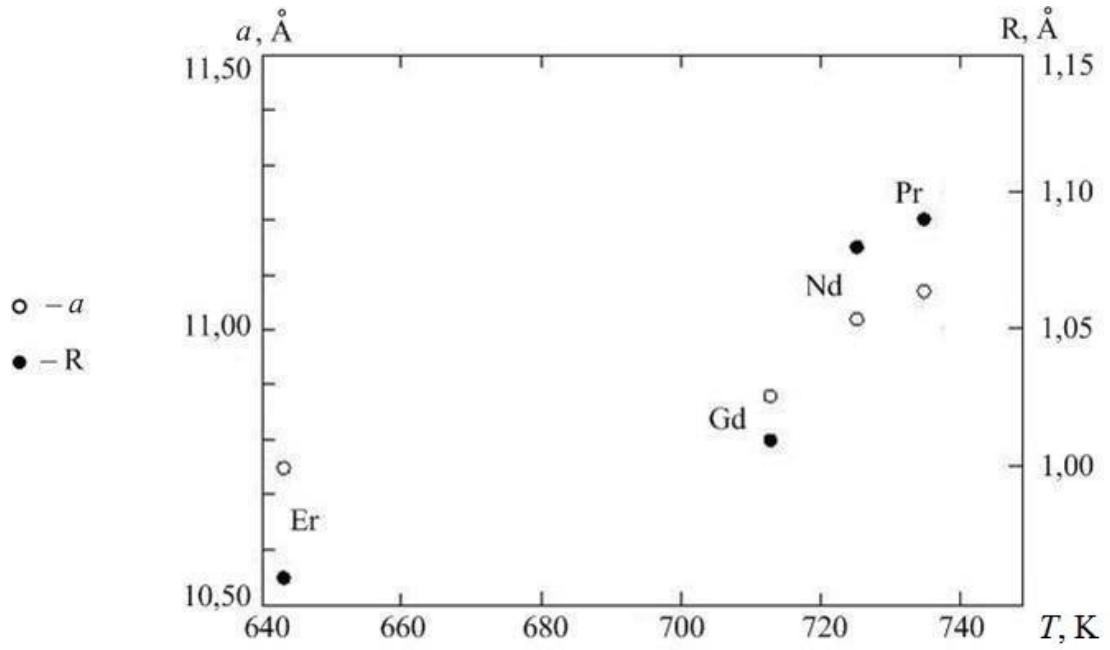


Рис. 3.11. Зависимости параметра элементарной ячейки (a) и ионного радиуса катиона (R) от температуры для семейства $R_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ ($R = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Er}$).

Как следует из соотношения (1.18), коэффициент температурного сдвига частоты мягкой моды есть:

$$A_0 = a_0/\mu = \alpha'V/\mu. \quad (3.3)$$

Используя соотношение для восприимчивости $\chi = (\epsilon - 1)/4\pi$, приходим к известному выражению для диэлектрической проницаемости [79]:

$$\epsilon(\Omega) = \epsilon_\infty + \frac{4\pi a^2}{M(\Omega_0^2 - \Omega^2 - i\Gamma\Omega)}. \quad (3.4)$$

Величина a имеет смысл эффективного поперечного заряда, приходящегося на единицу объема, т. е.

$$a = \frac{e^*}{V} = \frac{Ze(\epsilon_\infty + 2)}{3V}, \quad (3.5)$$

где Ze – эффективный заряд Сигетти. При этом в (3.5) использовано выражение для эффективного поперечного заряда, справедливое для модели двухатомного кубического кристалла. Для статической диэлектрической проницаемости ($\Omega = 0$) из (3.4) получаем:

$$\varepsilon_0 = \varepsilon_\infty + \frac{4\pi Z^2 e^2 (\varepsilon_\infty + 2)^2}{9\mu V A_0 (T - T_c)}, \quad T > T_c \quad (3.6)$$

$$\varepsilon_0 = \varepsilon_\infty + \frac{2\pi Z^2 e^2 (\varepsilon_\infty + 2)^2}{9\mu V A_0 (T_c - T)}, \quad T < T_c \quad (3.7)$$

Таким образом, мы приходим к известному закону Кюри – Вейсса в парафазе [79]:

$$\varepsilon_0 = \varepsilon_\infty + \frac{C}{T - T_c}, \quad (3.8)$$

$$C = \frac{4\pi Z^2 e^2 (\varepsilon_\infty + 2)^2}{9\mu V A_0}, \quad (3.9)$$

где μ – эффективная масса осциллятора, соответствующего мягкой моде, V – объем элементарной ячейки, ε_∞ – высокочастотная диэлектрическая проницаемость, A_0 – коэффициент температурного сдвига частоты мягкой моды. Таким образом, используя изочастотные экспериментальные данные A_0 , можно оценить константу C .

На рис. 3.12 приведены значения константы Кюри – Вейсса, которые были вычислены на основе описанной выше методики. Как видно из рисунка, имеется хорошая корреляция между интенсивностью изочастотной зависимости, константой Кюри – Вейсса и положением точки структурного фазового перехода.

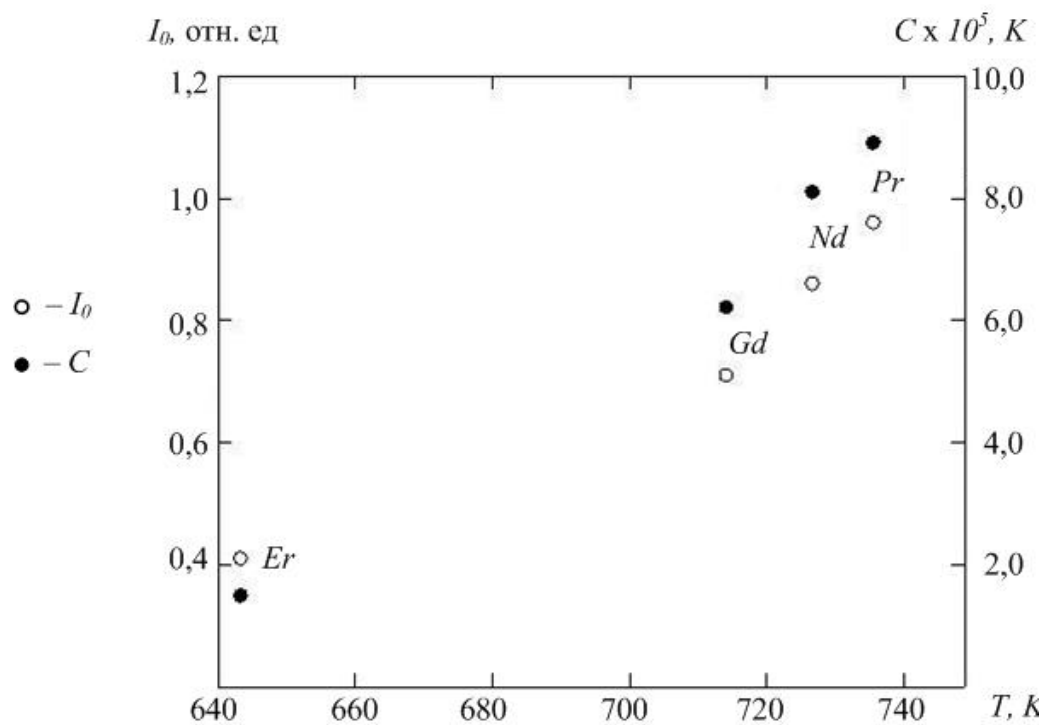


Рис. 3.12. Зависимости изочастотной спектральной интенсивности I_0 и константы Кюри – Вейсса C от температуры фазового перехода.

ВЫВОДЫ ГЛАВЫ 3

Исследованы спектры КР кристаллов семейства антимонитов $R_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ ($R = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Er}$) при различных геометриях рассеяния и температурах предполагаемых фазовых переходов. Обнаружено восстановление мягкой моды ниже точки фазового перехода ($\text{Pr}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$).

Обнаруженный фазовый переход в кристалле $\text{Pr}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ из предполагаемой высокотемпературной фазы $Im\bar{3}m$ в фазу $I-43m$ при 735 К описывается неприводимым представлением фазы $\tau_4(\kappa_{11}) - A_{2u}$, переход связан со смещением атомов О и Sb.

Исследованы изочастотные спектры КР монокристаллов $R_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ ($R = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Er}$). Температуры наблюдаемых фазовых переходов 643, 714, 726, 735 К для $\text{Er}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$, $\text{Gd}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$, $\text{Nd}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ и $\text{Pr}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ соответственно. Имеется хорошая корреляция между интенсивностью изочастотной зависимости, константы Кюри-Вейсса и положением точки структурного фазового перехода.

Исследованы ИК спектры $\text{Pr}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ легированного лантаном. Получена зависимость коэффициента поглощения от концентрации примеси лантана в кристаллах. Рассчитаны абсолютные значения коэффициента поглощения.

Глава 4. ОПТИЧЕСКИЙ МЕТОД КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ

4.1.Методика контроля качества пьезоэлектрических кристаллов на основе изменения степени деполяризации рассеянного света

Исследование физических свойств и строения новых пьезоэлектрических кристаллов вызывает интерес как с точки зрения усовершенствования имеющихся и создания новых структур, обладавших сегнето- и пьезоэлектрическими свойствами, так и в целях построения микроскопической теории фазовых переходов в твердых телах.

Важными свойствами кристаллов, позволяющими судить о возможности их практических приложений в радио- и акустоэлектронике, являются их электромеханические параметры (упругие, пьезоэлектрические и диэлектрические), их зависимость от внешних факторов и качества кристаллов. Это приводит к необходимости разработки методов их оперативного отбора и контроля.

В выполненных ранее теоретических и экспериментальных работах было указано на возможность определения электромеханических свойств кристаллов методами лазерной спектроскопии рассеяния света [80]. Однако имеющиеся данные только указывают на принципиальную возможность решения данной задачи оптическими методами, либо носят качественный характер. В связи с этим актуальным является развитие количественных оптических методов решения конкретных задач по исследованию электромеханических характеристик пьезоэлектриков на основе изучения динамики кристаллической решетки спектроскопическими методами.

Одним из важнейших электромеханических параметров пьезоэлектрических кристаллов, определяющих их качество, является их акустическая доброт-

ность. Известно, что добротность кристалла определяется наличием в кристаллической решетке различных примесей, неоднородностей, несовершенств и дислокации [81]. В связи с этим, в данной главе мы рассмотрим неразрушающий метод контроля добротности пьезоэлектрических кристаллов $\text{Pr}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ и $\text{Nb}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$, основанный на измерении квазиупругого рассеяния света.

В основе метода лежит физический принцип, заключающийся в том, что интенсивность рассеянного в кристаллах света на частотах, близких к падающему излучению, аддитивно содержит вклады от рассеяния на флуктуациях плотности – рэлеевское рассеяние, рассеяние на тепловых флуктуациях (мандельштам-бриллюэновское рассеяние) и рассеяние на дефектах, примесях, дислокациях, несовершенствах решетки – упругое рассеяние.

Каждый из этих вкладов может быть выделен по угловым, температурным и частотным зависимостям полной интенсивности рассеяния. Однако для высококачественных монокристаллов вклад упругого рассеяния при нормальных условиях на дефектах, которые и определяют акустические потери, пренебрежимо мал. Влияние несовершенства решетки может сказываться косвенно через изменение упругих модулей, фотоупругих констант и флуктуаций анизотропии (в том числе оптической) кристалла. Это может повлиять на степень деполяризации рассеянного света. При рассеянии света под углом 90° степень деполяризации реального кристалла будет определяться анизотропией его поляризуемости при рассматриваемой симметрии и вкладом в анизотропию тензора поляризуемости от дефектов несовершенства структуры [82].

Найдем изменение степени деполяризации, связанное с дефектами кристаллической решетки, для случая пьезоэлектрических кристаллов $\text{Pr}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ и $\text{Nb}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ [83].

Следует отметить, что кубические кристаллы ($\text{Pr}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ и $\text{Nb}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$) характеризуются наивысшей симметрией структуры и связанных с ней физических свойств. Кристаллы нецентросимметричного кубического класса (гексатетраэдр) оптически изотропны, обладают всего одним независимым пье-

зоэлектрическим модулем d_{14} и электрооптическим коэффициентом Γ_{41} ; тремя независимыми упругими постоянными: C_{11} , C_{12} , C_{44} ; одним коэффициентом теплового расширения α и диэлектрической проницаемостью ε . Перечисленные независимые коэффициенты тензоров соответствующих физических свойств обусловили относительную простоту применения этих кристаллов в пьезотехнике или электронике.

Плоскость рассеяния xy перпендикулярна оптической оси z кристалла; волновой вектор упругой волны, на которой происходит рассеяние, расположен в xy плоскости. Тогда, представляя коэффициенты рассеяния с соответствующими поляризациями как сумму вкладов от всех упругих волн, получим выражение для степени деполяризации ρ [84]:

$$\rho = \frac{a + bc_{44}^1}{c + dc_{44}^1} \text{ и } \frac{\delta\rho^1}{\rho^1} = \frac{\delta c_{44}^*}{c_{44}^*} = Q^{-1}, \quad (4.1)$$

где a , b , c , d – комбинации фотоупругих констант кристаллов P_{11} , P_{12} , P_{44} ; $\rho^1 = b - \rho$, c_{44}^1 – эффективный упругий модуль, представленный комбинацией упругих констант C_{11} , C_{12} , C_{44} , $c_{44}^* = c + dc_{44}^1$, Q^{-1} – акустические потери, вызванные ослаблением сигнала из-за рассеяния на примесях, дефектах и неоднородностях, изменяющих упругие модули c_{44}^1 .

Таким образом, степень деполяризации рассеянного света непосредственно связана с акустическими потерями и позволяет определить величину добротности из измерения поляризационных характеристик рассеянного света на любом заданном участке кристалла, освещенном сфокусированным лазерным лучом. При этом сканирование пятна по поверхности кристалла позволяет определить пространственное распределение добротности по объему без разрушения кристалла.

На рис. 4.1 представлена функциональная схема установки для определения добротности пьезоэлектрических кристаллов.

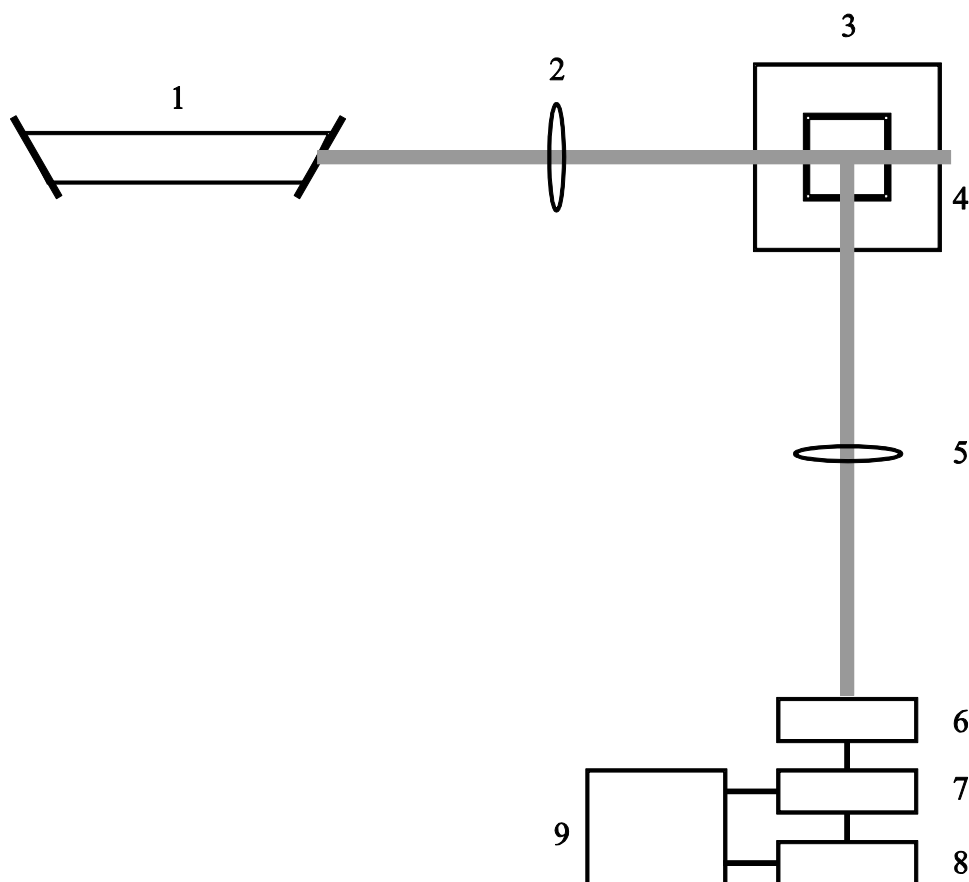


Рис. 4.1. Функциональная схема установки для определения добротности пьезокристаллов: 1 – гелий-неоновый лазер ЛГ-38 ($\lambda = 6328 \text{ \AA}$), 2 и 5 – фокусирующие линзы, 3 – кювета с иммерсионной жидкостью ($n = 1,50$), 4 – образец, 6 – поляризатор, 7 – фотоумножитель ФЭУ-79, 8 – цифровой вольтметр, 9 – микроЭВМ.

Лазерное излучение 1, поляризованное вдоль оптической оси кристалла, проходя через фокусирующую линзу 2, попадает на кювету 3 с образцом 4. Для снижения возможного влияния дефектов поверхности на процесс рассеяния необработанного пьезоэлектрического кристалла образец помещается в иммерсионную жидкость. Рассеянный свет под углом 90° к падающему свету и оптической оси z кристалла собирается линзой 5 через поляризатор 6 на фотоумножитель 7. Усиленный сигнал с фотоприемника подавался на цифровой вольтметр 8, и на один из каналов блока сопряжения микро ЭВМ 9, и измерялась величина интенсивности рассеянного света при комнатной температуре.

4.2. Апробация метода на примере кристаллов антимонитов $\text{Pr}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ и $\text{Nd}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$

На рис.4.2 представлена полученная зависимость интенсивности рассеянного света (I) от положения поляризатора (θ) при различных значениях добротности пьезокристалла $\text{Pr}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$. Как видно из рис.4.2 величина интенсивности рассеянного света увеличивается с уменьшением добротности Q . Это наиболее отчетливо проявляется при $\theta = 90^\circ$, т. е. при полном скрещивании поляризатора относительно падающего излучения на образец. Именно эта геометрия рассеяния наиболее чувствительна к качеству исследуемого кристалла. В то же время интенсивность рассеяния в малочувствительной геометрии ($\theta = 0^\circ$) может использоваться в качестве нормировки для контроля мощности возбуждающего излучения.

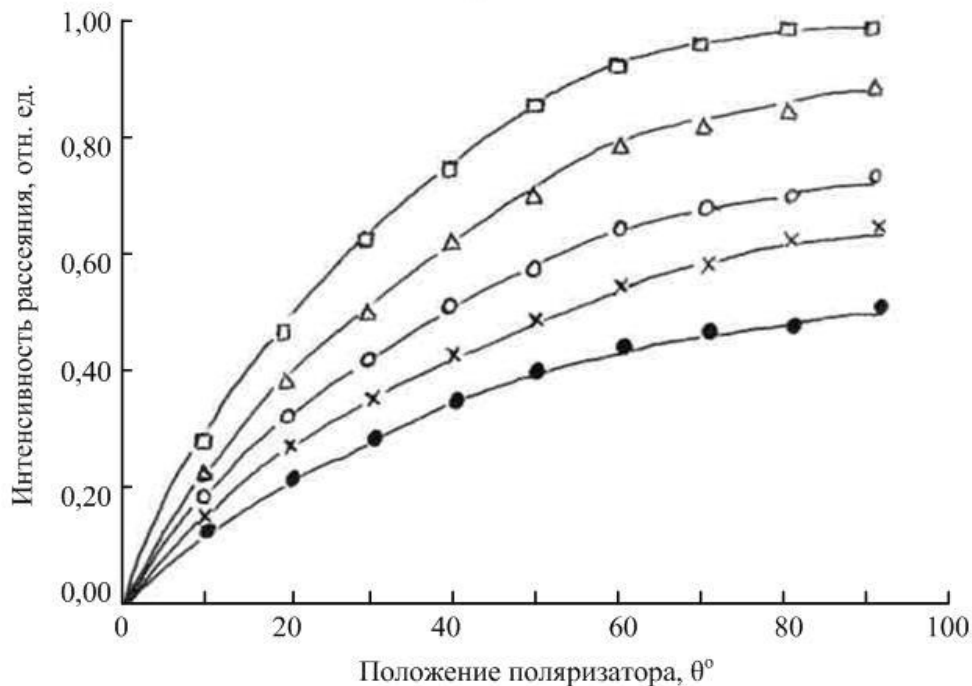


Рис. 4.2. Зависимости интенсивности рассеянного света (I) от положения поляризатора (θ°) при различных значениях добротности (Q) $\text{Pr}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ ($\square - 0,05 \times 10^3$; $\Delta - 0,11 \times 10^3$; $\circ - 0,92 \times 10^3$; $\times - 1,12 \times 10^3$; $\bullet - 1,45 \times 10^3$).

Таким образом, проводятся измерения интенсивности рассеянного излучения для четырех различных направлений поляризации I_{yx} , I_{zx} , I_{zz} и I_{yz} , где $I_{\alpha\beta}$ – интенсивность рассеянного излучения, поляризованного вдоль оси β , при падающем излучении с поляризацией вдоль оси α , где $\alpha = y, z$ и $\beta = x, z$. Используя численные значения четырех интенсивностей, вычисляем степень деполяризации ρ :

$$\rho = \frac{I_{yx} + I_{zx}}{I_{zz} + I_{yz}} \quad (4.2)$$

Нами были проведены измерения для кристаллов $\text{Pr}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ с предварительно измеренными значениями добротности $Q = 0,05; 0,11; 0,92; 1,12; 1,45 \times 10^6$. Аналогичные измерения были выполнены также для кристаллов $\text{Nb}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ со следующими известными добротностями; $Q = 0,06; 0,09; 0,16; 0,33; 0,89; 1,68 \times 10^3$.

На рис. 4.3 приведена зависимость степени деполяризации ρ от величины добротности Q пьезокристаллов $\text{Pr}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ и $\text{Nb}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$. Видно, что степень деполяризации квазиупругого рассеяния действительно коррелирует с величинами добротности пьезоэлектрических кристаллов и зависимость в исследованном диапазоне добротностей близка к экспоненциальной. Разброс величин добротности, вычисленных из 10 серий измерений образцов в одной точке блока, не превышает $< 5\%$.

Были проведены измерения для нескольких образцов $\text{Pr}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ с неизвестными добротностями, которая была оценена по полученным результатам. Последующие прямые измерения, выполненные методом пьезорезонанса, также подтвердили, что точность оптического метода не хуже 5% . Следует отметить, что оптический метод для проведения измерений не требует изготовления пьезорезонатора и позволяет определять добротность любой точки

пьезокристалла, ограниченной только размерами пятна сфокусированного лазерного луча.

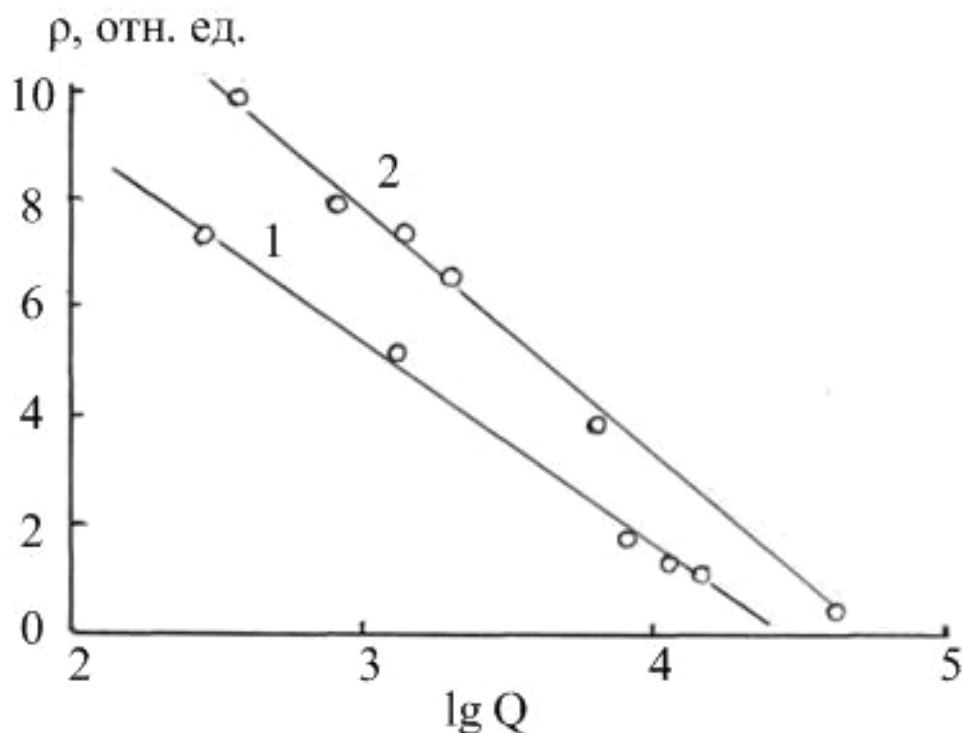


Рис. 4.3. Зависимость степени деполяризации (ρ) квазиупругого рассеяния света от добротности образцов (Q) кристаллов $\text{Pr}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ (1) и $\text{Nb}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ (2).

Метод позволяет с 5%-ной точностью определять добротность в любой точке пьезоэлектрического блока, ограниченной только размерами пятна сфокусированного лазерного луча. Это дает возможность отказаться от изготовления пьезоэлементов, механической обработки, полировки кристаллических блоков, нагрева образцов, а также повысить выход пьезорезонаторов, микрогенераторов или фильтров за счет выявления в кристаллическом блоке областей высокой добротности и избежать операции изготовления пьезорезонаторов или других элементов из участков блока с низкой добротностью.

ВЫВОДЫ ГЛАВЫ 4

Неразрушающий метод контроля качества кристаллов, основанный на измерении степени деполяризации квазиупругого рассеяния апробирован на кристаллах семейства антимонитов.

Установлена связь степени деполяризации рассеянного света с акустической добротностью в кристаллах $\text{Pr}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ и $\text{Nd}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Автоматизирована установка для регистрации спектров КР в кристаллах. Схема синхронной регистрации с модуляцией интенсивности возбуждающего излучения позволяет получать спектральный сигнал в условиях сильной посторонней засветки.

В спектрах КР кристалла $\text{Pr}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ при повышении температуры обнаружено восстановление мягкой моды ниже точки фазового перехода. Обнаруженный фазовый переход при 735 К из предполагаемой высокотемпературной фазы $Im\bar{3}m$ в фазу комнатной температуры $I-43m$ описывается неприводимым представлением фазы $\tau_4(\kappa_{11}) - A_{2u}$ и связан со смещением атомов О и Sb.

В результате исследований изочастотных спектров КР монокристаллов $\text{Er}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$, $\text{Gd}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$, $\text{Nd}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ и $\text{Pr}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ были установлены температуры фазовых переходов 643, 714, 726, 735 К соответственно. Имеется хорошая корреляция между интенсивностью изочастотной зависимости, константы Кюри – Вейсса и положением точки структурного фазового перехода.

Получена зависимость коэффициента поглощения в ИК области от концентрации примеси лантана в кристалле $\text{Pr}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$. Рассчитаны абсолютные значения коэффициента поглощения.

Неразрушающий метод контроля качества кристаллов, основанный на измерении степени деполяризации квазиупругого рассеяния апробирован на кристаллах семейства антимонитов. Установлена связь степени деполяризации рассеянного света с акустической добротностью в кристаллах $\text{Pr}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ и $\text{Nd}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$.

Диссертационная работа выполнена в Худжандском Государственном Университете имени академика Б. Гафурова, Республика Таджикистан. Все основные результаты диссертации получены автором самостоятельно. Научный руководитель М.Ф. Умаров принимал участие в постановке задачи исследований, обсуждении экспериментальных результатов и их интерпретации.

В заключение выражаю свою искреннюю благодарность моему научному руководителю, доктору физико-математических наук, профессору М. Ф. Умарову за предоставление интересной темы и постоянную помощь, а также к.ф.-м.н. А. С. Орешонкову за обсуждение полученных результатов.

Приношу свою благодарность председателю президиума КНЦ СО РАН академику В.Ф. Шабанову, директору Института физики им. Л.В. Киренского СО РАН Н. В. Волкову и зам. директора А. Н. Втюрину за поддержку и предоставление мне возможности защищаться в диссертационном совете ИФ СО РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гинзбург В. А. О рассеянии света вблизи точек фазового перехода второго рода // Докл. АН СССР. – 1955. – № 2. – С. 240–243.
2. Гинзбург В. А. Рассеяние света вблизи точек фазовых переходов в твердом теле // Успехи физ. наук. – 1962. – Т. 77. – № 4. – С. 621–638.
3. Леванюк А. П. К теории фазовых переходов второго рода // Физ. твердого тела. – 1963. – Т. 5. – № 7. – С. 1776–1783.
4. Ландау Л. Д. Рассеяние рентгеновских лучей кристаллами вблизи точки Кюри // Журнал экс. и теор. физики. 1937. – Т. 7. – № 11. – С. 1232–1241.
5. Cochran W. Crystal Stability and the Theory of Ferroelectricity // Adv, Phys. 1961. – v. 10. – № 40. – P. 401–420.
6. Камминз Г. З., Леванюк А. П. Рассеяние света вблизи точек фазовых переходов. М.: Наука, 1990, 412 с.
7. Гинзбург В. Л., Леванюк А. П., Собянин А. А. Рассеянии света вблизи точек фазовых переходов в твердом теле // Успехи физ. наук. – 1980. – Т. 130. – № 4. – С. 615–673.
8. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статическая физика. М.: Наука, 1976, 583 с.
9. Леванюк А. П. О рассеянии света вблизи точек фазового переходов // Журнал эксп. и теор. физики. 1976. – Т. 70. – С. 1253–1268.
10. Гинзбург В. Л., Собянин А. А. Сверхтекучесть гелия II вблизи λ -точки // Успехи физ. наук. 1976. – Т. 120. – № 2. – С. 153–216.
11. Паташинский А. З., Покровский В. А. Флуктуационная теория фазовых переходов // 2-е изд., перераб. -М.: Наука, 1982. -381 с.
12. Стенли Г. Фазовые переходы к критические явления. – М.: Наука, 1973. – 491 с.

13. Ма III. Современная теория критических явлений. – М.: Мир, 1981. – 368 с.
14. Fleury P.A. Recent developments in the spectroscopy of structural phase transition // Proceedings of the third International Conference on Light scattering in Solids, July 25-30, 1975. – Brazil: Campinas, 1975. – P. 747-760.
15. Ginzburg V. L., Levanyuk A. P., Sobyenin A. A. Light scattering near phase transition points in solids // Phys. Reports. 1980. – V. 57. – P. 151–240.
16. Леванюк А.П. К феноменологической теории аномалий термодинамических величин вблизи точек фазовых переходов второго рода в сегнетоэлектриках // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1965. – Т. 28. – С. 879–881.
17. Вакс В.Г., Ларкин А.И., Пикин С.А. О методе самосогласованного поля при описании фазовых переходов // Журнал эксп. и теор. физики. 1966. – Т. 51. – С. 361–375.
18. Леванюк А.П., Собынин А.А. О фазовых переходах второго рода без расходимостей во вторых производных термодинамического потенциала // Письма в ЖЭТФ. 1970. – Т. II. – С. 540–543.
19. Умаров М. Исследование передемпфированных мягких мод методом изостатного комбинационного рассеяния света в кристаллах. – Дисс... канд. физ.-мат. наук / Красноярск, 1983. – 184 с.
20. Gorelik V. S., Umarov B. S., Umarov M. «Non-central» Peaks in Light Scattering Spectra of Lithium Tantalate and Quarts at Phase Transition // J. Physique. – 1981. – V. 42. – P. 764–766.
21. Gorelik V. S., Umarov B. S. and Umarov M. On the Connection between Isofrequency Temperature Dependences of Inelastic Light Scattering and Dielectric Anomalies in Lithium Niobate Crystals // Phys. St. Sol(b). – 1983. – V. 120. – № 131. – P. 131–136.

22. А.С. 1561662 СССР, МКИ G 01 № 21/00. Способ контроля качества кристаллов пьезокварца / А. А.Аникьев, М.Умаров, Б. С.Умаров, А. Б.Ильяев (СССР). – № 4386524; Заявл. 01.03.68; Опубл. 03.01.90. – 2 с.
23. Умаров М., Ашуrow Х. Б. Структурные особенности сегнетоэлектрических кристаллов ниобата лития и влияние примесей на температуру фазового перехода // Докл. АН РТ. 1985. – Т. 38. – № 7. – С. 294–297.
24. Умаров М., Кадыров А. Л., Козиев К. С. Комбинационное рассеяние света в сегнето- и пьезоэлектриках. Худжанд, 2003. – 163с.
25. Firstein L. A., Barbosa G. A. Combined Raman Brillouin in SrTiO_3 near 110 K Phase Transition // Proceedings of the 3-d International Conference on Light Scattering in Solids (Brazil, 1975, July 25–30)/ Brazil.: Campinas. – 1975. –P. 866–871.
26. Lazay P. D. Lunacek J. H., Clark N. A. and Benedek G. B. Light Scattering Spectra of Solids // Ed. G. B.Wright. N. Y., Springer. – 1969. –P. 593.
27. Johnston W. D. and Kaminov J. P. Temperature Dependence of Raman and Rayleigh Scattering in LiNbO_3 and LiTaO_3 // Phys. Rev. – 1968. – V. 168. – № 5. – P. 1045–1054.
28. Мандельштам Л. И., Лифшиц Е. М. // Механика сплошных сред. М.: Гостехиздат. 1954. – 376 с.
29. Гинзбург В. Л., Леванюк А. П. О комбинационном рассеянии света вблизи точек фазового перехода второго рода // Журнал эксп. и теор. физики. – 1960. – Т. 39. – № 1. – С. 192–196.
30. Scott J. F., Porto S. P. S. Longitudinal and Transverse Optical Lattice Vibrations in Quarts // Phys. Rev. – 1967. –V. 161. – № 3 –P. 903–910.
31. Scott J. F. Evidence of Coupling between One- and Two-Phonon Excitations in Quartz // Phys. Rev. Lett. – 1968. –V. 21. – № 13. –P. 907–910.

- 32.Scott J. F., Katiyar R. Raman Spectroscopy of Structural Phase Transitions // Indian Journ. of Pure Appl. Phys. – 1971. –V. 9. – № 11. -P. 950–957.
- 33.Scott J. F. Hybrid Phonons and Anharmonic Interactions in AlPO_4 // Phys. Rev. Lett. – 1970. –V. 24. –P. 1107–1111.
- 34.Scott J. F. Raman Spectra and Lattice Dynamics in Berlinite (AlPO_4) // Phys. Rev. – 1971. –v. B4. – № 4. –P. 1360–1366.
- 35.Johnston W. D. Jr. and Kaminov J. P. Temperature Dependence of Raman and Rayleigh Scattering in LiNbO_3 and LiTaO_3 // Phys. Rev. – 1968. –V. 168. – № 5. –P. 1045–1054.
36. Халезов А. А., Горелик В. С., Сущинский М. М. Закон дисперсии и температурная зависимость константы затухания поляритонов в кристаллах LiNbO_3 // Кристаллография. – 1978. – Т. 23. – С. 1206–1210.
- 37.Абдуллоев Н. С. Исследование дисперсии диэлектрических характеристик кристаллов ниобата и танталата лития методом комбинационного рассеяния // Дисс. ... канд. физ. –мат. наук. –Душанбе. – 1982. – 167 с.
- 38.Аникьев А. А., Горелик В. С., Умаров Б. С. Связанное состояние вблизи точки фазового перехода в кварце // Физ. тв. тела. – 1984. – Т. 26. – С. 2772–2776.
- 39.Кавасаки К. // Квантовая теория поля и физика фазовых переходов. -М.: Мир. – 1975. –Гл. 4.
- 40.Хохенберг П. // Квантовая теория поля и физика фазовых переходов. -М.: Мир. – 1975. –Гл. 5.
- 41.Steigmeier E.P. Light scattering near structural phase transitions // Ferroelectrics. – 1974. – V.7. – P.65-70.
- 42.Furman E., Brafman O., Makovsky J. Phonons and Ferroelectric Phase Transitions in SbSBr and SbSI and Their Solid Solutions // Phys. Rev. B. –1973. –V.8, № 5. – P. 2341–2348.

43. Барта Ч., Каплянский А.А., Кулаков В.В., Малкин Б.З., Марков Ю.Ф. Спектры комбинационного рассеяния и структурный фазовый переход в несобственных ферроэластиках Hg_2Cl_2 и Hg_2Br_2 // Журнал эксп. и теор. физики. – 1976. – Т. 70. – С. 1429–1444.
44. Горелик В.С., Иванова С.В., Кучерук И.В., Струков Б.А., Халезов А.А. Температурная зависимость спектров комбинационного рассеяния света в LiNbO_3 // Физика тв. тела. – 1976. – Т. 18. – С. 2297–2300.
45. Иванова С.В., Горелик В.С., Струков Б.А. О связи спектров комбинационного рассеяния с диэлектрическими свойствами кристаллов ниобата и танталата лития // Препринт физического ин-та АН СССР. Москва, 1978. – № 124. – 25 с.
46. Абдуллоев Н.С., Горелик В.С., Умаров Б.С. Эффективная мягкая мода в колебательных спектрах ниобата и танталата лития // Препринт физического ин-та АН СССР. Москва, 1982. – № 16. – 21 с.
47. Loudon R. Raman effect in crystals // Adv. Phys. – 1964. – Vol. 13, – P. 423–485.
48. Heizeberg G. Molecular Spectra and Molecular Structure // II. Infrared and Raman spectra of Polyatomic Molecules. D. Van Nostrand Co. – New-York. – 1945. – P. 43–51.
49. Андерсон А. Применение спектров комбинационного рассеяния. – М.: Мир, 1977. – 586 с.
50. Damen T.C., Porto S.P.S., Tell B. Raman effect in zinc oxide // Phys. Rev. – 1966. – Vol. 142, no 2. – P. 142–174.
51. Фотоэлектрические приборы /Соболева Н. А., Берновский А. Г., Чечик Н. О. и др. М.: Сов. радио. – 1965. – 256 с.
52. Паспорт ФЭУ-79.
53. Перцев А.Н., Писаревский А.Н. Одноэлектронные характеристики ФЭУ и их применение. – М.: Атомиздат, 1971. – 77 с.

54. Горелик В.С., Умаров Б.С. Введение в спектроскопию комбинационного рассеяния света в кристаллах. Душанбе.: Дониш, 1982. – 281 с.
55. Паспорт источника постоянного тока ВС-22.
56. Паспорт спектрометра ДФС-24.
57. Умаров М., Резник Л. Б. Градиентная кювета для оптических исследований // Рац. предложение. – 1988. – № 32/88.
58. Умаров Б. С. Исследование комбинационного рассеяния света в системе твердых растворов на основе полупроводниковых соединений ZnS и CdS // Дисс. ... канд. физ. – мат. наук. ФИАН СССР. – М., 1972. – 110 с.
59. Гукалова А.Г., Глякин В.П., Цейтлин М.Н. Структурные исследования антимонов празеодима и индия // Координационная химия. – 1987. – Т. 13, № 7. – с. 918-921.
60. Умаров М.Ф., Втюрин А.Н., Ходжибаев А.К. Структурные и сегнетоэлектрические свойства соединений $R_3Sb_5O_{12}$ ($R = Gd, Pr, Nd, Er$) // Труды 13-го Международного симпозиума «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» ОДРО-13, Ростов-на-Дону, п. Лоо, 16-21 сентября 2010г., Т.2. – С.178–181.
61. Курбанов Х.М., Цейтлин М.Н., Бигурин Р.Ч. и др. Гидротермальный синтез и физико-химические свойства монокристаллов $R_3Sb_5O_{12}$ ($R = La, Pr, Tb, Yb$) со структурой типа $R_3Sb_5O_{12}$ // Доклады АН РТ. – 1981. – Т. 24, № 8. – С. 494–498.
62. А.С. 1561662 СССР, МКН G 01 №21/00. Способ контроля качества кристаллов пьезокварца / А.А. Аникьев, М. Умаров, Б.С. Умаров, А.Б. Ильев (СССР). – № 4386524; Заявл. 01.03.88; Опубл. 03.01.90. – 2 с.
63. Venevtsev Yu. N., Bychurin R. Ch., Kurbanov Kh.M. Ferro- and piezoelectrics of a new structural type $R_3Sb_5O_{12}$ ($R = In, Se, La, Pr, Tb, Yb$) // Ferroelectrics. – 1982. – Vol. 45, no 3. – P. 211–217.

64. Андрианов В.И., Сафина З.Ш., Тарнопольский Б.Л. Автоматизированная система программ для расшифровки структур кристаллов // Ротапринт ОИХФ. Черноголовка, 1975.
65. Курбанов Х.М., Бутикова Н.Б., Гукалова А.Г., Глякин В.Т. Кристаллическая структура антимонита празеодима $\text{Pr}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ // Доклады АН СССР. – 1985. – Т.281, №5. – С.1119–1121.
66. Kurbanov Kh.M., Tseitlin M.N and Raevskii, (1984) // Izv. Akad. Nauk, SSSR, Ser. Neorg. Mat. 20, 1199.
67. Botto I.L., Baran E.J., Cascales C., Rasines I., Saez Puche R. // Journal of Physics and Chemistry of Solids, 52, 431 (1991)
68. Fraser E.B. Measurements of crystal's absorption // Frequency. – 1966. – Vol. 1. – P. 18–21.
69. Dodd D.M., Fraser E.B. The 3000–3900 cm^{-1} absorption bands and anelasticity in crystalline α -quartz // J. Phys. Chem. Solids. – 1965. – Vol. 26. – P. 673–682.
70. США. Патент № 3351757. Публикация 1967. Ноябрь 7, Т. 844. № 1.
71. Кадыров А. Л., Козиев К. С., Умаров М. Особенности неупругого рассеяния света в кристаллах $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ вблизи температуры сегнетоэлектрического фазового перехода // Национальный патентно-информационный Центр под № 54(1599) от 02 июня 2003г. – 16 с.
72. Singh S., Droegert D. A., Geusic J. E. Optical and Ferroelectric Properties of Barium Sodium Niobate // Phys. Rev. – 1970. – V. B2. – P. 2709–2724.
73. Рустамов Х. Ш., Горелик В. С., Кузьминов Ю. С. и др. Исследование спектров комбинационного рассеяния кристаллах ниобата бария-стронция // Физ. тв. тела. – 1976. – Т. 18. – С. 3416–3422.
74. Умаров М.Ф., Ходжибаев А.К., Козиев К.С., Ахмедов С.Ш., Диэлектрические свойства кристаллов семейства $\text{R}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ ($\text{R} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Er}$) // Вестник Таджикского национального университета, 1/2(106), 2013, С.150-155

75. Горелик В.С., Умаров Б.С., Умаров М. Изочастотные температурные зависимости неупругого рассеяния света и их связь с диэлектрическими аномалиями в кристаллах ниобата лития // Препринт физического ин-та АН СССР. Москва, 1982. – № 66. – 25 с.
76. Горелик В.С., Умаров Б.С., Умаров М. О связи изочастотных температурных зависимостей неупругого рассеяния света и их связь с диэлектрическими аномалиями в кристаллах ниобата лития // Краткие сообщения по физике. – 1983. – №5. – С.8–13.
77. Адхамов А.А., Аникьев А.А., Умаров Б.С., Умаров М. Применение изочастотного метода КРС для определения времени релаксации параметра порядка кристаллов вблизи точек фазовых переходов // Доклады АН СССР. – 1986. – Т.286. – № 3. – С. 606–610.
78. Аникьев А.А., Умаров Б.С., Умаров М. Определение времени релаксации параметра порядка изочастотным методом КРС // Физ.тв.тела. – 1986. – Т. 28, № 4. – С. 1228–1230.
79. Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А., Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. – Л.:Наука, 1971. – 475 с.
80. Материалы XI Всесоюзной конференции по акустоэлектронике и квантовой акустике. Часть II. Душанбе, 1981 – 273 с.
81. Смагин А.Г., Ярославский М.И. Пьезоэлектричество кварца и кварцевые резонаторы. – М., Энергия. – 1970 – 183 с.
82. Умаров М., Юрин М., Грузиненко В., Миленин П. Спектроскопическое исследование качества пьезоэлектрических кристаллов // Наноиндустрия. – 2010. – № 1. – С. 42–44.
83. Курбанов Х.М., Бутикова Н.Б., Гукалова А.Г., Глякин В.Т. Кристаллическая структура $\text{Pr}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ // Докл. АН СССР. – 1984. – Т. 24, № 4. – С. 893–896.

84. Умаров М.Ф., Козиев К.С., Ходжибаев А.К. Оптический метод контроля акустической добротности пьезоэлектрических кристаллов $\text{Pr}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ и $\text{Nb}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ // Ученые записки ХГУ. – 2012. – № 2 – С58–63.