

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК  
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

**КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ**  
**85 ЛЕТ ИССЛЕДОВАНИЙ**

Редактор  
доктор физико-математических наук  
А. Н. Втюрин

Красноярск  
Институт физики им. Л. В. Киренского СО РАН  
2013

**УДК 535.361**  
**К63**

**Авторский коллектив:** Александровский А. С., Алексеев В. А., Анохин А. С., Архипкин В. Г., Афанасьев В. П., Беркут А. И., Водчиц А. И., Войнов Ю. П., Воронов В. Н., Втюрин А. Н., Герасимова Ю. В., Головкин Ю. И., Горелик В. С., Горяйнов С. В., Ефремов В. В., Жиленко М. П., Земсков К. И., Злобина Л. И., Калинин В. Т., Колесникова Е. М., Крылов А. С., Крылова С. Н., Кудрявцева А. Д., Лисичкин Г. В., Марков Ю. Ф., Мельник Н. Н., Мухортов В. М., Мысливец С. А., Обрядина Е. Ю., Орешонков А. С., Орлов В. А., Палатников М. Н., Пикуль О. Ю., Рогинский Е. М., Свербиль П. П., Сидоров Н. В., Смирнов Б. М., Теплякова Н. А., Чернега Н. В., Эрлих Г. В., Юзюк Ю. И., Яничев А. А.

**Комбинационное рассеяние – 85 лет исследований:** Коллективная монография. Редактор – Александр Николаевич Втюрин. Красноярск: Институт физики им. Л. В. Киренского СО РАН, 2013. – 232 с.

В коллективной монографии представлены систематизированные обзоры ведущих специалистов, принявших участие во всероссийской юбилейной конференции «Комбинационное рассеяние – 85 лет исследований», (26.08.2013–29.08.2013 г., Красноярск, Институт физики им. Л. В. Киренского СО РАН). В монографии освещены современные направления исследований комбинационного рассеяния света, включающие как традиционные области применения спектроскопии КР (колебательную спектроскопию конденсированных сред различной природы), так и принципиально новые области, такие, как спектроскопия фотонных кристаллов.

Монография представляет интерес для специалистов по оптике, физике твёрдого тела, физике элементарных возбуждений в конденсированных средах, молекулярной физике, биофизике, химии и технологии материалов. Монография издана при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 13-02-06098), Красноярского краевого фонда поддержки научной и научно-технической деятельности (доп. соглашение № 8/13 к соглашению № 17 от 14.08.09) и ЗАО «Найтек Инструментс».

ISBN 978-5-904603-02-1

# ИЗОЧАСТОТНАЯ КОМБИНАЦИОННАЯ ОПАЛЕСЦЕНЦИЯ НА МЯГКИХ МОДАХ ВБЛИЗИ ТОЧКИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА

Горелик В. С.

Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН,

Москва, 119991, Россия

*E-mail: gorelik@sci.lebedev.ru*

Исследования особенностей рассеяния света вблизи точек фазовых переходов относятся к фундаментальной проблеме физики, впервые сформулированной в классических работах по опалесценции Смолуховским (1908 г.) и Орнштейном с Цернике (1918 г.). Исследования особенностей комбинационного рассеяния света при структурных фазовых переходах в конденсированных среды были выполнены Ландсбергом и Мандельштамом [1] в 1929 г., т.е. практически сразу после открытия явления комбинационного рассеяния света. В этой работе были изучены изменения в спектрах комбинационного рассеяния при  $\alpha$ - $\beta$  переходе в кристаллическом кварце, происходящем при высокой температуре ( $T = 846$  К). Большой интерес к продолжению экспериментальных исследований спектров комбинационного рассеяния в вблизи точек структурных фазовых переходов кристаллах возник после основополагающих работ [2–4] В. Л. Гинзбурга, основанных на развитии полуфеноменологической теории Ландау фазовых переходов первого и второго рода. В теории В. Л. Гинзбурга было предсказано возрастание интенсивности рассеяния света при приближении к точке фазового перехода и проявление в спектре комбинационного рассеяния так называемой мягкой моды, т.е. нормального колебания кристаллической решётки, частота которого должна устремляться к нулю по мере приближения к точке фазового перехода. Возрастание интенсивности рэлеевского рассеяния в узком температурном диапазоне вблизи точки  $\alpha$ - $\beta$  превращения в кристаллическом кварце был обнаружен в работе [5] И. А. Яковлева, Л. М. Михеевой и Т. С. Величкиной. В дальнейшем выяснилось [6], что критическая опалесценция, наблюдаемая при фазовом переходе в кристаллическом кварце, носит статический, а не динамический характер; возрастание интенсивности рассеяния света при этом было объяснено присутствием кластеров низкотемпературной фазы в точке фазового перехода.

Систематические поиски [7–10] эффекта мягкой моды в спектрах комбинационного рассеяния вблизи точек структурных фазовых переходов показали, что действительно такой эффект обнаруживается для ряда сегнетоэлектриков ( $\text{LiTaO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{SbSI}$ ), сегнетоэластиков ( $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) и др. В некоторых кристаллах мягкая мода оказалась высокочастотным колебанием, что позволило измерить его частоту в непосредственной близости от точки фазового перехода. В то же время для большинства фазовых переходов в кристаллах (особенно для случаев высокотемпературных фазовых переходов) мягкая мода оказалась передемпфированной уже вдали от точки фазового

перехода, что не позволило проводить измерения её частоты в нужном температурном интервале. В наших работах [11–13] было предложено проводить анализ изочастотных зависимостей спектральной интенсивности неупругого рассеяния света при фиксированной частоте спектрометра (в области низких частот) с медленным изменением температуры при приближении к точке фазового перехода. При этом был обнаружен эффект аномального возрастания спектральной интенсивности неупругого рассеяния (эффект динамической опалесценции), обусловленный проявлением мягкой моды. В работе [14] аналогичная методика была использована для анализа особенностей размытых структурных фазовых переходов.

В данной работе приводятся особенности эффекта динамической опалесценции в нескольких типичных случаях и даётся сопоставление наблюдаемых закономерностей с теорией.

### К теории мягкой моды

В соответствии с полуфеноменологической теорией фазовых переходов Ландау вводится параметр перехода  $\eta$ , задающий симметрию низкотемпературной фазы и обращающийся в нуль выше точки фазового перехода. При этом имеет место следующее разложение в ряд по параметру  $\eta$  термодинамического потенциала:

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{A\eta^2}{2} + \frac{B\eta^4}{4} + \frac{C\eta^6}{6} + \dots + \frac{D(\nabla\eta)^2}{2}. \quad (1)$$

В условиях равновесия имеет место:

$$\left(\frac{\partial\Phi}{\partial\eta}\right)_{\eta=\eta_0} = 0; \quad \left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial\eta^2}\right)_{\eta=\eta_0} > 0. \quad (2)$$

Для фазовых переходов второго рода  $B > 0$ . Для простоты будем полагать также, что  $C = D = 0$ . Ниже точки фазового перехода ( $T < T_C$ ) получаем:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial\Phi}{\partial\eta}\right)_{\eta=\eta_0} &= A\eta_0 + B\eta_0^3 = \eta_0(A + B\eta_0^2) = 0. \\ \eta_0^2 &= -\frac{A}{B}, \quad A < 0. \end{aligned} \quad (3)$$

Выше точки перехода ( $T > T_C$ ) параметр порядка обращается в нуль ( $\eta_0 = 0$ ) и, в соответствии с (2),  $A > 0$ . Таким образом, приходим к выводу, что в точке фазового перехода  $A = 0$ . В качестве простейшего приближения используется зависимость:  $A = a|T - T_C|$ .

Флуктуации параметра порядка  $\eta = \eta_0 + \Delta\eta$  соответствуют колебаниям  $\Delta\eta$  кристаллической решётки, задающим симметрию низкосимметричной фазы. Из соотношения (2) получаем уравнения движения и температурную зависимость частоты  $\Omega_0$  соответствующего затухающего осциллятора:



$$\begin{aligned}
m\Delta\ddot{\eta} &= -\delta\Delta\dot{\eta} - A\Delta\eta - 3B\eta_0^2\Delta\eta; \\
\Delta\ddot{\eta} + \Gamma\Delta\dot{\eta} + \Omega_0^2\Delta\eta &; \\
\Gamma &= \frac{\delta}{m}, \quad \Omega_0^2 = -\frac{2A}{m}(T < T_C), \quad \Omega_0^2 = \frac{A}{m}(T > T_C); \\
\Omega_0^2 &= \frac{a(T_C - T)}{m}(T < T_C), \quad \Omega_0^2 = \frac{a(T - T_C)}{2m}(T > T_C).
\end{aligned} \tag{4}$$

Нормальное колебание кристаллической решётки, задающее симметрию низкотемпературной фазы, называется мягкой модой. Частота мягкой моды, в соответствии с (4), должна аномально уменьшаться при приближении к температуре перехода и обращаться в нуль в самой точке фазового перехода.

В сегнетоэлектриках параметром порядка является поляризация, а роль мягкой моды играет полярное поперечное колебание, соответствующее оптическому ТО-фонону. В сегнетоэластиках роль мягкой моды принимает акустическое колебание, что приводит к аномальному уменьшению скорости звука вблизи точки перехода. В случае сверхструктурных фазовых переходов «размягчение» соответствует фонону с отличным от нуля волновым вектором. В частности, это приводит к формированию несоизмеримых фаз, период кристаллической решётки которых несоизмерим с периодом исходной фазы (прафазы).

### К теории изочастотного рассеяния на мягкой моде.

#### Эффект динамической опалесценции вблизи точки фазового перехода

Спектральная интенсивность неупругого рассеяния света в приближении одной мягкой моды может быть представлена в виде:

$$I(\Omega, T) = \eta_0^2 [n(\Omega) + 1] \text{Im} \chi(\Omega, T). \tag{5}$$

Здесь  $n(\Omega)$  – известный фактор Бозе – Эйнштейна,  $\chi(\Omega, T)$  – восприимчивость, соответствующая мягкой моде. Для используемого приближения имеет место:

$$\chi(\Omega, T) = \frac{1}{\Omega_0^2 - \Omega^2 - i\Gamma\Omega}. \tag{6}$$

Ограничимся анализом фазовых переходов, происходящих при достаточно высоких температурах, когда

$$n(\Omega, T) = \frac{1}{\exp \frac{\hbar\Omega}{kT} - 1} \cong \frac{kT}{\hbar\Omega}, \tag{7}$$

и введём так называемую редуцированную спектральную интенсивность  $i(\Omega, x) = I(\Omega, T)/T$ ; при этом для низкосимметричной фазы ( $x = T_C - T$ ) получаем:

$$i(\Omega, x) = \frac{\eta_0^2(x)}{[\Omega_0^2(x) - \Omega^2]^2 + \Gamma^2 \Omega^2}. \quad (8)$$

Для температурной зависимости квадрата параметра порядка в случае фазовых переходов второго рода используется зависимость вида:  $(\eta_0)^2 = b(T_C - T) = bx$ . При этом для редуцированной спектральной интенсивности получаем выражение:

$$i(\Omega, x) = \frac{bx}{(ax - \Omega^2)^2 + \Gamma^2 \Omega^2}. \quad (9)$$

Естественно предположить, что в небольшом температурном интервале вблизи точки фазового перехода константа затухания мягкой моды несущественно изменяется с температурой, т. е.  $\Gamma \approx \text{const}$ . Анализируя функцию  $i(\Omega, x)$  на экстремум, приходим к выводу, что эта функция имеет максимум  $i_0$  при  $x = x_0 (T_0 = T_C - x_0)$ :

$$i_0 = \frac{\Gamma}{2\Omega(\sqrt{\Omega^2 + \Gamma^2} - \Omega)}, \quad (10)$$

$$x_0 = \frac{\Omega\sqrt{\Omega^2 + \Gamma^2}}{a} = T_C - T_0.$$

Для описания формы функции  $i(\Omega, x)$  вводится температурная ширина изочастотной зависимости  $\eta(\Omega) = |x_1 - x_2|$ , для которой значения  $x_1$  и  $x_2$  находятся как корни уравнения  $i(\Omega, x) = i_0/2$ . Нетрудно показать, что имеет место:

$$\eta(\Omega) = \frac{2\Omega}{a} \sqrt{3\Gamma^2 - 4\Omega(\sqrt{\Omega^2 + \Gamma^2} - \Omega)}. \quad (11)$$

При малых значениях частот для этой величины получаем:

$$\eta(\Omega) = \frac{2\Omega\Gamma\sqrt{3}}{a}. \quad (12)$$

Таким образом, теория предсказывает, что для фиксированной с помощью спектрометра частоте  $\Omega$  при приближении к температуре фазового перехода спектральная интенсивность изочастотного рассеяния на мягкой моде аномально возрастает, т. е. должен наблюдаться эффект динамической опалесценции. Теория предсказывает, что с уменьшением фиксированной частоты  $\Omega$  должно возрасть значение максимума  $i_0$  спектральной интенсивности, а температура  $T_0$  проявления этого максимума должна приближаться к температуре  $T_C$  фазового перехода.

### Результаты экспериментальных исследований

Остановимся сначала на результатах исследований комбинационного рассеяния в некоторых сегнетоэлектриках, претерпевающих структурные фазовые переходы типа смещения, близкие к переходам второго рода. Приме-

рами такого рода являются структурные фазовые переходы в одноосных сегнетоэлектриках танталата и ниобата лития. В частности, в кристаллах танталата лития фазовый переход от centrosymmetric фазы к полярной нецентросимметричной фазе происходит при  $T_C = 898$  К.

Рис. 1 иллюстрирует вид изотемпературных спектров комбинационного рассеяния на мягкой моде при  $X(ZZ)Y$  геометрии в широком интервале температур и, в частности, вблизи точки сегнетоэлектрического фазового перехода. Как видно из этого рисунка, уже вдали от точки структурного фазового перехода в этом кристалле спектр комбинационного рассеяния принимает континуальный характер, что затрудняет измерение частоты мягкой моды и частотных сдвигов при приближении к точке перехода. Ситуация усложняется в связи с тем, что, наряду с проявлением фундаментальных типов колебаний, в спектре комбинационного рассеяния обнаруживаются дополнительные моды (штрихованные обозначения), обусловленные двухфононными процессами или дефектами кристаллической решётки.

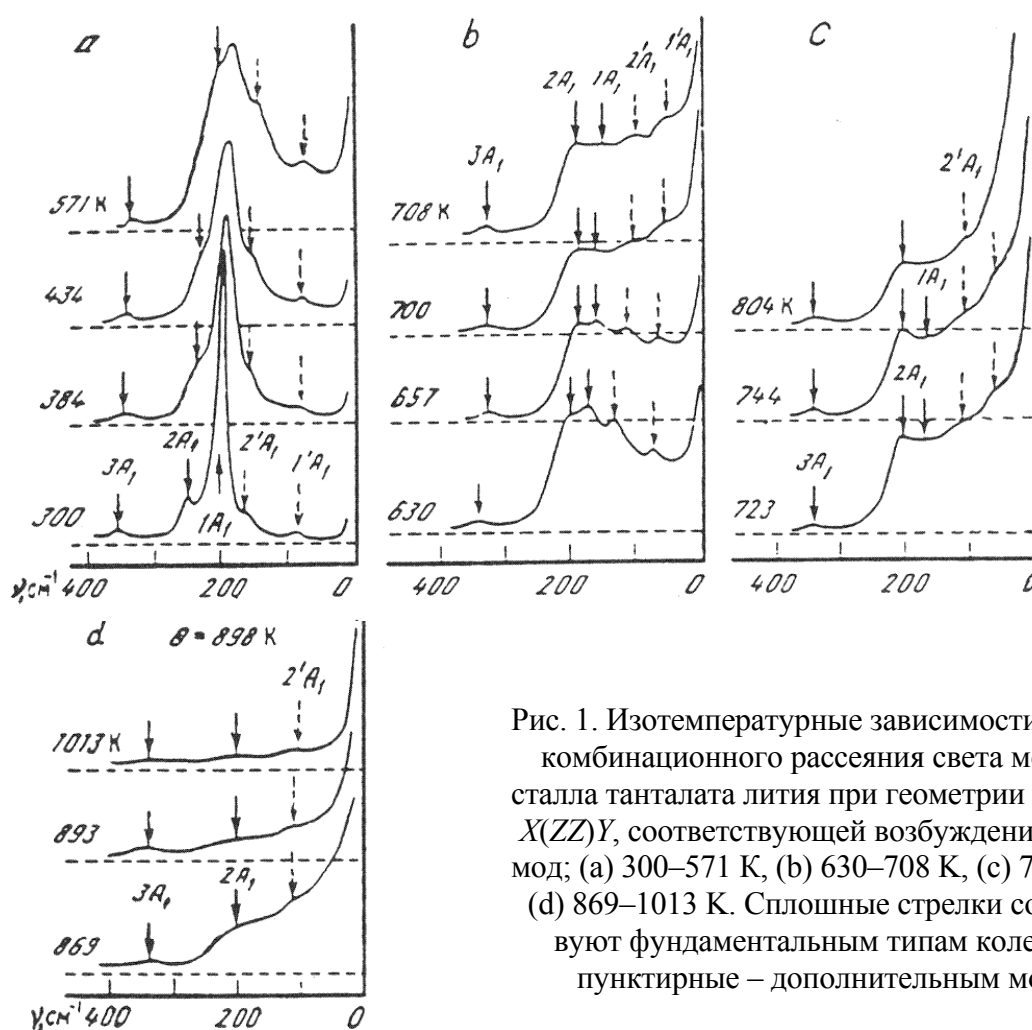


Рис. 1. Изотемпературные зависимости спектров комбинационного рассеяния света монокристалла танталата лития при геометрии рассеяния  $X(ZZ)Y$ , соответствующей возбуждению  $A_1(TO)$  мод; (а) 300–571 К, (б) 630–708 К, (с) 723–804 К, (д) 869–1013 К. Сплошные стрелки соответствуют фундаментальным типам колебаний, пунктирные – дополнительным модам.

Рис. 2 иллюстрирует соответствующие изочастотные температурные зависимости, полученные для фиксированных значений частот при медленном изменении температуры кристалла, при приближении к точке фазового перехода. Как видно из рис. 2, в соответствии с теорией изочастотных аномалий рассеяния света на мягкой моде, обнаруживается резкое возрастание спектральной интенсивности (эффект динамической опалесценции) при приближении к точке сегнетоэлектрического фазового перехода. При уменьшении фиксированной частоты  $\Omega$  от  $16$  до  $2 \text{ см}^{-1}$  максимум спектральной интенсивности возрастает более, чем на порядок.

На рис. 3 приведены экспериментальные данные и результаты расчётов на основе приведенной выше теории параметров  $i_0$ ,  $x_0$  изочастотных зависимостей, полученных для кристаллов танталата лития вблизи температуры сегнетоэлектрического фазового перехода. Как видно из этого рисунка, хорошее согласие теории с экспериментом имеет место для параметра  $i_0$ . Экспериментальные значения величины  $x_0$  удовлетворительно согласуются с теорией лишь вблизи температуры перехода, когда выполняется соотношение (10).

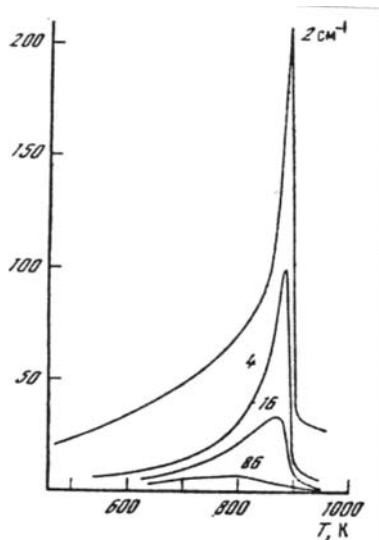


Рис. 2. Изочастотные температурные зависимости спектральной интенсивности рассеяния света на мягкой моде при приближении к точке фазового перехода ( $T_C = 898 \text{ K}$ ) в танталате лития при нескольких значениях фиксированных частот ( $2-86 \text{ см}^{-1}$ ).

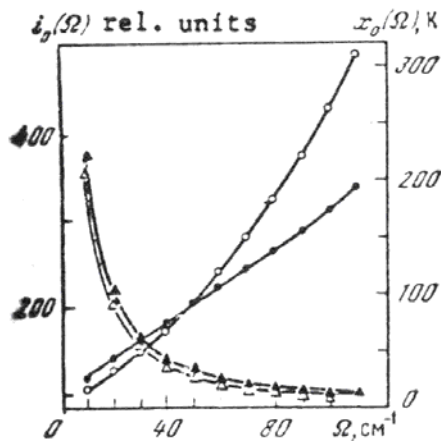


Рис. 3. Сравнение теории для рассчитанных параметров  $i_0(\Omega)$ ,  $x_0(\Omega)$  изочастотных зависимостей (полые треугольники и кружки) с экспериментальными данными (заполненные треугольники и кружки).

В качестве второго примера остановимся на особенностях комбинационного рассеяния света на мягкой моде вблизи точки  $\alpha$ - $\beta$  фазового превращения в монокристаллах кварца. На рис. 4 приведены изотемпературные спектры комбинационного рассеяния для этого кристалла при геометрии рассеяния  $X(ZZ)Y$ , соответствующей возбуждению в процессе рассеяния мягкой моды, в интервале температур 300–1125 К. При комнатной температуре фундаментальная мода, ответственная за фазовый переход, имеет частоту  $207\text{ см}^{-1}$ . При нагревании кристалла частота этой моды в спектре комбинационного рассеяния быстро уменьшается. Однако, при этом начинает возрастать интенсивность нефундаментального колебания (бифона), которое при дальнейшем возрастании температуры принимает на себя роль мягкой моды. Таким образом, имеет место так называемая «эстафетная передача мягкости» от одной моды к другой. При этом резонансное взаимодействие может происходить не только между фундаментальными типами колебаний, но и с дополнительными модами, обусловленными двухфононными процессами или дефектами кристаллической решётки. При приближении к точке фазового перехода изотемпературный спектр в области низких частот приобретает континуальный характер (см. рис. 4), что затрудняет провести измерения частоты и затухания мягкой моды в окрестности фазового перехода.

На рис. 5а, б приведены соответствующие изочастотные температурные зависимости спектров комбинационного рассеяния в монокристаллах кварца в интервале температур, включающем область фазового перехода (846 К). Измерения были выполнены для поляризационной геометрии  $X(ZZ)Y$  (а), соответствующей возбуждению мягкой моды, а также для геометрии  $X(ZX)Y$  (б), при которой мягкая мода запрещена правилами отбора.

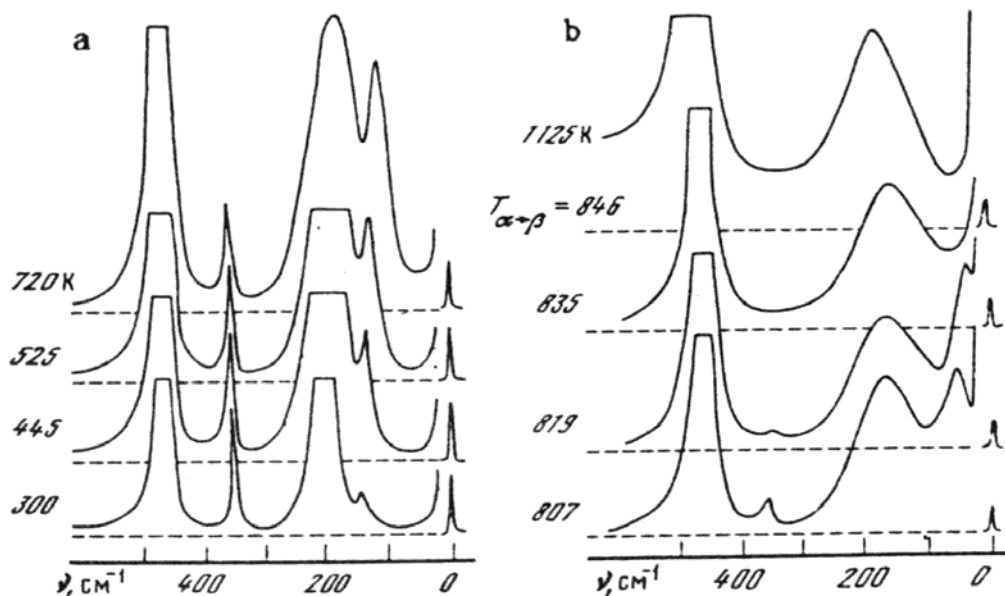


Рис. 4. Изотемпературные зависимости спектров комбинационного рассеяния в монокристалле кварца при геометрии рассеяния  $X(ZZ)Y$ ; а – интервал температур: 300–720 К; б – 807–1125 К

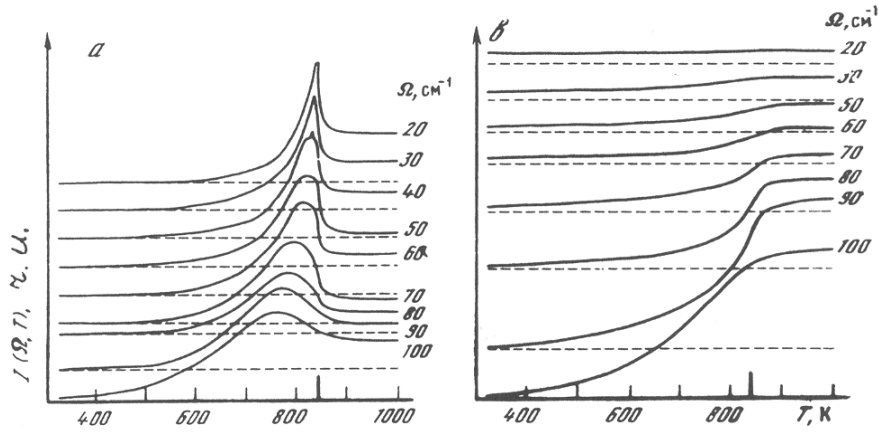


Рис. 5. Изочастотные температурные зависимости спектров комбинационного рассеяния в монокристалле кварца при фиксированных частотах  $\Omega$  для геометрии рассеяния  $X(ZZ)Y$ (a) и  $X(ZX)Y$ (b).

Как видно из этого рисунка, для геометрии рассеяния  $X(ZZ)Y$  в соответствии теорией изочастотного рассеяния на мягкой моде обнаруживаются аномалии спектральной интенсивности при уменьшении фиксированной частоты  $\Omega$  (эффект динамической опалесценции); для геометрии  $X(ZX)Y$  таких аномалий не обнаруживается.

Рис. 6 и 7 иллюстрируют характер изменения спектральной интенсивности изочастотных температурных зависимостей для сегнетоэлектриков со структурой перовскита: титаната бария и ниобата калия. При этом изочастотные зависимости были получены для поликристаллов, без проведения поляризационных измерений. Тем не менее и в этом случае обнаруживаются отчётливые скачки спектральной интенсивности (эффект динамической опалесценции) для трёх типов фазовых переходов, известных для структуры типа перовскита.

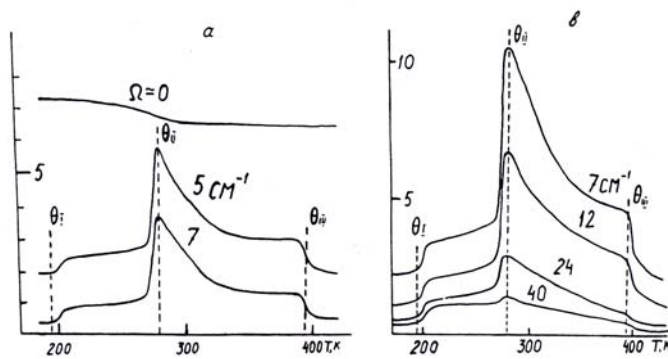
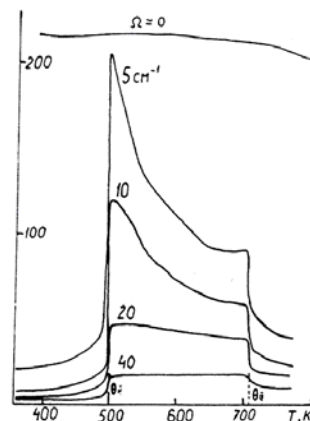


Рис. 6. Изочастотные температурные зависимости спектров комбинационного рассеяния в поликристалле титаната бария при фиксированных частотах  $\Omega$ ; а – 0,5,7  $\text{см}^{-1}$ ; б – 7,12,24,40  $\text{см}^{-1}$ .

Рис. 7. Изочастотные температурные зависимости спектров комбинационного рассеяния в поликристалле ниобата калия при фиксированных частотах  $\Omega$ : 0,5,10,20,40  $\text{см}^{-1}$ .



### Выводы

Таким образом, при изочастотной регистрации неупругого рассеяния света при геометрии рассеяния, соответствующей возбуждению мягкой моды, наблюдается аномальное возрастания спектральной интенсивности (эффект динамической опалесценции) при приближении температуры кристалла к точке фазового перехода. При этом максимум спектральной интенсивности возрастает при уменьшении фиксированной частоты регистрации сигнала неупругого рассеяния, а температура проявления этого максимума приближается к температуре фазового перехода. Предсказываемый теорией эффект аномального возрастания спектральной интенсивности комбинационного рассеяния на мягких модах вблизи точки структурного перехода хорошо подтверждается результатами экспериментальных исследований для кристаллов, претерпевающими фазовый переход типа смещения.

Предлагаемый метод изочастотной спектроскопии комбинационного рассеяния позволяет получить информацию о характеристиках мягких мод при структурных фазовых переходах как в случае высокочастотных, так и для сильно затухающих мягких мод. Более детальный количественный анализ изочастотных температурных зависимостей открывает возможности для уточнения критических индексов соответствующих фазовых переходов, получения температурных зависимостей параметра порядка, выявления температурного гистерезиса и установления других характеристик фазовых переходов. Возможность наблюдения аномалий спектральной интенсивности в поликристаллах и гетерогенных структурах позволяет получать данные о наличии структурных фазовых превращений в кристаллах без приготовления монокристаллических образцов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ; гранты № 11-02-00164, 12-02-00491, 12-02-90422, 12-02-90021, 13-02-90420, 13-02-00449.

## Литература

1. Landsberg G. S., Mandelstam L. I. Zeitschrift Phys., 58, 250 (1929).
2. Гинзбург В. Л. ДАН СССР, 105, 240 (1955).
3. Гинзбург В. Л. УФН, 77(4), 621 (1962).
4. Ginzburg V. L. and Levanyuk A. P. J.Phys. Chem. Soc., 5, 51 (1958).
5. Yakovlev I. A., Miheeva L. M., Velichkina T. S. DAN SSSR, 107, 675 (1956).
6. Shapiro S. M., Cummins H. Z. Phys. Rev. Lett., 21, 1578 (1968).
7. Dolino G., Bachheimer J. P. Ferroelectrics, 12, 173 (1976).
8. Scott J F. Indian Journal Pure and Applied Phys., 9, 950, (1971).
9. Penna A. F., Chaves A. S., Porto S.P.S. Solid State Commun., 19, 491, (1976).
10. Гинзбург В. Л. В Рассеяние света вблизи точек фазовых переходов. Ред. Г. З. Камминс и А. П. Леванюк. Москва, Наука, (1990) – С. 13.
11. Горелик В. С. Известия АН СССР, сер. физ., 49, 282, (1985).
12. Gorelik V. S. In Raman spectroscopy sixty years on. Ed. H. D. Bist, J R. Durig, J. F. Sullivan. Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo. (1989) – P. 473.
13. Gorelik V. S. In Inelastic light scattering in crystals. Ed. M. M. Sushchinsky. Nova Science Publishers, Commack, 180, 207 (1989).
14. Gavshin M. G., Pastukhov V. I. Ferroelectrics, 205, 81 (1998).



## КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ВО ФТОРИДАХ СО СТРУКТУРОЙ ЭЛЬПАСОЛИТА

Втюрин А. Н.<sup>1</sup>, Крылов А. С.<sup>1</sup>, Крылова С. Н.<sup>1</sup>, Горяйнов С. В.<sup>2</sup>,  
Орешонков А. С.<sup>1</sup> и Воронов В. Н.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт физики им. Л. В. Киренского СО РАН, Красноярск, 660036, Россия

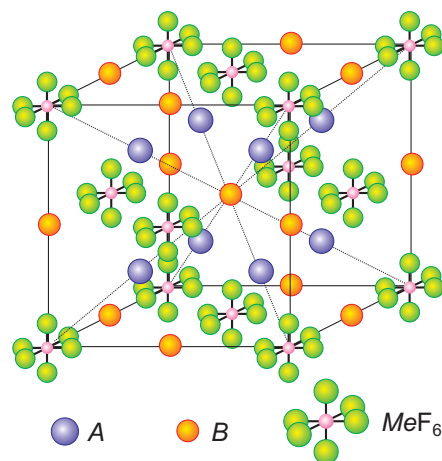
*E-mail: vtyurin@iph.krasn.ru*

<sup>2</sup>Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН,  
Новосибирск, 630090, Россия

*E-mail: svg@igm.nsc.ru*

Кристаллы фтор-содержащих эльпасолитов с общей формулой  $A_2BMeF_6$  (пространственная группа высокосимметричной  $G_0$  фазы  $Fm\bar{3}m$ ,  $Z = 4$ , структура показана на рис. 1) относятся к перовскитоподобным структурам, которые усиленно исследуются в последние десятилетия. Этот интерес связан, с одной стороны, с разнообразием их строения и чрезвычайно широким разнообразием наблюдаемых в них фазовых переходов [1]; с другой стороны, они представляют собой новый перспективный класс оптических материалов: они обладают более широким, чем традиционные оксиды, диапазоном прозрачности, а их спектральные свойства могут легко варьироваться путем частичного или полного замещения иона  $Me^{3+}$ . Фазовые переходы в перовскитоподобных структурах обычно связывают с нестабильностью решетки по отношению к смещению центрального иона в октаэдре  $MeX_6$  или с поворотом этих октаэдров, индуцированных конденсацией «мягкого» фонона. До настоящего времени такое смягчение решеточных мод наблюдалось в бром-, хлор- и кислород-содержащих эльпасолитах (см., например, [2–5]), и крайне редко – во фторидах [6]. Спектральные исследования фазовых переходов во фтор-содержащих эльпасолитах обычно затруднены высокими температурами этих переходов; исследованные в данной работе новые кристаллы этого семейства дают хорошую возможность для подобных измерений. В них температуры переходов достаточно низки ( $T_1 = 252$  К для  $Rb_2KScF_6$  и 283 К для  $Rb_2KInF_6$  в фазу  $G_1$  с пространственной группой  $I114/m$ ,  $Z = 2$  и  $T_2 = 223$  К

Рис. 1. Структура кубической фазы кристаллов эльпасолитов.



для  $\text{Rb}_2\text{KScF}_6$  и 264 К для  $\text{Rb}_2\text{KInF}_6$  в фазу  $G_2$  с пространственной группой  $P12_1/n1, Z = 2$ ) [7], что дает основания надеяться на меньшие эффекты ангармонизма, меньшие ширины спектральных линий и меньший уровень шумов.

Выполненные ранее первопринципные исследования спектра фононов и стабильности решетки кристалла  $\text{Rb}_2\text{KScF}_6$  [8] показали, что наблюдаемые в нем фазовые переходы могут быть индуцированы фононной неустойчивостью, однако экспериментальные исследования комбинационного рассеяния дали неоднозначные результаты [9–11]. В связи с этим нами были проведены приводимые здесь более детальные исследования этих кристаллов.

Колебательное представление группы симметрии кубической фазы в центре зоны Бриллюэна имеет вид:

$$\Gamma_{\text{vibr}} = A_{1g}(xx, yy, zz) + E_g(xx, yy, zz) + 2F_{2g}(xz, yz, xy) + F_{1g} + 5F_{1u} + F_{2u}.$$

В скобках показаны компоненты тензора рассеяния, в которых активны соответствующие колебания. В табл. 1 представлен симметричный анализ для трех кристаллов более подробно.

Симметрия свободного иона  $\text{MeF}_6^{3-}$  в этой фазе совпадает с его симметрией положения; частоты и представления колебаний свободных ионов по данным [12] приведены в табл. 2. Спектр комбинационного рассеяния в кубической фазе включает одно «жесткое» колебание решетки и три моды внутренних колебаний группы  $\text{MeF}_6$ , хотя низколежащее внутреннее колебание типа  $F_{2g}$  может взаимодействовать и смешиваться с колебанием решетки той же симметрии.

Согласно теоретико-групповому анализу [8,11], фазовый переход  $G_0-G_1$  может быть индуцирован конденсацией решеточной моды  $F_{1g}$ , которая не проявляется в спектре КР кубической фазы. Ниже этого фазового перехода она должна расщепиться на две активные в спектре моды, восстанавливающиеся при дальнейшем охлаждении. Кроме этого, и внутренние, ( $E_g$  и  $F_{2g}$ ) и решеточные ( $F_{2g}$ ) вырожденные колебания должны в этой фазе расщепиться.

Таблица 1. Симметричный анализ кубической фазы эльпасолитов.

Атом	Позиция Уайкоффа	Фононные моды в центре зоны Бриллюэна			
Rb	8c	$F_{2g} + F_{1u}$			
Na (K)	4b	$F_{1u}$			
Y (In, Sc)	4a	$F_{1u}$			
F	24e	$A_{1g} + E_g + F_{2u} + F_{2g} + 2F_{1u} + F_{1g}$			
Классификация мод					
$\Gamma_{\text{raman}} =$ $= A_{1g} + E_g + 2F_{2g}$	$\Gamma_{\text{ir}} = 4F_{1u}$	$\Gamma_{\text{ac}} = F_{1u}$	$\Gamma_{\text{mech}} = A_{1g} + E_g + 2F_{2g} + 5F_{1u} + F_{2u} + F_{1g}$		
Тензор рассеяния					
$A_{1g}$	$E_g$	$E_g$	$F_{2g}$	$F_{2g}$	$F_{2g}$
$\begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & a \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} b & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & -2b \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -\sqrt{3}b & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{3}b & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & d \\ 0 & d & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & d \\ 0 & 0 & 0 \\ d & 0 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$

Таблица 2. Экспериментальные и расчетные частоты колебаний (в  $\text{см}^{-1}$ ) для кристаллов  $\text{Rb}_2\text{KInF}_6$ ,  $\text{Rb}_2\text{KScF}_6$  и  $\text{Rb}_2\text{NaYF}_6$  и молекулярных групп  $\text{MeF}_6$

	Источник	$A_{1g}$	$E_g$	$F_{2g}$	$F_{2g}$	$F_{1u}$	$F_{1u}$	$F_{1u}$	$F_{1u}$	$F_{1u}$	$F_{2u}$	$F_{1g}$
$\text{InF}_6$	[12]	497	395	229	–	447	226	–	–	–	162	–
	VFF	495	395	229	–	443	226	–	–	–	162	180
$\text{Rb}_2\text{KInF}_6$	Exp.	507	379	218	69	–	–	–	–	–	–	–
	RIM	531	405	282	69	481	225	154	74	0	136	9
	RIM+VFF	509	375	219	63	461	172	153	68	0	48	9
$\text{ScF}_6$	[12]	495	375	235	–	458	257	–	–	–	–	–
	VFF	495	375	235	–	458	257	–	–	–	254	184
$\text{Rb}_2\text{KScF}_6$	Exp.	505	390	230	73	–	–	–	–	–	–	–
	RIM	528	401	283	69	547	303	157	77	0	136	10
	RIM+VFF	505	390	230	73	481	255	154	74	0	136	10
$\text{Rb}_2\text{NaYF}_6$	Exp	495	387	209	73.2	–	–	–	–	–	–	–
	RIM	489	411	225	74	500	213	170	85	0	84	47.35
	RIM+VFF	493	385	209	72	636	222	170	85	0	111	47.35

Exp. – экспериментальные значения частот при комнатной температуре, RIM – расчет в рамках модели жестких ионов, VFF – модель валентно-силового поля. Выделены колебания, активные в спектре КР.

Последующий переход в фазу  $G_2$  соответствует неприводимому представлению  $X_2^+$  фазы  $G_0$  или  $Z_2^+$  фазы  $G_1$  (использованы обозначения из [7–11]). Моды из точки  $X$  также неактивны в спектре КР, но, благодаря удвоению объема элементарной ячейки кристалла, должны активироваться после перехода – в том числе и восстанавливающаяся мягкая мода типа  $X_2^+$ , если таковая существует. Корреляционная диаграмма для температурных фазовых переходов представлена на рис. 2.

Надо отметить, что возможные мягкие моды, приводящие к смещению атомов  $\text{Me}$  из центра октаэдра, должны соответствовать полярному неприводимому представлению  $F_{1u}$ , также неактивному в спектре КР кубической фазы; однако, если они существуют, то должны активироваться в спектре искаженных фаз.

Образцы для исследования ( $2 \times 2 \times 4 \text{ мм}^3$ ), синтезированные, как описано в [6–7], были вырезаны вдоль кристаллографических осей кубической фазы.

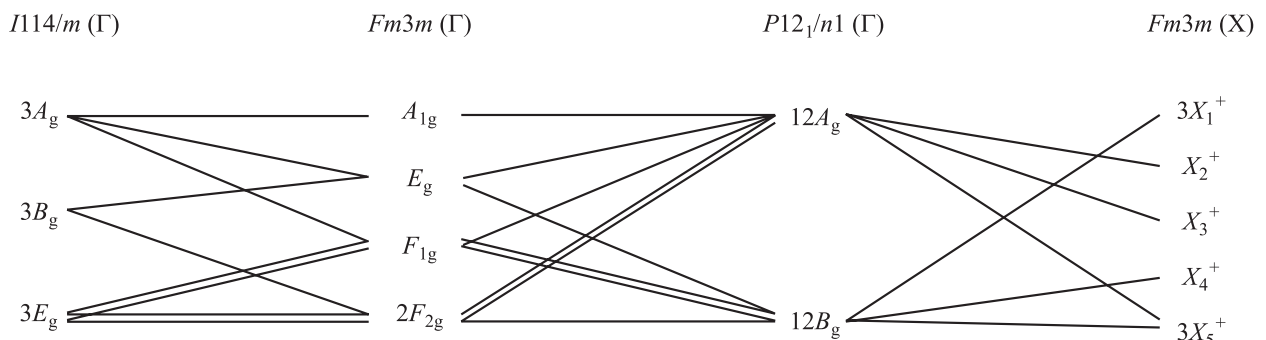


Рис. 2. Корреляционная диаграмма колебательных мод в эльпасолитах.

Образцы были прозрачны и не содержали окрашенных дефектов или включений, видимых в микроскоп. Спектры КР в геометрии «рассеяние назад» были получены на спектрометре T-64000 (Horiba – Jobin Yvon) с матричным детектором, охлаждаемым жидким азотом. Для понижения крыла упругого рассеяния спектры низких частот регистрировались в режиме вычитания дисперсии с обрезкой частот ниже  $8 \text{ см}^{-1}$ ; высокочастотная часть спектра регистрировалась со сложением дисперсии. Спектральная ширина ячейки регистрирующей матрицы составляла  $650/1024 \text{ см}^{-1}$  для вычитания дисперсии и  $220/1024 \text{ см}^{-1}$  – для сложения. Время накопления спектра – 600 с. Спектр возбуждался линией  $\text{Ar}^+$  лазера (514.5 нм, 500 мВт). Температурная стабилизация во время накопления спектра не хуже 0.1 К.

Спектры при высоком давлении были получены от неориентированных микрообразцов в ячейке с алмазными наковальнями (см., например, [13]) с использованием смеси этилового и метилового спиртов 4:1 как среды, передающей давление, и дублета люминесценции рубина как датчика давления (точность регистрации давления 0.05 ГПа). Спектры комбинационного рассеяния также возбуждались излучением лазера  $\text{Ar}^+$  (514,5 nm) и регистрировались КР спектрометром OMARS 89 (Dilor) (в кристалле  $\text{Rb}_2\text{KScF}_6$ ) и спектрометром T-64000 (Horiba, Jobin Yvon) (в кристаллах  $\text{Rb}_2\text{KInF}_6$ ,  $\text{Rb}_2\text{NaYF}_6$ ). В связи с малыми размерами образцов и сильным диффузным рассеянием регистрировалась высокочастотная (выше  $200 \text{ см}^{-1}$ ) часть спектра, кроме кристалла  $\text{Rb}_2\text{NaYF}_6$  от которого удалось получить поляризованные спектры. Одновременно производилось наблюдение доменной структуры и эффектов двулучепреломления в образце с помощью поляризационного микроскопа. Разложение контуров выполнялось с использованием функции Лоренца.

Число и поляризация линий КР в кубических фазах исследованных кристаллов хорошо согласуются с теоретико-групповых расчетом и результатами [6,11]; частоты этих линий приведены в таблице, а спектры кристалла  $\text{Rb}_2\text{KScF}_6$  показаны на рис. 3. Частота единственной активной в КР моды колебаний решетки в этом кристалле при комнатной температуре равна  $89 \text{ см}^{-1}$ . Три высокочастотных линии ( $505$ ,  $390$  и  $230 \text{ см}^{-1}$  для  $\text{Rb}_2\text{KScF}_6$ ) соответствуют внутренним колебаниям иона  $\text{MeF}_6$  ( $\nu_1$ ,  $\nu_2$  и  $\nu_5$  соответственно в обозначениях [12]).

Следует отметить, что при охлаждении кристаллов ниже точек фазовых переходов в них формируется сложная доменная структура, что, в дополнение к эффектам двулучепреломления, делает невозможным получение поляризованных спектров.

Трансформация низкочастотных частей полученных спектров, соответствующих колебаниям решетки кристаллов, при охлаждении показана на рис. 4. Эту часть спектров можно условно разделить на два поддиапазона: ниже и выше  $60 \text{ см}^{-1}$ . Здесь наблюдается расщепление обнаруженной ранее жесткой решеточной моды, а при более глубоком охлаждении появляются новые малоинтенсивные линии.

Рис. 3. Спектр кристалла  $\text{Rb}_2\text{KScF}_6$  при комнатной температуре.

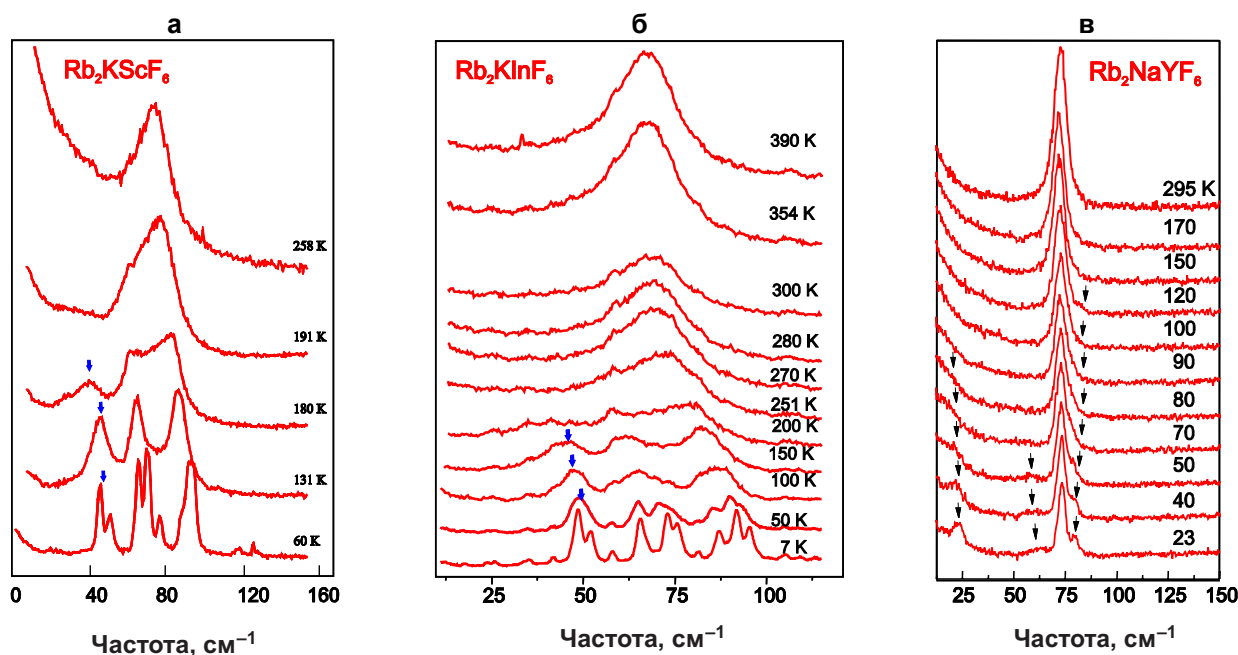
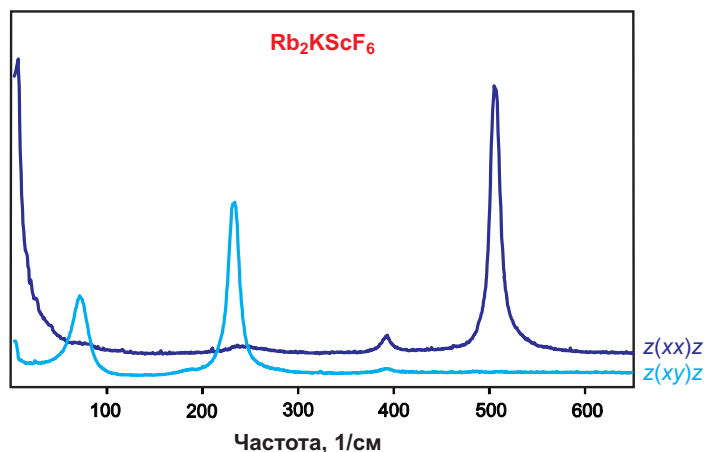


Рис. 4. Трансформация низкочастотной части спектров при понижении температуры.  
а –  $\text{Rb}_2\text{KScF}_6$ , б –  $\text{Rb}_2\text{KInF}_6$ , в –  $\text{Rb}_2\text{NaYF}_6$ .

В низкочастотной части этого диапазона в кристалле  $\text{Rb}_2\text{NaYF}_6$  наблюдается восстановление мягких мод; экстраполяция температурной зависимости их частоты к нулю дает критическую температуру фазового перехода 154 К (рис. 5а). В то же время в  $\text{Rb}_2\text{KScF}_6$  и  $\text{Rb}_2\text{KInF}_6$  наблюдается более сложная картина (рис. 5б): хотя и тут имеются спектральные линии, квадраты частот которых линейно растут при понижении температуры, однако положение самых низкочастотных колебаний остается практически постоянным. Интересно отметить, что частота этих низкочастотных мод (23–27  $\text{см}^{-1}$ ) хорошо согласуется с частотами (21 и 26.6  $\text{см}^{-1}$ ) низкочастотных колебаний решетки кристалла  $\text{Rb}_2\text{KScF}_6$ , полученными в результате первопринципных расчетов [7] для  $T = 0$ .

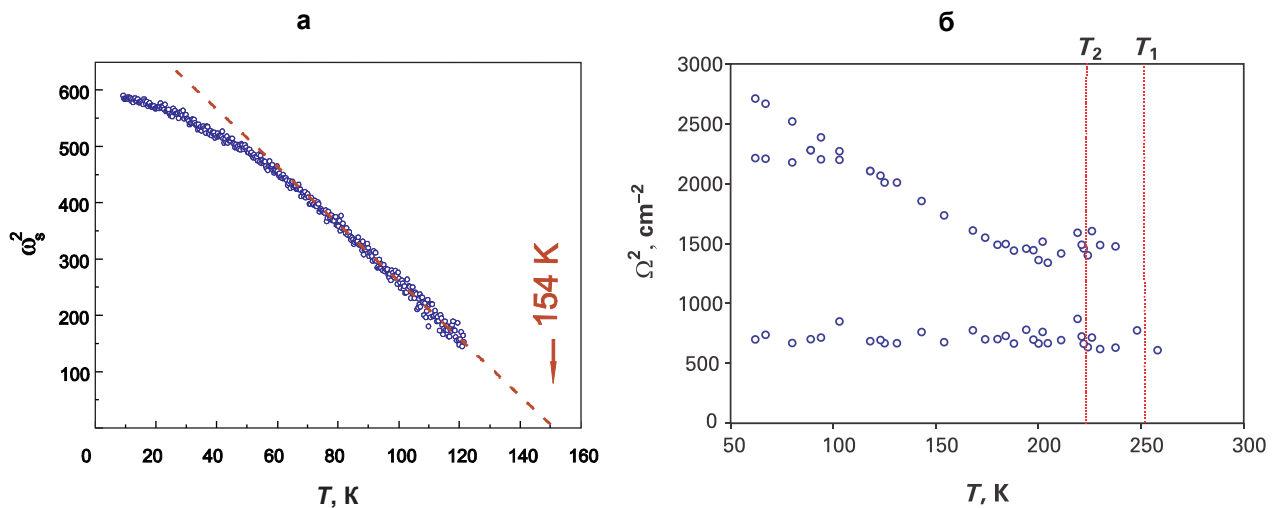


Рис. 5. Температурные зависимости квадратов частот низколежащих колебаний.  
а –  $\text{Rb}_2\text{NaInF}_6$  (пунктир – экстраполяция зависимости к нулю), б –  $\text{Rb}_2\text{KScF}_6$ .

Кроме решеточных колебаний, была исследована также трансформация спектра внутренних колебаний иона  $\text{MeF}_6^{3-}$  с температурой. Пример изменения линии полносимметричного колебания в кристалле  $\text{Rb}_2\text{KScF}_6$ , показан на рис 6, на рис. 7 – зависимости частоты и полуширины этой линии от температуры.

Кривая на рис. 7а – аппроксимация температурной зависимости затухания этой моды выражением:

$$\sigma(\Omega_\alpha, T) = \sigma(\Omega_\alpha, 0) \left( 1 + \frac{1}{\exp(\hbar\Omega_{\beta 1} / k_B T) - 1} + \frac{1}{\exp(\hbar\Omega_{\beta 2} / k_B T) - 1} \right),$$

которое описывает вклад в ширину линии, обусловленный ангармоническому распаду фонона на два [14]. Как видно из рисунка, эта зависимость хорошо количественно согласуется с экспериментальными результатами; вклад затухания аррениусовского типа, соответствующего процессам разупорядочения решетки, очень мал или отсутствует. Незначительная роль таких процессов также подтверждается малыми значениями ширин линий. Полученные в результате аппроксимации значения частот участвующих в распаде фононов составили  $410 \text{ см}^{-1}$  и  $100 \text{ см}^{-1}$ ; близкие по частотам линии имеются в экспериментальном спектре, небольшие количественные отличия по частоте вполне могут быть связаны с участием неопределенных фононов в процессах распада. Изменение вида этой зависимости ниже перехода – очевидное следствие перестройки фононного спектра.

Зависимость частоты колебаний от температуры (рис. 6б) в кубической фазе определяется, в первую очередь, тепловым расширением, что описывается выражением [14,15]:

$$\Omega_\alpha(T) = \Omega_\alpha(0) \exp(-3\gamma_\alpha a T),$$

где  $\gamma_\alpha$  – эффективный параметр Грюнайзена,  $a$  – коэффициент линейного теплового расширения кристалла. Кривая, полученная в результате аппроксимации

экспериментальных данных для кубической фазы этой зависимостью, показана на рис. 7б; там же на вставке приведены значения входящих в нее параметров.

Рис. 6. Трансформация линии полностью симметричного внутреннего колебания иона  $\text{ScF}_6^{3-}$  в кристалле  $\text{Rb}_2\text{KScF}_6$  с температурой.

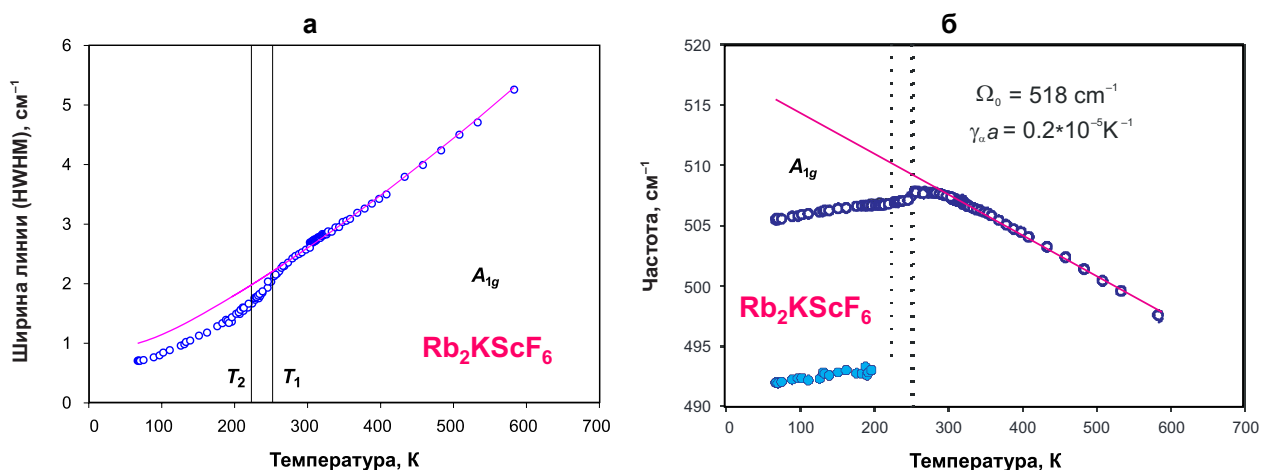
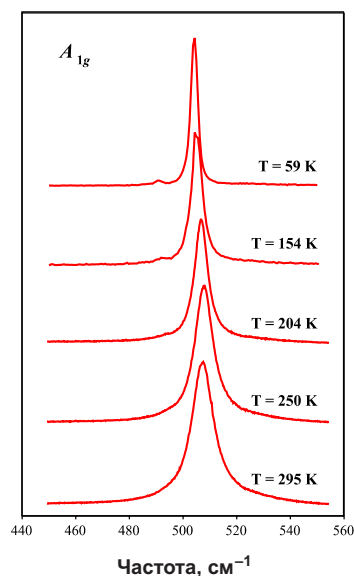


Рис. 7. Температурные зависимости параметров (а – ширина, б – частота) линии полностью симметричного внутреннего колебания иона  $\text{ScF}_6^{3-}$  в кристалле  $\text{Rb}_2\text{KScF}_6$ .

На рис. 8 показаны аналогичные зависимости частот этих колебаний для кристаллов  $\text{Rb}_2\text{KInF}_6$  и  $\text{Rb}_2\text{NaYF}_6$ . Как видно из рис. 7б и рис. 8, ниже фазовых переходов зависимость частоты от температуры заметно отклоняется от экстраполированной, что, очевидно, связано с искажениями решетки после фазовых переходов; при этом зависимость величины отклонения от температуры близка к линейной. В рамках обычной теории возмущений легко показать, что при фазовом переходе второго рода или первого рода, близкого ко второму, сдвиг частоты полностью симметричного колебания в первом приближении должен быть пропорционален квадрату параметра порядка. Таким образом, можно заключить, что во всех исследованных нами кристаллах температурная зависимость параметра порядка близка к обычной корневой, а наблюдаемые особенности температурных зависимостей низкочастотных мод в кристаллах  $\text{Rb}_2\text{KScF}_6$  и  $\text{Rb}_2\text{KInF}_6$  связаны со спецификой низкочастотной динамики этих кристаллов.



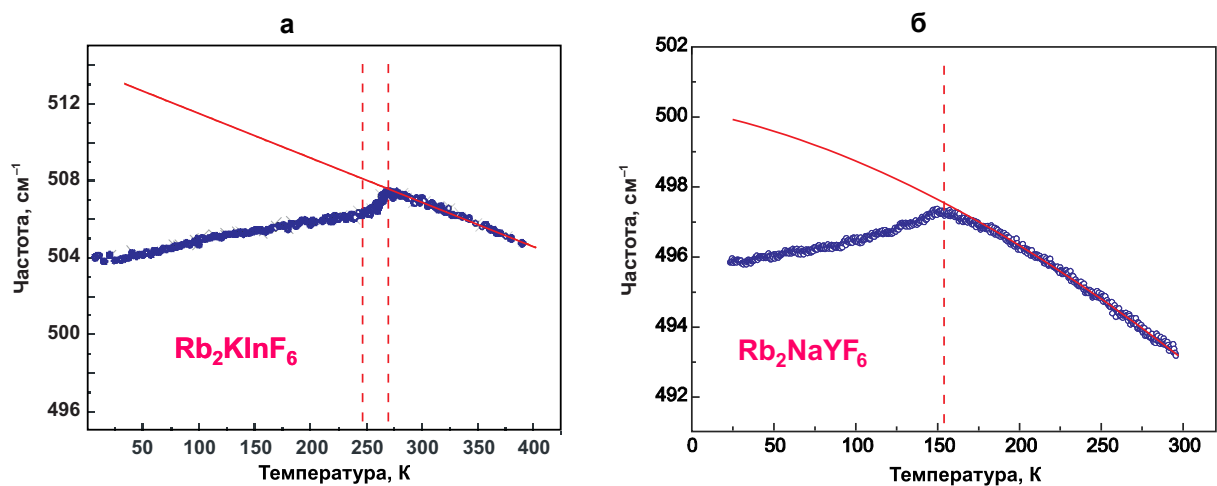


Рис. 8. Температурные зависимости частоты линии полностью симметричного внутреннего колебания иона  $MeF_6^{3-}$  в кристаллах  $Rb_2KInF_6$  и  $Rb_2NaYF_6$  (б).

Трансформация спектров исследованных кристаллов под давлением показана на рис. 9. Отметим, что ввиду сильного упругого рассеяния на микрообразцах спектры регистрировались в области частот свыше  $150\text{ см}^{-1}$ . Как видно из рисунка, в кристаллах  $Rb_2KScF_6$  и  $Rb_2KInF_6$  наблюдается ряд заметных аномалий выше 1.0 ГПа и 0.9 ГПа, соответственно, в частности – резкое увеличение числа линий в области полностью симметричного колебания иона  $MeF_6^{3-}$ , что свидетельствует о кратном увеличении объема примитивной ячейки структуры. Очевидно, что возникающая фаза высокого давления не совпадает ни с одной из наблюдаемых низкотемпературных фаз.

Для оценки частот и определения природы возможных мягких мод мы попытались использовать простую эмпирическую модель жестких ионов, традиционно используемую для моделирования динамики кристаллической решетки перовскитов (расчеты выполнялись с использованием программного пакета LADY [16]). В рамках этого подхода потенциал атом-атомного взаимодействия моделируется как сумма дальнедействующего кулоновского потенциала:

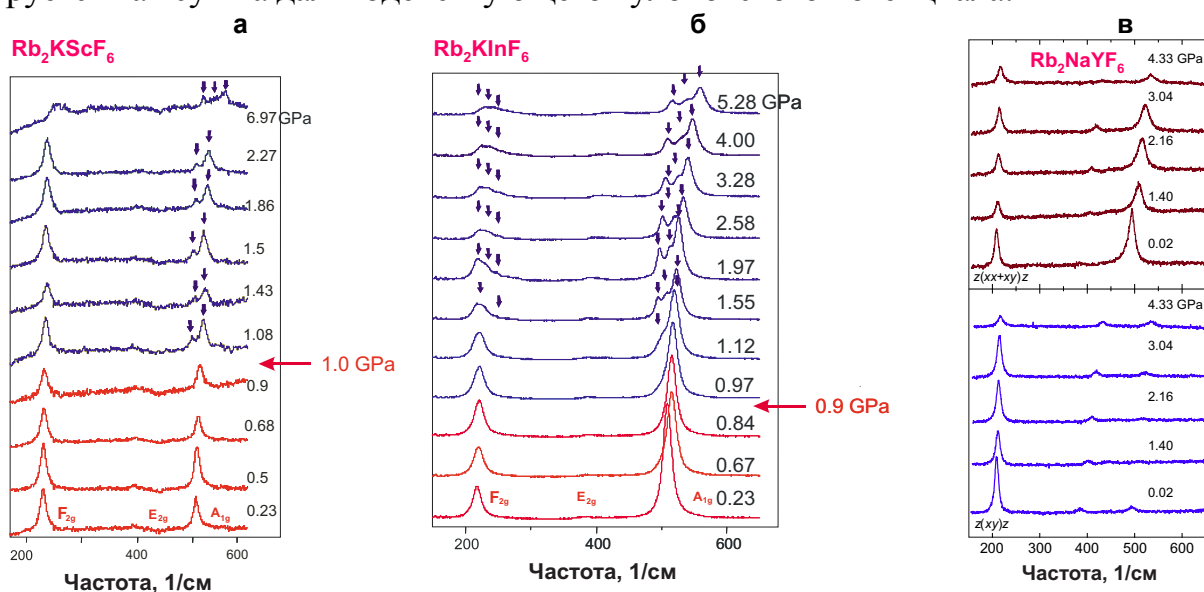


Рис. 9 Трансформация спектров исследованных кристаллов под давлением. а –  $Rb_2KScF_6$ , б –  $Rb_2KInF_6$  и в –  $Rb_2NaYF_6$ .



$$V(r_{ij}) = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{Z_i Z_j}{r_{ij}}$$

и близкодействующего потенциала Борна – Майера:

$$U(r_{ij}) = \lambda \exp(-r_{ij} / \rho),$$

где  $r_{ij}$  – межатомные расстояния,  $Z_i$  – заряды ионов,  $\lambda$ ,  $\rho$  – эмпирические параметры парного взаимодействия. Эти параметры определяются из сравнения частот расчетного и экспериментального спектров и условий стабильности решетки.

Однако в рамках этого подхода достичь удовлетворительного согласия расчетных частот и экспериментальных данных, полученных при комнатной температуре, не удалось (см. табл. 2). Возможной причиной этого является значительная ковалентность связей  $Me-F$ , которая в данной модели не учитывается. В связи с этим для описания взаимодействия  $Me-F$  был дополнительно введен потенциал валентно-силового поля, обычно используемый для описания молекулярных систем, параметры которого были рассчитаны на основании данных о спектре колебания свободных ионов  $MeF_6^{3-}$  из [12]; в результате было получено хорошее количественное согласие результатов расчета и эксперимента. С использованием этих параметров потенциала были рассчитаны дисперсионные кривые фононов исследуемых кристаллов в основных направлениях зоны Бриллюэна кубической фазы; их пример приведен на рис. 10.

В низкочастотной области спектра всех исследованных кристаллов имеется почти бездисперсионная (в направлении  $\Gamma-X$  зоны Бриллюэна) ветвь, соответствующая поворотам октаэдрического иона  $MeF_6^{3-}$  вокруг оси симметрии четвертого порядка. Уменьшение межионных расстояний приводит к быстрому дальнейшему понижению частоты этой ветви, и при достижении ею нуля – к возникновению неустойчивости решетки.

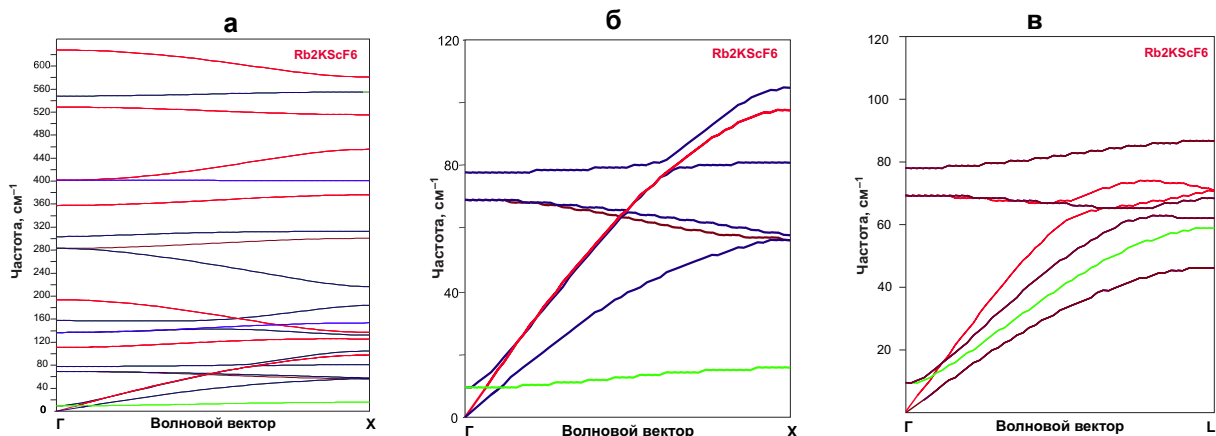


Рис. 10. Пример дисперсионных кривых фононов кристалла  $Rb_2KScF_6$  в кубической фазе.

Цвет соответствует симметрии колебаний.

а – полный спектр в направлении  $\Gamma-X$  зоны Бриллюэна,

б – низкочастотная часть спектра, соответствующая колебаниям решетки,

в – то же, в направлении  $\Gamma-L$ .

Понижение температуры моделировалось как уменьшение параметра ячейки за счет теплового расширения [7], повышение давления учитывалось в условиях устойчивости решетки. Пример конденсации данной ветви в центре зоны Бриллюэна при повышении давления для кристаллов  $\text{Rb}_2\text{KScF}_6$  и  $\text{Rb}_2\text{KInF}_6$  показан на рис. 11а. Полученная величина критического давления, при котором кубическая структура этих кристаллов становится неустойчивой, хорошо согласуется с экспериментально полученными значениями.

Отметим, что данное «мягкое» колебание трижды вырождено в центре зоны Бриллюэна и дважды – внутри нее; таким образом, конденсация данной моды в центре или какой-либо внутренней точке зоны Бриллюэна может приводить к нескольким различным искаженным структурам, отличающимся по энергии решетки. Как показало сравнение энергий формирующихся фаз, если неустойчивость решетки индуцирована температурным «сжатием», то наиболее энергетически выгодной структурой является тетрагональная, однако дальнейшее охлаждение приводит к последующей конденсации этой ветви на границе зоны Бриллюэна, с увеличением объема примитивной ячейки в два раза и формированием моноклинной структуры. При гидростатическом сжатии дополнительный вклад в энергию решетки вносит изменение объема под давлением; энергетически более выгодными становятся более плотно упакованные структуры, и сразу формируется моноклинная решетка.

Как видно на рис. 11б, восстанавливающаяся после перехода мягкая мода расщепляется на три; частоты двух из образовавшихся мод очень быстро достигают насыщения и далее остаются практически постоянными, а третья быстро растет и начинает резонансно взаимодействовать с жесткими низкочастотными колебаниями. В результате происходит смешивание флуктуаций угла поворота октаэдрических групп с флуктуациями других степеней свободы кристаллической решетки. Более плотно упакованная кубическая решетка  $\text{Rb}_2\text{NaYF}_6$  под давлением остается стабильной, что согласуется с результатами эксперимента (см. рис. 10в).

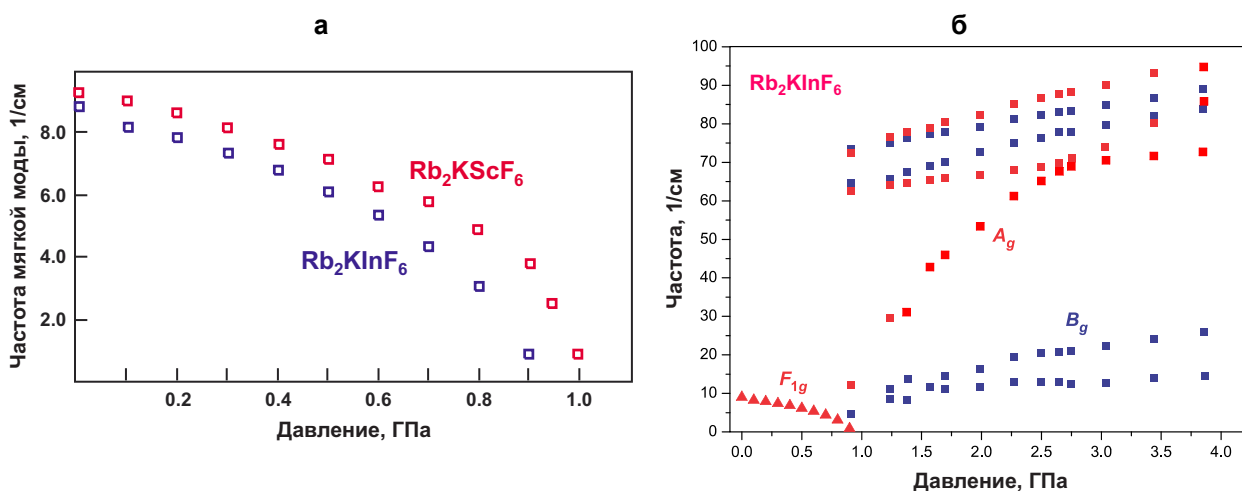


Рис. 11. Конденсация и восстановление мягких мод при фазовом переходе в кристаллах  $\text{Rb}_2\text{KScF}_6$  и  $\text{Rb}_2\text{KInF}_6$  (расчет).

а – сравнение частот мягкой моды в этих кристаллах, б – расщепление мягкой моды после перехода и ее взаимодействие с жесткими низкочастотными колебаниями.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено следующее.

– Структурные фазовые переходы в исследованных кристаллах  $\text{Rb}_2\text{KScF}_6$ ,  $\text{Rb}_2\text{KInF}_6$  и  $\text{Rb}_2\text{NaYF}_6$  индуцированы конденсацией мягких фононных мод и не связаны с процессами упорядочения решетки.

– Критическая мягкая мода связана с поворотами октаэдрических групп и принадлежит низколежащей плоской фононной ветви в направлении Г-Х.

– Согласно результатам спектроскопии высокочастотных жестких мод, поведение основного параметра порядка типично для переходов второго рода, либо первого рода, близкого к трикритической точке.

– В области низких частот обнаружено сильное взаимодействие флуктуаций основного параметра порядка с некритическими низкочастотными жесткими модами.

– Выполнены измерения спектров комбинационного рассеяния света кристаллов  $\text{Rb}_2\text{KScF}_6$ ,  $\text{Rb}_2\text{KInF}_6$ ,  $\text{Rb}_2\text{NaYF}_6$  при 295 К, давлениях до 7 ГПа, до 5.3 ГПа, до 4.33 ГПа соответственно. Обнаружены фазовые переходы из кубической фазы  $Fm\bar{3}m$  в более низкосимметричную фазу при давлении около 1 ГПа в кристалле  $\text{Rb}_2\text{KScF}_6$  и при давлении около 0.9 ГПа в кристалле  $\text{Rb}_2\text{KInF}_6$ .

– Анализ изменений спектральных параметров позволяет утверждать, что переходы в искаженную фазу сопровождаются увеличением (вероятно удвоением) объема примитивной ячейки исходной фазы. Вычисленные спектры колебаний решетки хорошо согласуются с результатами экспериментов. Установлено, что фазовые переходы в этих кристаллах связаны с поворотом октаэдрических групп  $\text{ScF}_6$  и  $\text{InF}_6$ , наиболее вероятной фазой высокого давления является фаза с пространственной группой  $C2/m$ .

– Исследования в кристалле  $\text{Rb}_2\text{NaYF}_6$  показали отсутствие изменений в спектрах, связанных с фазовыми переходами. Расчет динамики решетки в кристалле  $\text{Rb}_2\text{NaYF}_6$  показывает отсутствие фазовых переходов вплоть до 10 ГПа.

### Литература

1. К. С. Александров, Б. В. Безносиков. *Перовскитоподобные кристаллы*. Изд-во «Наука», Новосибирск, 1997.
2. W. Buhner and H. U. J. Gudel. *Phys. C*, **20**, 3809 (1987).
3. G. P. Knudsen. *Solid State Commun.*, **49**, 1045 (1984).
4. F. Prokert and K. Aleksandrov. *Phys. Status Solidi*, **b124**, 503 (1984).
5. G. Baldinozzi, Ph. Sciau and A. Bulou. *J. Phys. Condens. Matter.*, **7**, 8109 (1995).
6. А. Н. Втюрин, А. Белю, А. С. Крылов, В. Н. Воронов. *ФТТ*, **43**, 2066 (2001).
7. И. Н. Флеров, М. В. Горев, С. В. Мельникова, С. В. Мисюль, В. Н. Воронов, К. С. Александров. *ФТТ*, **34**, 2185 (1992).
8. В. И. Зиненко, Н. Г. Замкова. *ФТТ*, **41**, 1297 (1999).
9. В. И. Зиненко, Н. Г. Замкова. *ЖЭТФ*, **118**, 359 (2000).

10. N. Flerov, M. V. Gorev, K. S. Aleksandrov, A. Tressaud, J. Grannec and M. Cousi. *Mater. Sci. Eng.*, **R24**, 79 (1998).
11. M. Cousi, S. Khairoun and A. Tressaud. *Phys. Stat. Sol.*, **a98**, 423 (1986).
12. K. S. Aleksandrov, V. N. Voronov, A. N. Vtyurin, S. A. Goryainov, N. G. Zamkova, V. I. Zinenko and A. S. Krylov. *Ferroelectrics*, **284**, 31 (2003).
13. K. Nakamoto. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. (Wiley-Interscience, 2008).
14. R. G. Munro, G. J. Piermarini, S. Block and W. B. Holzapfel. *J. Applied Physics*, **57**, 165 (1985).
15. M. Balkanski, R. F. Wallis and E Haro. *Phys. Rev.*, **B28**, 1928 (1983).
16. J. Gonzalez, E. Moya and J. C. Chervin. *Phys. Rev.*, **B54**, 4707 (1996).
17. M.B. Smirnov, V.Yu. Kazimirov. *LADY: software for lattice dynamics simulations*. JINR communications, E14-2001-159, Dubna (2001).

# ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В КРИСТАЛЛЕ $\text{Rb}_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$ : ЭФФЕКТ УПРАВЛЯЕМОГО БЕСПОРЯДКА

Крылов А. С.<sup>1</sup>, Колесникова Е. М.<sup>2</sup>, Крылова С. Н.<sup>3</sup>, Втюрин А. Н.<sup>4</sup>,  
Иванов Ю. И., Суховский А. А.

Институт физики им. Киренского СО РАН, Красноярск, 690036, Россия

<sup>1</sup>E-mail: shusy@iph.krasn.ru

<sup>2</sup>E-mail: ekoles@iph.krasn.ru

<sup>3</sup>E-mail: slanky@iph.krasn.ru

<sup>4</sup>E-mail: vtyurin@iph.krasn.ru

## Введение

Эльпасолит  $\text{Rb}_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$ , как и другие представители семейства оксифторидов с общей формулой  $\text{A}_2\text{BMO}_3\text{F}_3$  ( $\text{A}, \text{B} = \text{Cs}, \text{Rb}, \text{K}, \text{Na}$ ;  $\text{M} = \text{W}, \text{Mo}$ ), в высокотемпературной фазе обладает кубической симметрией  $Fm\bar{3}m$ . Вследствие наличия в анионном октаэдре двух типов анионов (F и O), локальная симметрия элементарной ячейки ниже кубической, и может быть либо  $C_{3v}$ , либо  $C_{2v}$ , в зависимости от расположения атомов F и O в псевдооктаэдре (соответственно *fac*- и *mer*- конфигурации). Вследствие различия величины зарядов F и O, каждая из этих конфигураций обязательно должна обладать дипольным моментом. Несмотря на наличие дипольного момента в отдельном октаэдре, макроскопическая симметрия кристаллической решетки оксифторидов остается кубической с пространственной группой  $Fm\bar{3}m$  ( $Z = 4$ ) ввиду разупорядочения атомов F и O, и, соответственно, октаэдров в кристалле [1]. Интерес к оксифторидам обусловлен поиском соединений, в которых реализуется макроскопический дипольный момент, как сам по себе, либо вследствие фазовых переходов или внешних воздействий. Структуры с подобными свойствами являются объектами исследований многих научных коллективов во всем мире [2–8], и активно применяются в различных практических приложениях. Структура и упорядочение молекулярного аниона  $[\text{WO}_2\text{F}_4]^{2-}$ , при его внедрении в различные органические соединения исследуются в работе [2]. Изучение структурных данных, расчет величины дипольного момента и расположение атомов F/O соединений на основе серебра и молекулярных анионов  $[\text{MoO}_3\text{F}_3]^{3-}$  и  $[\text{MoO}_4]^{2-}$  выполнены Maggard et. al. [4]. Расчет частот колебаний атомов квантово-химическими методами, исследования по изучению структурных и термодинамических свойств класса соединений оксифторидов, к которому принадлежит эльпасолит  $\text{Rb}_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$ , изучаемый в данной работе, представлены в работах [5, 6, 8].

В исследованиях методами КР и рентгенографии было показано, что октаэдр  $[\text{MO}_3\text{F}_3]^{3-}$  обладает преимущественно *fac*-конфигурацией [5].

В зависимости от соотношения ионных радиусов  $R_A$  и  $R_B$ , а также сорта атома M, структура  $Fm\bar{3}m$  может оставаться стабильной вплоть до температуры жидкого гелия [6, 10–14] или искажаться в результате одного [6, 10–13,

14–16] или двух фазовых переходов [6, 10–13, 14–15, 17–18]. Например, несмотря на очень близкие по величине ионные радиусы атомов Mo ( $R_{Mo} = 0.073$  nm) и W ( $R_W = 0.074$  nm), эльпасолит  $Rb_2KMoO_3F_3$  испытывает фазовый переход [8], тогда как эльпасолит  $Rb_2KW O_3F_3$  остается кубическим и не претерпевает никаких фазовых превращений [14].

Ранние исследования показали, что эльпасолит  $Rb_2KMoO_3F_3$  испытывает два последовательных фазовых перехода, при  $T = 328$  К (с появлением спонтанной поляризации) и  $T = 182$  К [10–13, 19]. Исследования этого соединения возобновились несколько лет назад [8]. Однако исследования большого количества образцов, синтезированных различными методами, обнаружили лишь один фазовый переход типа порядок-беспорядок при температуре  $T = 195$  К сегнетоэластической природы, далекий от трикритической точки [8]. Структура низкотемпературной фазы данного кристалла в настоящее время неизвестна в связи с сильным двойникованием образцов ниже температуры фазового перехода [8].

Исследования динамики решетки кристалла эльпасолита  $Rb_2KMoO_3F_3$  проводились методом комбинационного рассеяния света [20]. Были получены полные спектры данного соединения в температурном диапазоне от 7 К до 400 К. При температуре  $T \approx 185$  К в режиме охлаждения образца был обнаружен фазовый переход типа порядок-беспорядок первого рода, проанализированы температурные зависимости частот полносимметричных колебаний Mo–O и Mo–F, обнаружены аномалии в поведении ширин этих же колебаний в окрестности точки фазового перехода. Вследствие разупорядочения в кристалле, ширины линий колебаний, а именно, полносимметричных колебаний Mo–O и Mo–F, представляют собой меру разупорядочения атомов [21].

В данной работе была поставлена задача подробно исследовать структурные особенности низкотемпературной фазы и аномалии поведения ширин полносимметричных колебаний, имеющих место в спектрах КР эльпасолита  $Rb_2KMoO_3F_3$  с высоким спектральным разрешением, и с мелким шагом по температуре.

### Методика эксперимента

Полные спектры комбинационного рассеяния света неориентированного монокристалла  $Rb_2KMoO_3F_3$  были получены на КР-спектрометре Horiba Jobin Yvon T64000, регистрация спектров производилась охлаждаемым жидким азотом CCD-детектором. Спектрометр работал в режиме сложения дисперсии, спектральное разрешение по входной щели составляло  $0,7$   $cm^{-1}$ , один пиксель покрывал спектральный диапазон  $0,1$   $cm^{-1}$ . В работе был использован синтезированный из расплава образец № 7, описанный в работе [8]. Размер образца примерно  $1,5 \times 1,5 \times 1,5$   $mm^3$ , без видимых включений. Температурные исследования проводились с использованием гелиевого криостата замкнутого цикла ARS CS204-X1.SS. Температура контролировалась по показаниям калиброванного кремниевого диода LakeShore DT-670SD1.4L, который крепился около образца. Точность стабилизации температуры  $<0.2$  К; при измерении гистерезиса  $<0.05$  К. В качестве термоинтерфейса использовалась индиевая фольга.

Изменения производились при давлении внутри криостата  $1,0 \times 10^{-6}$  mBar. В качестве источника возбуждения использовалось излучение  $\text{Ar}^+$  лазера с длиной волны  $\lambda = 514.5$  nm. Мощность излучения на образце 7 mW.

В рамках нашего эксперимента, мы могли варьировать скорость охлаждения от 0.1 K/min до 15 K/min, с шагом 0.1 K/min.

Эксперимент проводился в динамическом режиме изменения температуры на образце, скорость изменения температуры варьировалась для различных экспериментов от 0,1 K/min до 7 K/min. Погрешность измерения температуры для каждой величины скорости равна расстоянию между ближайшими точками (измерениями). Время снятия одного спектра не превышало 30 с.

$^{19}\text{F}$  ЯМР измерения выполнены на ЯМР спектрометре BRUKER AVANCE 300 с ларморовской частотой  $^{19}\text{F}$  282.4 MHz. Длительность  $90^\circ$  импульса около 2  $\mu\text{s}$  (ларморовская частота  $^{87}\text{Rb}$  – 98.2 MHz). Измерения выполнены в температурном интервале 150–350 K.

Для извлечения количественной информации было выполнено разложение спектра КР на отдельные спектральные линии. В качестве модельной формы линии используется контур Лоренца, аналогично работе [22], для области частот  $>150$   $\text{cm}^{-1}$ :

$$I(x) = \frac{2}{\pi} \frac{A\Gamma}{4(x - \omega)^2 + \Gamma^2}, \quad (1)$$

$I$  – интенсивность,  $\omega$  – частота,  $\Gamma$  – полная ширина линии на полувысоте,  $x$  – текущая координата (частота). Однако, для описания спектров при  $\omega < 150$   $\text{cm}^{-1}$  более корректно использовать контур, описываемый функцией затухающего гармонического осциллятора (ЗГО) [19]:

$$DHO(I, \omega, \Gamma) = n(\omega, T) \frac{2I\omega^2\Gamma x}{(\omega^2 - x^2)^2 + 4\Gamma^2 x^2},$$

$$n(\omega, T) = \begin{cases} \left[ \exp\left(\frac{\hbar\omega c}{k_B T}\right) - 1 \right]^{-1} + 1, & \omega > 0 \\ \left[ \exp\left(\frac{\hbar\omega c}{k_B T}\right) - 1 \right]^{-1}, & \omega < 0 \end{cases} \quad (2)$$

$I$  – интенсивность,  $\omega$  – частота,  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\Gamma$  – полная ширина линии на полувысоте,  $x$  – текущая координата (частота,  $\text{cm}^{-1}$ ),  $c$  – скорость света. Нужно отметить, что для линий с большим значением  $\omega$  параметры спектральных линий, получаемых в результате разложения двумя вышеописанными способами, совпадают в пределах погрешности эксперимента.

Эффект аномального уширения линий наблюдался на полносимметричных колебаниях Mo–O и Mo–F [20]. Колебание Mo–O – самая интенсивная линия в спектре, поэтому оценка спектральных параметров данной линии имеет очень маленькую погрешность, не превышающую 0,03  $\text{cm}^{-1}$  (оценка

производилась по величине ширины линии, измеренной в серии из 100 спектров, полученных в режиме стабилизации температуры). Поэтому, такие мелкие эффекты, как изменение ширины линии на величину порядка  $0,5 \text{ cm}^{-1}$ , много больше погрешности измерений. Погрешность измерения ширины при эффекте аномального уширения линии полностью симметричного колебания Mo–F ( $359 \text{ cm}^{-1}$ ), вследствие небольшой интенсивности спектральной линии, имеет большую величину, чем для колебания Mo–O. Поэтому в дальнейшем речь пойдет только о полностью симметричном колебании Mo–O ( $904 \text{ cm}^{-1}$ ), и зависимости его спектральных параметров от температуры.

### Результаты и обсуждения

Полный спектр колебаний кристалла можно условно разделить на несколько диапазонов, соответствующих колебаниям различных структурных элементов [19]:

- I – область решеточных колебаний,  $<150 \text{ cm}^{-1}$ ;
- II – область деформационных колебаний O–Mo–F,  $150–250 \text{ cm}^{-1}$ ;
- III – область деформационных колебаний O–Mo–O,  $250–335 \text{ cm}^{-1}$ ;
- IV – область валентных колебаний Mo–F,  $335–450 \text{ cm}^{-1}$ ;
- V – область валентных колебаний Mo–O,  $800–940 \text{ cm}^{-1}$ ;

Трансформация спектров (рис. 1) и полная динамика (рис. 2) в исследованном температурном диапазоне 7–400 К эльпасолита  $\text{Rb}_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$  при разных температурах показывают наличие аномалий ниже  $T \approx 185 \text{ K}$  (при понижении температуры), соответствующие фазовому переходу, связанному с упорядочением атомов F/O в анионном октаэдре [8]. Спектр комбинационного рассеяния оксифторида  $\text{Rb}_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$  существенно изменяется: из-за понижения симметрии появляются новые спектральные линии, наблюдаются значительные смещения положений линий, а также аномалии в поведении ширины линий. В табл. 1 приведены экспериментальные значения частот колебаний атомов в высокотемпературной кубической фазе, и в низкотемпературной фазе.

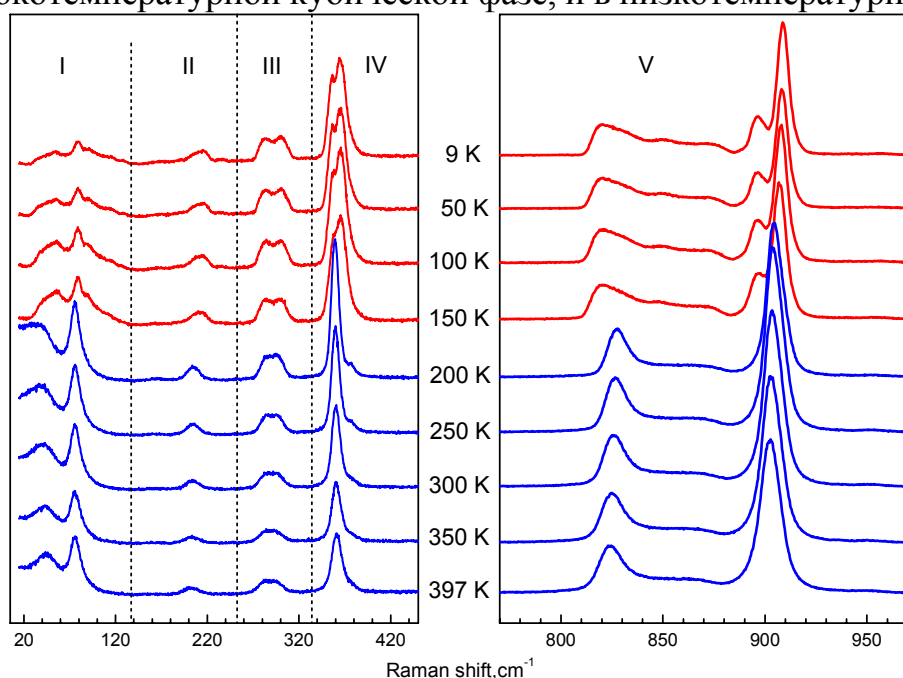


Рис. 1.  
Температурная трансформация спектра.



Рис. 2.  
Температурная  
зависимость  
частот линий.

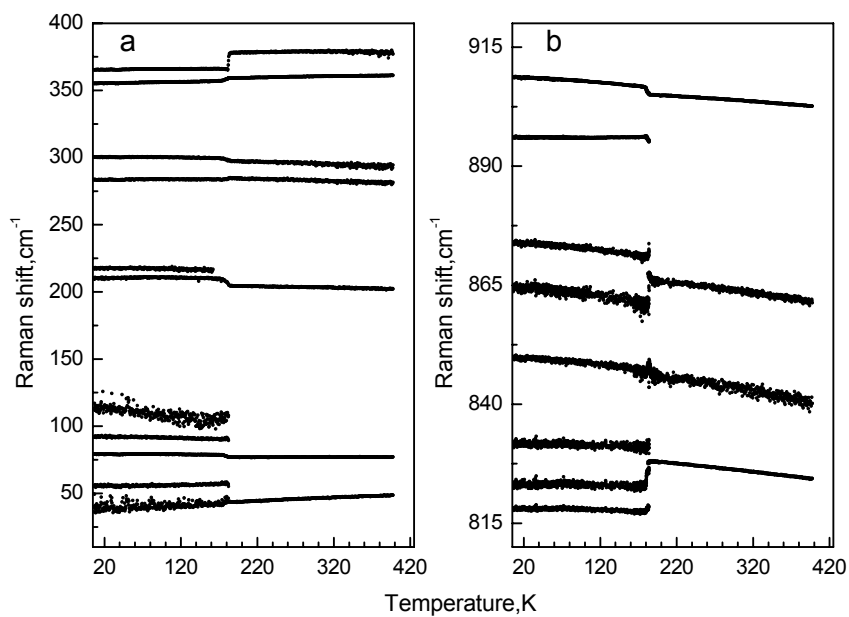


Таблица 1 Экспериментальные значения частот колебаний атомов  
в высокотемпературной кубической фазе,  
и в низкотемпературной фазе  $G_1$

		* $G_1$	* $G_2$
I	Решеточные колебания	46	40
		77	56
			79
			91
			107
II	O–Mo–F	203	210
III	O–Mo–O	296	300
		283	284
IV	Mo–F	379	366
		360	356
V	Mo–O	826	818
		844	823
		864	831
			849
			863
			873
			904
		908	

\* $G_1$  – высокотемпературная фаза  $Fm\bar{3}m$  ( $T = 300$  K),  
 $G_2$  – низкотемпературная фаза ( $T = 100$  K).

Наибольшие изменения в результате фазового перехода происходят в области частот, соответствующих валентным колебаниям связей Mo–O, Mo–F, а также в области решеточных колебаний (рис. 1). Разложение спектра на отдельные линии для температур до и после фазового перехода приведено на рис. 2. В диапазоне колебаний Mo–O отчетливо видно, что количество линий после фазового перехода удваивается. Расщепление линии  $904\text{ см}^{-1}$  (при  $T = 300\text{ К}$ ) полносимметричного колебания Mo–O, которое в кубической фазе невырожденно, указывает на увеличение объема элементарной ячейки, как минимум в два раза.

Наряду с изменением спектрального состава, в точке фазового перехода линии  $904\text{ см}^{-1}$  и  $361\text{ см}^{-1}$ , соответствующие полносимметричным колебаниям Mo–O и Mo–F смещаются на  $1.7\text{ см}^{-1}$  и  $2.1\text{ см}^{-1}$ , причем эти смещения противоположны по знаку. Поэтому изменения констант связей, описывающих данные взаимодействия, должны быть противоположны по знаку.

В связи со значительным изменением характера температурной зависимости частоты в точке фазового перехода, была построена экстраполяция температурного хода частоты и ширины линии в кубической фазе известными зависимостями [30], которые возникают вследствие ангармонизма колебаний:

$$\omega(T) = \omega_0 + A \left( 1 + \frac{2}{e^x - 1} \right) + B \left( 1 + \frac{3}{e^y - 1} + \frac{3}{(e^y - 1)^2} \right), \quad (3)$$

$$x = \frac{\hbar\omega_0\varepsilon}{2k_B T}, \quad y = \frac{\hbar\omega_0\varepsilon}{3k_B T}. \quad (4)$$

Константы имеют следующие значения:

Mo–O:

$$\omega_0 = 906.4\text{ см}^{-1}; \quad \Gamma_0 = 0.04\text{ см}^{-1}; \quad A = -0.25\text{ см}^{-1}; \quad B = 0.018\text{ см}^{-1}; \quad C = 6.49\text{ см}^{-1}; \quad D = 59.47\text{ см}^{-1};$$

Mo–F:

$$\omega_0 = 355.2\text{ см}^{-1}; \quad \Gamma_0 = 0.009\text{ см}^{-1}; \quad A = 0.44\text{ см}^{-1}; \quad B = -0.005\text{ см}^{-1}; \quad C = 8.73\text{ см}^{-1}; \quad D = -4.06\text{ см}^{-1}.$$

В выражениях (3) и (4) второе слагаемое описывает распад оптического фонона на два идентичных фонона (трех-фононное взаимодействие), третье слагаемое описывает распад оптического фонона на три идентичных фонона, а величина  $\omega_0$  – это внутренняя частота оптического фонона в центре зоны Бриллюэна в гармоническом приближении.

Сдвиг частоты продольной моды Mo–O относительно экстраполированного значения ниже точки перехода в низкотемпературную фазу показан на рис. 3а. Выше фазового перехода экспериментальная зависимость хорошо согласуется с теоретической (3), затем происходит резкий скачок частоты. Согласно работе [31], для полносимметричных высокочастотных колебаний сдвиг частоты  $\Delta\omega$  пропорционален квадрату параметра порядка. Соответствующая зависимость, представленная на вставке рис. 3а, демонстрирует поведение, характерное для фазовых переходов первого рода, далеких от трикритической точки. Данный результат хорошо согласуется с данными, полученными в работе Погорельцева и др.[8]. Аналогичная процедура была выполнена для колебания Mo–F (рис. 3б).

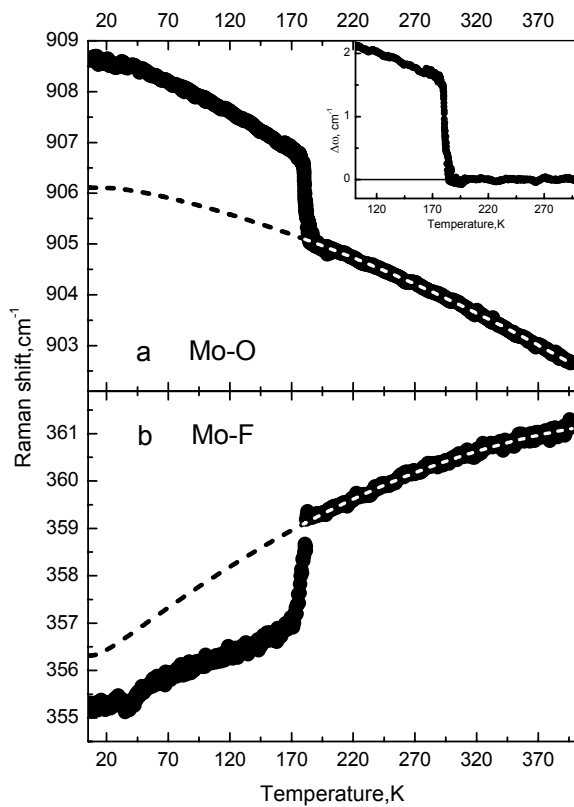


Рис. 3. Температурные зависимости частот полносимметричных колебаний Mo–O и Mo–F.

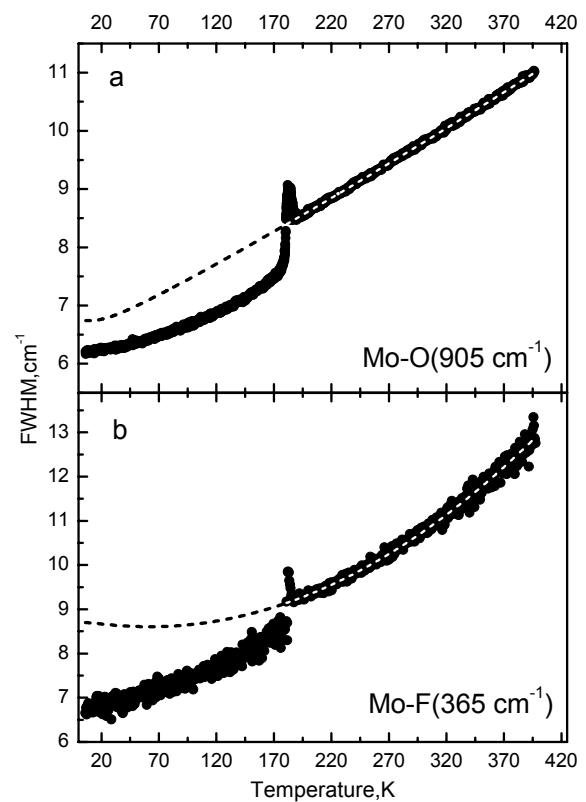


Рис. 4. Температурные зависимости ширины линий полносимметричных колебаний Mo–O и Mo–F.

Ширины этих линий также испытывают заметные изменения с температурой. Их температурная зависимость приведена на рис. 4. Наблюдается ярко выраженное аномальное,  $\lambda$ -образное, поведение ширины линии полносимметричного колебания Mo–O (рис. 4а), и, в меньшей степени, полносимметричного колебания Mo–F. Подобная аномальная зависимость характерна для фазовых переходов типа порядок-беспорядок [28], и возникает вследствие нарастания флуктуаций параметра порядка в окрестности фазового перехода. Согласно работе Муссо и др. [29],  $\lambda$ -образное поведение ширины линии ставится в соответствие поведению термодинамических характеристик при фазовом переходе, например, теплоемкости, так как частота колебания, как микроскопическая характеристика кристалла, отражает критические флуктуации параметра порядка. Кривая на рисунке – результат экстраполяции значений полуширины в кубической фазе выражением (4). Видно, что экспериментальная зависимость полуширины в области фазового перехода и ниже не описывается лишь влиянием ангармонических фонон-фононных взаимодействий, что свидетельствует о присутствии существенных вкладов других механизмов уширения линий, в частности, структурной разупорядоченности кристалла – и их аномальных изменениях в точке перехода.

Для более детального изучения такого поведения, область, соответствующая колебаниям Mo–O ( $904\text{ cm}^{-1}$ ) в окрестности температуры фазового

перехода, была исследована с более высоким спектральным разрешением и меньшим шагом по температуре.

Для октаэдра  $[\text{WO}_3\text{F}_3]^{3-}$ , который изоморфен октаэдру  $[\text{MoO}_3\text{F}_3]^{3-}$ , был выполнен квантово-химический расчет [9], в ходе которого были определены частоты и симметрия колебаний атомов. Результаты расчета хорошо согласуются с экспериментом. Вследствие изоморфизма, форма спектрального контура КР колебаний октаэдра  $[\text{MoO}_3\text{F}_3]^{3-}$  в кристалле  $\text{Rb}_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$ , идентична форме спектрального контура колебаний октаэдра  $[\text{WO}_3\text{F}_3]^{3-}$ , различие проявляется лишь в небольшой сдвигке положения линий. На основании этого, можно сделать вывод, что колебания  $904\text{ cm}^{-1}$  и  $359\text{ cm}^{-1}$  принадлежат, соответственно, полностью симметричным колебаниям Mo–O и Mo–F вдоль связи.

Анализ спектра, выполненного с лучшим разрешением, показал наличие второй спектральной линии в контуре (рис. 5), хотя данное колебание в кубической фазе невырождено. Температурная зависимость относительной интенсивности данных линий в кубической фазе представлена на рис. 6.

При температуре  $T = 195\text{ K}$ , соответствующей температуре фазового перехода в режиме нагрева, в данной области спектра наблюдаются три линии колебаний Mo–O:  $895\text{ cm}^{-1}$ ,  $904\text{ cm}^{-1}$ ,  $908\text{ cm}^{-1}$ . Эти три линии одновременно присутствуют в спектре в узком температурном диапазоне, порядка  $\Delta T = 5\text{ K}$ , ниже температуры фазового перехода. При низких температурах спектр содержит две линии,  $895\text{ cm}^{-1}$  и  $904\text{ cm}^{-1}$ , а при высоких –  $904\text{ cm}^{-1}$  и  $908\text{ cm}^{-1}$ . Как видно из

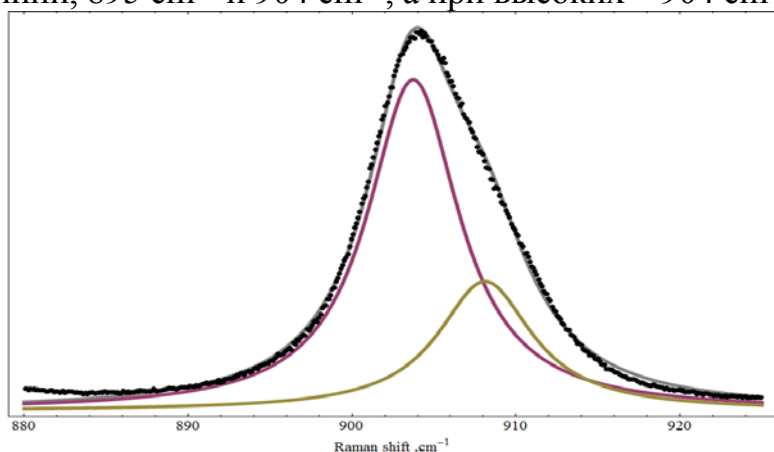


Рис. 5. Наличие второй спектральной линии в участке спектра, содержащем полностью симметричное колебание Mo–O

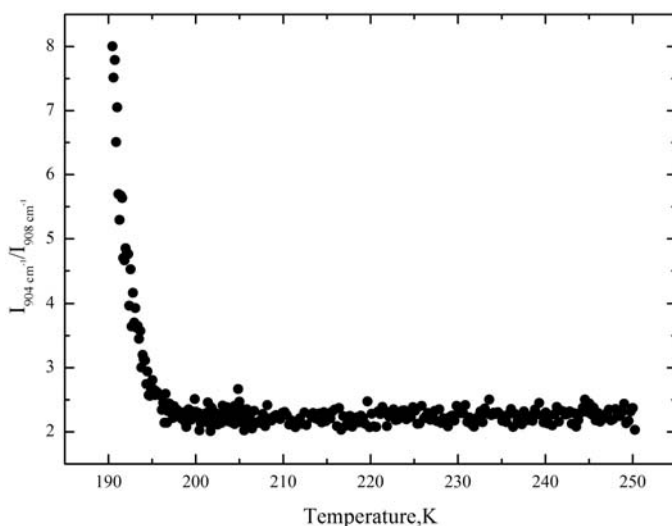


Рис. 6. Температурная зависимость отношения интенсивностей линий, содержащихся в диапазоне полностью симметричных колебаний Mo–O

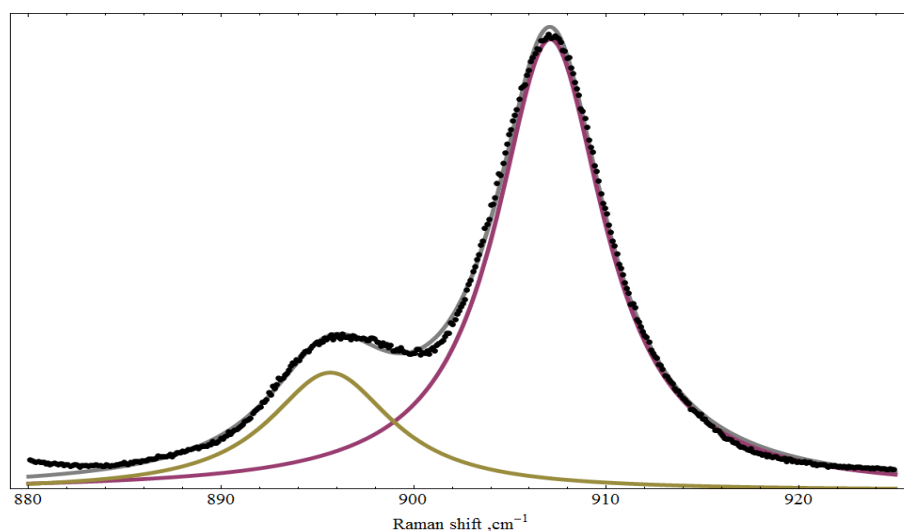
рис. 6, ниже фазового перехода интенсивность колебания  $908\text{ cm}^{-1}$  Mo–O стремится к нулю, а второе колебание  $904\text{ cm}^{-1}$  Mo–O, соответствующее самой интенсивной линии спектра, расщепляется на два (рис. 7).

Экспериментально полученная температурная зависимость отношения интенсивностей линий  $I_{904\text{ cm}^{-1}}/I_{908\text{ cm}^{-1}}$  практически на всем интервале температур, вплоть до фазового перехода, остается постоянной, и равна  $\sim 2$  (рис. 6). В области полносимметричных колебаний Mo–F также наблюдается наличие двух линий.

В упорядоченных эльпасолитах при гелиевых температурах ширины линий полносимметричных колебаний анионного октаэдра стремятся к величинам  $\sim 1\text{--}3\text{ cm}^{-1}$  [23–25]. Полносимметричное колебание  $904\text{ cm}^{-1}$  существует во всех фазах исследуемого кристалла, поэтому исследование поведения ширины линии данного колебания с температурой может служить параметром, связанным со степенью упорядочения октаэдров  $[\text{MoO}_3\text{F}_3]^{3-}$ . Поскольку, при гелиевых температурах ширина линии колебания Mo–O в нашем кристалле в несколько раз превосходит ширины линий полностью упорядоченных эльпасолитов, это говорит о том, что полного упорядочения октаэдра не происходит.

В упорядоченных эльпасолитах при гелиевых температурах ширины линий полносимметричных колебаний анионного октаэдра стремятся к величинам  $\sim 1\text{--}3\text{ cm}^{-1}$  [23–25]. Полносимметричное колебание  $904\text{ cm}^{-1}$  существует во всех фазах исследуемого кристалла, поэтому исследование поведения ширины линии данного колебания с температурой может служить параметром, связанным со степенью упорядочения октаэдров  $[\text{MoO}_3\text{F}_3]^{3-}$ . Поскольку, при гелиевых температурах ширина линии колебания Mo–O в нашем кристалле в несколько раз превосходит ширины линий полностью упорядоченных эльпасолитов, это говорит о том, что полного упорядочения октаэдра не происходит.

Рис. 7.  
Расщепление  
полносиммет-  
ричного колеба-  
ния Mo–O в  
низкотемпера-  
турной фазе.



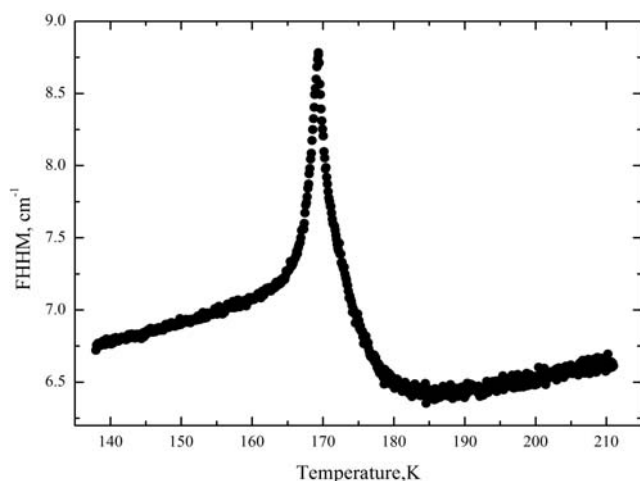


Рис. 8. Температурная зависимость ширины линии полностью симметричного колебания Mo–O.

На рис. 8 представлена температурная зависимость ширины линии исследуемого нами колебания. Хорошо видно присутствие ярко выраженного аномального  $\lambda$ -образного пика. Наличие такого пика в поведении ширины линии нехарактерно для кристаллов. Подобная зависимость ширины линии наблюдается при фазовых переходах газ – жидкость [26, 27]. Она возникает вследствие нарастания флуктуаций параметра порядка в окрестности точки фазового перехода типа порядок–беспорядок [28]. Такое  $\lambda$ -образное поведение ширины линии ставится в соответствие поведению термодинамических характеристик при фазовом переходе, например, теплоемкости, так как частота колебания, как микроскопическая характеристика кристалла, отражает критические флуктуации параметра порядка [29]. Поскольку мы рассматриваем ширину линии колебания связи Mo–O, параметром порядка в данном случае является степень упорядоченности F/O октаэдров.

Исходя из поведения ширины линии видно, что фазовый переход размыт по температуре, и составляет  $\approx 20$  К в режиме охлаждения, и  $\approx 15$  К в режиме нагрева. При вхождении в переходную область сначала наблюдается резкое возрастание ширины линии, а затем – спад. В низкотемпературной фазе ширина линии больше по величине, то есть анионные октаэдры более разупорядочены чем в кубической фазе. Также наблюдалось изменение температурного диапазона (ширины) области размытия фазового перехода. В режиме охлаждения область размытия варьировалась от 20 К (cooling ramp 0.2 K/min) до 65 К (cooling ramp 7 K/min), рис. 9а. В режиме нагрева – от 15 К (heating ramp 0.2 K/min) до 18 К (heating ramp 7 K/min), рис. 9b.

Температурный гистерезис фазового перехода составил  $\approx 15$  К (рис. 10а, 10b). Обычно в кристаллах с гистерезисом фазового перехода в точке, далекой от фазового перехода, в которой кривые нагрева и охлаждения совпадают (точка А на рис. 10), спектральные параметры не зависят от предыстории эксперимента. В кубической фазе исследуемого кристалла наблюдается такое же поведение. Однако ниже точки фазового перехода, в низкотемпературной фазе, обнаружена зависимость ширины линии от скорости охлаждения при прохождении области фазового перехода.

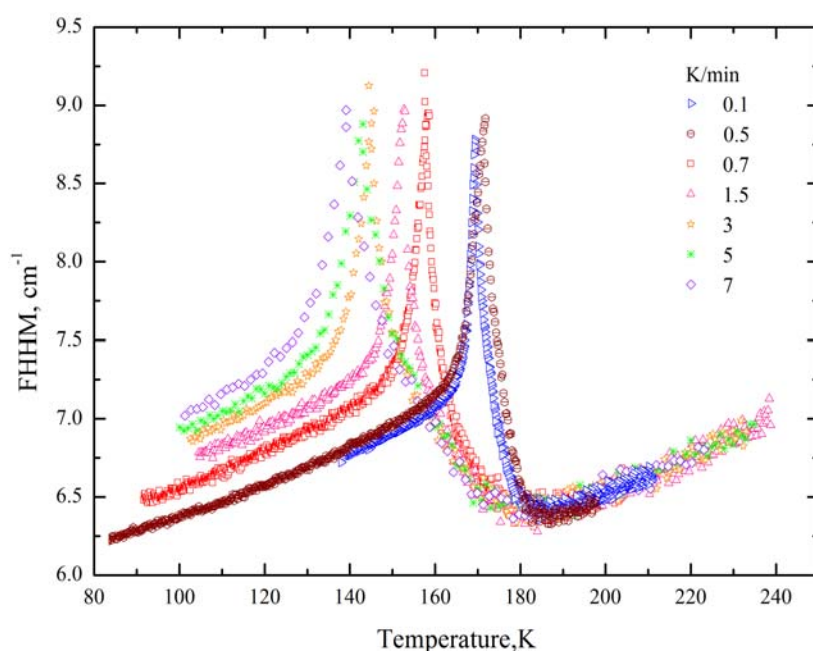


Рис. 9а. Температурные зависимости ширины линии полностью симметричного колебания Мо–О при различных cooling ramps

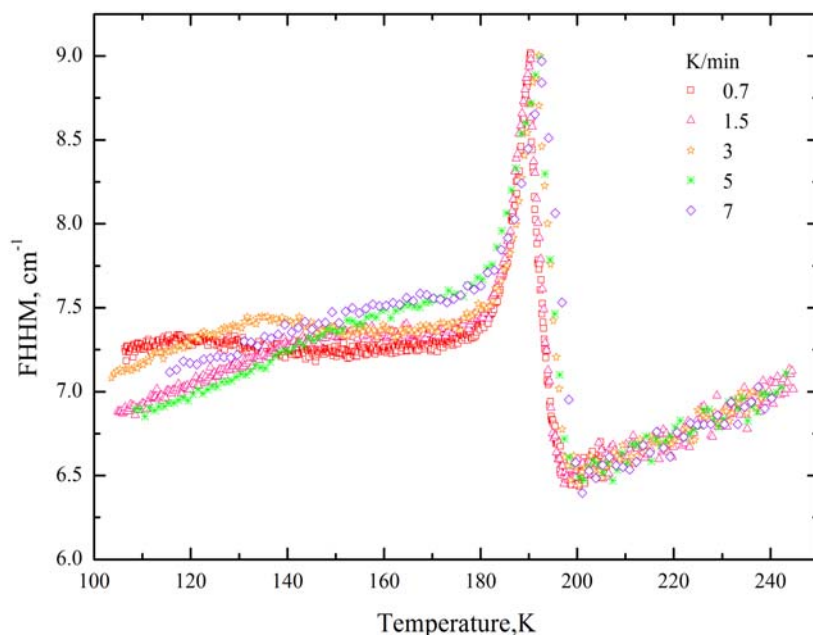


Рис. 9б. Температурные зависимости ширины линии полностью симметричного колебания Мо–О при различных heating ramps

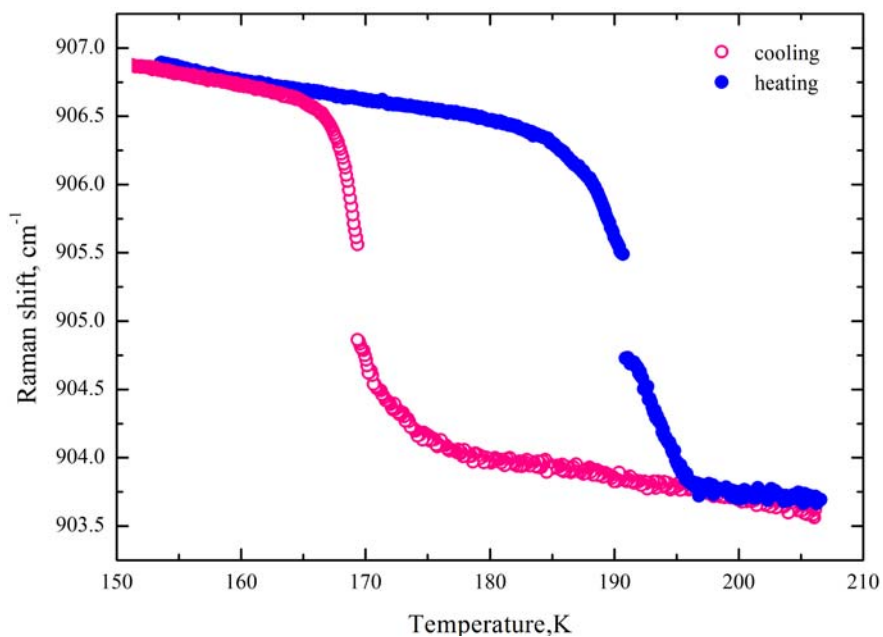


Рис. 10а. Температурная зависимость частоты полносимметричного колебания Mo–O для охлаждения и нагрева 0.2 K/min.

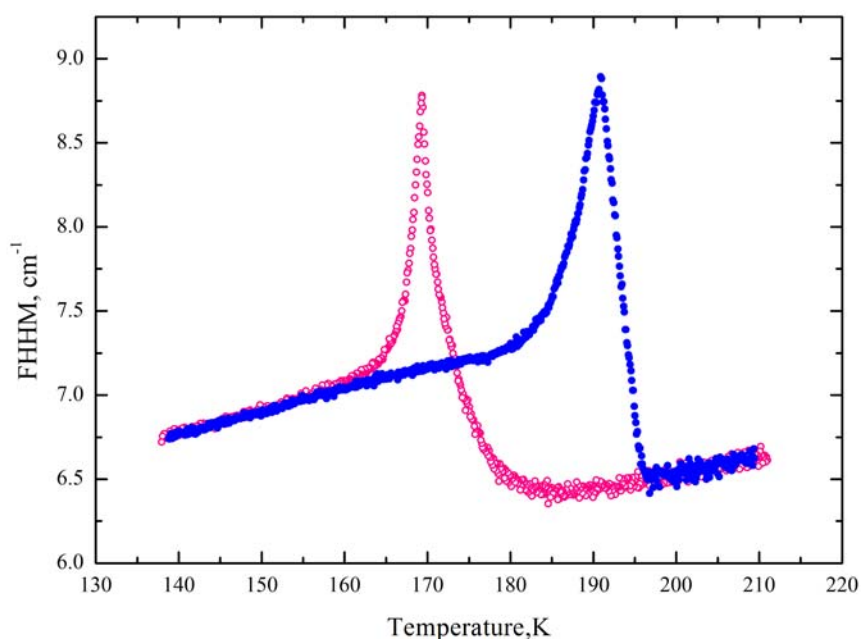
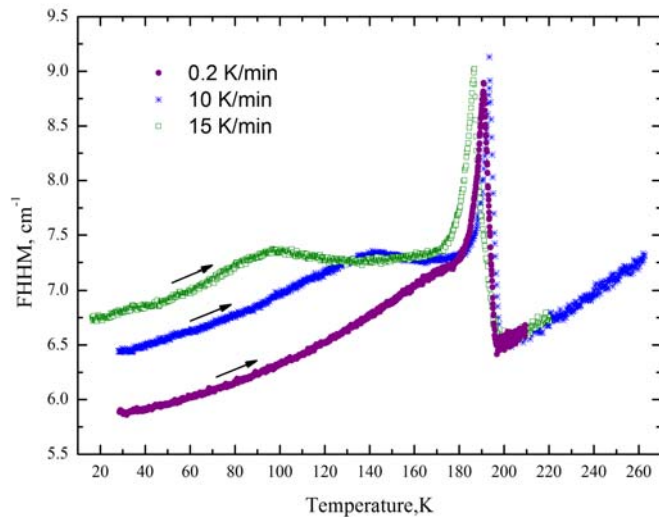


Рис. 10б. Температурная зависимость ширины линии полносимметричного колебания Mo–O для охлаждения и нагрева 0.2 K/min.



Рис. 11. Температурные зависимости ширины полносимметричного колебания Mo–O при нагреве, при различных cooling ramps (heating ramp = 0.5 K/min).



В зависимости от скорости охлаждения, мы можем получать различную ширину линии при 10 К, которая варьируется в диапазоне от  $5.7 \text{ cm}^{-1}$  до  $6.7 \text{ cm}^{-1}$  ( $5.7 \text{ cm}^{-1}$  соответствует скорости  $0.1 \text{ K/min}$ ,  $6.7 \text{ cm}^{-1}$  – скорости  $15 \text{ K/min}$ ) (рис. 11). Иными словами, изменяя параметры эксперимента, мы можем получать различную степень упорядочения октаэдров в данном кристалле, то есть, мы получили зону метастабильных состояний. Ни в одном из ранее исследованных оксифторидов наличие такой зоны нами не наблюдалось.

Была выполнена проверка стабильности некоторых обнаруженных состояний при разных температурах. При фиксированной температуре на образце в течение 4–7 часов производилась запись спектров каждые 30 с. Данные для температур ниже фазового перехода  $T = 10 \text{ K}$ ,  $100 \text{ K}$ ,  $140 \text{ K}$  и выше фазового перехода, при  $T = 205 \text{ K}$ , представлены на рис. 12. Видно, что в кубической фазе при  $205 \text{ K}$  ширина линии не изменяется, то есть релаксация отсутствует. Ниже температуры фазового перехода, при температуре  $T = 10 \text{ K}$  (рис. 12а), для состояния, в которое кристалл перешел при скорости  $10 \text{ K/min}$ , наблюдается изменение ширины линии со временем. Чтобы прийти к ширине линии, полученной при скорости охлаждения  $0.5 \text{ K/min}$ , при линейной аппроксимации данных, полученных за семь часов измерений, необходимо не менее 7 суток. Оцененное время релаксации при  $T = 100 \text{ K}$  составило не менее 3 суток. Выше  $T = 100 \text{ K}$ , время релаксации существенно сокращается, и уже при  $T = 140 \text{ K}$  составляет не менее 12 часов. Метастабильные состояния обладают большим временем жизни (несколько суток) при гелиевых температурах.

При повышении температуры зависимость ширины линии ведет себя в полном согласии с классическим поведением [30], при этом, зависимости, полученные при разных скоростях охлаждения, сдвинуты относительно друг друга (рис. 9а). Зависимость ширины линии от температуры, лежащую ниже всех, и полученную в квазиравновесных условиях (cooling ramp  $< 0.2 \text{ K/min}$ ), будем называть равновесной. Ширина линии равновесного состояния описывается классическим поведением вплоть до температуры фазового перехода. Для каждой зависимости ширины от температуры из метастабильной зоны

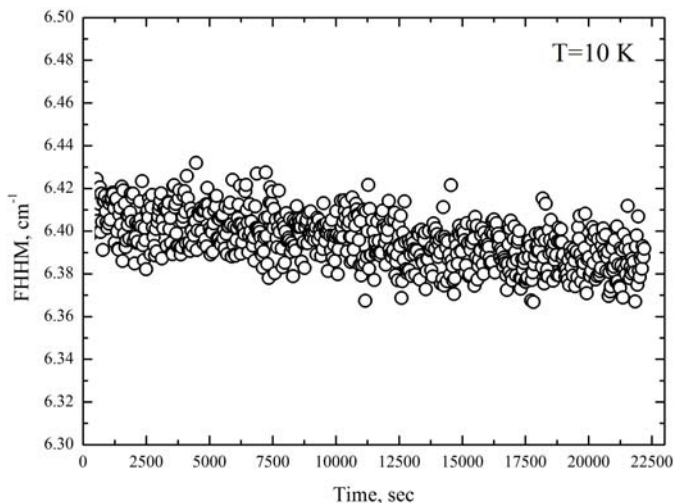


Рис. 12а. Зависимость ширины линии полносимметричного колебания Мо–О от времени при постоянной температуре  $T = 10$  К (cooling ramp = 10 K/min).

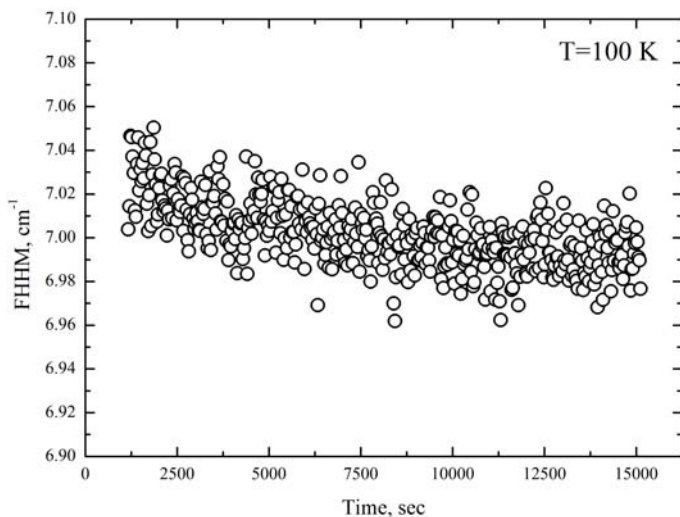


Рис. 12б. Зависимость ширины линии полносимметричного колебания Мо–О от времени при постоянной температуре  $T = 100$  К (cooling ramp = 10 K/min).

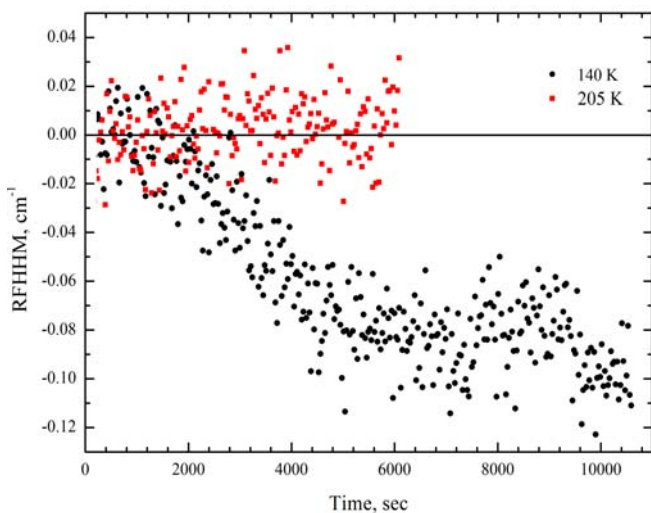
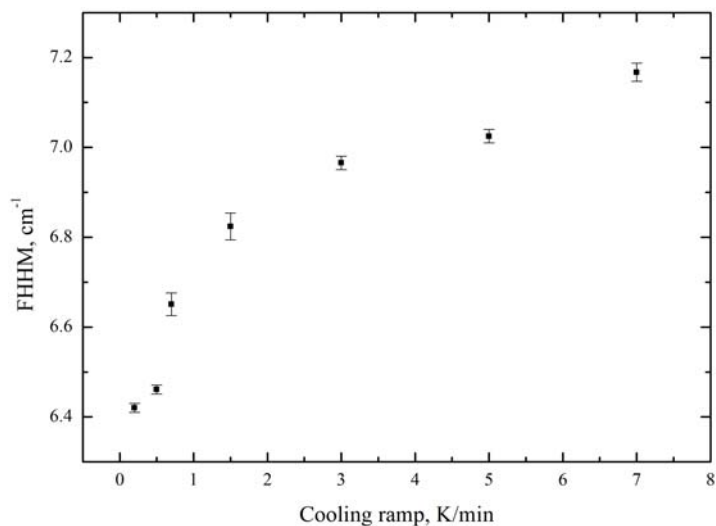


Рис. 12с. Зависимость ширины линии полносимметричного колебания Мо–О от времени при постоянной температуре  $T = 140$  К и  $T = 205$  К (cooling ramp = 10 K/min).

Рис. 13. Зависимость ширины линии полносимметричного колебания Mo–O от cooling ramp (T = 110 K).



существует критическая температура, выше которой поведение перестаёт описываться классическими законами и значение ширины линии стремится к равновесному состоянию (рис. 11). При изменении heating ramp = 0.5 K/min, после прохождения критической точки (~90 K для cooling ramp = 15 K/min, ~140 K для cooling ramp = 10 K/min), ширина остается практически постоянной до достижения равновесного состояния. Исходя из измеренных экспериментальных зависимостей можно предположить, что при cooling ramp ~30 K/min критическая температура будет ~10 K, а отстройка от равновесной кривой составит ~1.6 cm<sup>-1</sup>.

Спектры ЯМР <sup>19</sup>F позволяют получить достаточно полную информацию, как о структуре, так и о динамических характеристиках таких группировок. К сожалению, в работе был использован неориентированный образец объемом несколько мм<sup>3</sup>, что не позволило исследовать спектры квадрупольного ядра <sup>87</sup>Rb. Такие исследования могли бы помочь определить структуру низкотемпературной фазы Rb<sub>2</sub>KMoO<sub>3</sub>F<sub>3</sub> неизвестную в настоящее время.

В квазиоктаэдре [MoO<sub>3</sub>F<sub>3</sub>] атомы фтора образуют трехспиновую группу, поскольку природная распространенность магнитного изотопа атома кислорода <sup>17</sup>O менее 0,04%, а магнитные моменты изотопов <sup>95</sup>Mo (15,9%) и <sup>97</sup>Mo (9,6%) почти в 15 раз меньше, чем у фтора. ЯМР спектры таких группировок хорошо изучены как теоретически, так и экспериментально.

В случае одинаковых ядер со спином  $I_F = 1/2$  ЯМР спектр трехспиновой группы состоит из семи линий – центральной и трех симметричных относительно нее дублетов. Из ориентационной зависимости расщепления этих дублетов могут быть найдены как расстояния между спинами, так и ориентация группы в кристалле. Если в кристалле есть несколько магнитно неэквивалентных (по разному ориентированных по отношению к внешнему магнитному полю) трехспиновых групп, то спектр ЯМР является суперпозицией спектров от всех неэквивалентных групп. При этом резко возрастает число линий в спектре, что затрудняет исследование ориентационных зависимостей. Другим фактором существенно уменьшающим разрешенность спектров ЯМР является межмолекулярное диполь-дипольное взаимодействие – взаи-

модействие между ядрами соседних групп. Расчеты показывают, что в случае  $\text{Rb}_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$  дипольное взаимодействие с соседними трехспиновыми группами фтора и с ядрами рубидия и калия имеет тот же порядок величины, что и внутримолекулярное взаимодействие. Экспериментальное исследование ориентационных зависимостей спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  в  $\text{Rb}_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$  при температуре  $T = 150$  К показало, что форма линии практически не изменяется с изменением ориентации кристалла, а второй момент спектра при этом изменяется лишь на несколько процентов. Интересно отметить, что спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  поликристаллического образца и исследованного кристалла  $\text{Rb}_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$  почти совпадают. Эти результаты свидетельствуют о разупорядоченности октаэдров  $[\text{MoO}_3\text{F}_3]$  в кристалле  $\text{Rb}_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$  при низких температурах. Форма линии низкотемпературных спектров свидетельствует о преимущественно *fac* конфигурации группы фторов в октаэдрах  $[\text{MoO}_3\text{F}_3]$ .

С повышением температуры появляется подвижность октаэдрических групп. Когда корреляционная частота этого случайного процесса становится сравнимой с величиной дипольного расщепления, спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$  существенно изменяются. Характер этих изменений зависит не только от корреляционной частоты, но и от типа подвижности. Так при быстром движении правильной трехспиновой системы вокруг оси симметрии третьего порядка (т. е. вокруг оси  $C_3$  октаэдра  $[\text{MoO}_3\text{F}_3]$ ) спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  состоит из центральной компоненты с интенсивностью  $\frac{1}{2}$  и одного симметричного дублета с интенсивностью линий по  $\frac{1}{4}$ . Величина расщепления линий в дублете зависит от угла между осью вращения и внешним полем. В поликристаллических образцах спектр ЯМР приобретает характерную «треугольную» форму. Такой спектр наблюдается, например, в переходной области в поликристаллическом образце  $\text{K}_3\text{WO}_3\text{F}_3$ . Если же реориентация трехспиновой группы происходит изотропно (т. е. вокруг случайных осей), то внутримолекулярное диполь-дипольное взаимодействие усредняется до нуля. Межмолекулярная часть дипольного взаимодействия изменяется более сложно. В случае изотропной реориентации это взаимодействие определяется расстоянием между центрами тяжести вращающихся групп ядер. Спектр ЯМР изотропно реориентирующейся группы состоит из одиночной линии, ширина которой полностью определяется межмолекулярным диполь-дипольным взаимодействием. Исходя из координат атомов в структуре высокотемпературной кубической фазы  $\text{Rb}_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$ , были рассчитаны ориентационные зависимости межмолекулярного дипольного взаимодействия. В монокристаллическом образце  $\text{Rb}_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$  минимальная ширина линии (около 2,2 кГц) при ориентации внешнего поля вдоль оси  $C_4$ , максимальная (около 3,2 кГц) при  $H_0$  вдоль  $C_3$ . Из экспериментальной ориентационной зависимости ширины линий (вторых моментов) спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  в кристалле  $\text{Rb}_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$  при  $T = 300$  К установлено, что ось вращения неориентированного образца близка к оси  $C_3$  кубической фазы кристалла. Отметим здесь, что на точность всех ЯМР экспериментов, особенно при низких температурах, значительно повлияло нали-

чие примесей (около 10%), проявляющихся в спектрах ЯМР  $^{19}\text{F}$  в виде широкой асимметричной линии, параметры которой зависели от температуры.

В области от 205 К до 195 К при понижении температуры и от 200 К до 210 К при повышении наблюдаются спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$  характерные для фазового перехода первого рода – сосуществование линий ЯМР низкотемпературной и высокотемпературной фаз. На рис. 14 приведена температурная зависимость второго момента линий ЯМР  $^{19}\text{F}$  в кристалле  $\text{Rb}_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$  при ориентации магнитного поля близкой к оси  $C_2$  кубической фазы кристалла. Во всей переходной области кристалла  $\text{Rb}_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$ , так же как и в поликристаллическом образце, не наблюдается спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  характерных для трехспиновых групп, вращающихся вокруг оси симметрии  $C_3$ . По-видимому, это обстоятельство и объясняет сохраняющуюся при низких температурах разупорядоченность октаэдров  $[\text{MoO}_3\text{F}_3]$ .

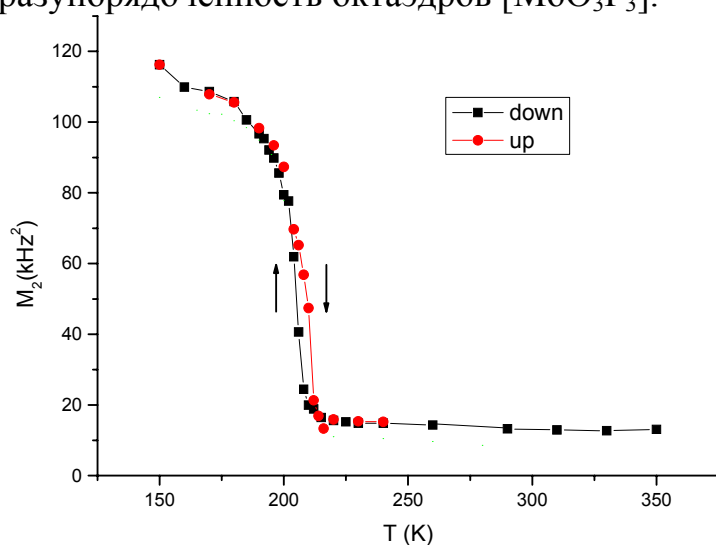


Рис. 14. Поведения второго момента линий ЯМР  $^{19}\text{F}$  с температурой, в режиме охлаждения (черные точки) и нагрева (красные точки).

## Заключение

Впервые было обнаружено аномальное уширение линий полностью симметричных колебаний анионного октаэдра в кристалле эльпасолита  $\text{Rb}_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$ . Данное явление является основной причиной появления зоны метастабильных состояний кристалла в низкотемпературной фазе с различной степенью упорядочения. Мы также обнаружили возможность управления степенью упорядочения октаэдрических групп, варьируя скорость прохождения фазового перехода. Эффект аномального уширения линий, появление зоны метастабильных состояний и возможность управлять степенью упорядочения очень редко встречаются в кристаллических соединениях. Работа демонстрирует возможности изучения процессов упорядочения в кристаллах в режиме динамического изменения температуры.

## Литература

1. Von K. Dehnicke, G. Pausewang, W. Rüdorff. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, **366**, № 1–2, 64–72 (1969).

2. M. E. Welk, A. J. Norguist, C. L. Stern, K. R. Poeppelmier. *Inorg.Chem.*, **39**, 3946–3947 (2000).
3. В. С. Сергиенко, М. А. Порай-Кошитц, Т. С. Ходашова. *Журнал структурной химии*, **13**, № 3, 461–467 (1972)
4. P. A. Maggard, A. L. Kopf, C. L. Stern, K. R. Poeppelmier. *Inorg. Chem.*, **41**, 4852–4858 (2002)
5. A. A. Udovenko, N. M. Laptash. *Acta Crystallografica B*, **64**, 305–311 (2008).
6. V. D. Fokina, I. N. Flerov, M. V. Gorev, M. S. Molokeeв, A. D. Vasiliev, M. N. Laptsh. *Ferroelectrics*, **347**, 60–64 (2007).
7. R. L. Withers, T. R. Welberry, F. J. Brinc, L. Noren. *Solid State Chem.*, **170**, 211–220 (2003).
8. Е. И. Погорельцев, Е. В. Богданов, М. С. Молокеев, В. Н. Воронов, Л. И. Исаенко, С. А. Журков, Н. М. Лапташ, М. В. Горев, И. Н. Флеров. *ФТТ*, **53**, № 6 (2011)
9. А. С. Крылов, Ю. В. Герасимова, А. Н. Втюрин, В. Д. Фокина, Н. М. Лапташ, Е. И. Войт. *ФТТ*, **48**, № 7, 1279–1284 (2006).
10. G. Peraudeau, J. Ravez, P. Haggenmuller. *Solid State Comn*, **27**, 591–593 (1978).
11. S. C. Abrahams, J. L. Bernstein, J. Ravez. *Acta Crystallografica B*, **37**, 1332–1336 (1981).
12. J. Ravez, G. Peraudeau, H. Arend, S.C. Abrahams, P. Haggenmuller. *Ferroelectrics*, **26**, 767–769 (1980).
13. G. Peraudeau, J. Ravez, H. Arend. *Solid State Comn.*, **27**, 515–518 (1978).
14. A. V. Kartashev, M. S. Molokeeв, L. I. Isaenko, S. A. Zhurkov, V. D. Fokina, M. V. Gorev, I. N. Flerov. *Solid State Sciences*, **14**, 166–170 (2012).
15. А. С. Крылов, А. Н. Втюрин, В. Д. Фокина, С. В. Горяйнов, А. Г. Кочарова. *ФТТ*, **48**, № 6, 1001–1003 (2006).
16. A. S. Krylov, S. V. Goryainov, A. N. Vtyurin, S. N. Krylova, S. N. Sofronova, N. M. Laptash, T. B. Emelina, V. N. Voronov, S. V. Babushkin. *J. Raman Spectrosc.*, DOI 10.1001/jrs.3071 (2011).
17. A. Ekimov, A. Krylov, A. Vtyurin, A. Ivanenko, N. Shestakov, A. Kocharova. *Ferroelectrics*, **401**, 168–172 (2010).
18. G. Peraudeau, J. Ravez, A. Tressaund, P. Haggenmuller. *Solid State Comn.*, **23**, 543–546 (1977).
19. M. Couzi, V. Rodriguez, J.P. Chaminade, M. Fouad, J. Ravez. *Ferroelectrics*, **80**, 109–112 (1988).
20. А. С. Крылов, Е. М. Меркушова, А. Н. Втюрин, Л. И. Исаенко. *ФТТ*, **54**, вып.6, с. 1198–1203 (2012).
21. D. A. Long. *The Raman Effect*. J. N.Y.: Wiley&Sons Ltd (2002).
22. В. К. Малиновский, А. М. Пугачев, Н. В. Суровцев. *ФТТ*, **50**, № 6, 1090–1095 (2008).

23. G. Baldinozzi, Ph. Sciau, A. Bulou. *J. Phys.: Condens.Matter*, **9**, 10531–10544 (1997).
24. S. N. Krylova, A. N. Vtyurin, A. Bulou, A. S. Krylov, N. G. Zamkova. *Physics of Solid State*, **46**, No. 7, 1311–1319 (2004).
25. A. S. Krylov, S. N. Krylova, A. N. Vtyurin, N. V. Surovtsev, S. V. Adishev, V. N. Voronov, A. S. Oreshonkov. *Crystallography Reports*, **56**, No. 1, 18–23 (2011).
26. R. Ouillon, C. Turc, J.-P. Lemaistre, P. Ranson. *J. Chem. Phys.* **93**, 3005–3011 (1990).
27. M. J. Clouter, H. Kiefte, R. K. Jain. *J. Chem. Phys.* **73**, 673–682 (1980).
28. C. Hwang, P. A. Fleury. *Light Scattering Spectra of Solids*, edited by G. B. Wright (Springer-Verlag, New York), 651–663 (1969).
29. M. Musso, F. Matthai, D. Keutel, K. Oehme. *Journal of Chemical Physics*, **116**, № 18, 8015–8027 (2002).
30. Ramkumar K. P. Jain S. C. Abbi. *Phys. Rev. B*, **53**, № 20, 13672–13681 (1996).
31. J. Petzelt, V. Dvorak. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **9**, 1571–1586 (1976).

# НЕЭМПИРИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ РАМАН-ТЕНЗОРА КРИСТАЛЛОВ КАЛОМЕЛИ

Рогинский Е. М.<sup>1</sup>, Марков Ю. Ф.<sup>1</sup>, Смирнов М. Б.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН,  
Санкт-Петербург, 194021, Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный университет,  
Санкт-Петербург, 1990034, Россия

*E-mail: e.roginskii@mail.ioffe.ru*

## Введение

Кристаллы каломели  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , обладающие простой структурой, состоящей из линейных цепочек молекул, формирующих при комнатной температуре объемно-центрированную тетрагональную решетку  $D_{4h}^{17}$ , и демонстрирующие уникальные прикладные свойства [1] (рекордно низкая скорость звука, высокие акусто-оптические коэффициенты и двулучепреломление), являются модельными объектами при изучении общих вопросов структурных фазовых переходов. За последние десятилетия выполнен огромный объем экспериментальных исследований как чистых, так и смешанных кристаллов галогенидов одновалентной ртути ( $\text{Hg}_2\text{Hal}_2$ ,  $\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ). Ранее в рамках феноменологической теории Ландау были вполне удовлетворительно описаны эффекты несобственного сегнетоэластического фазового перехода (ФП), реализуемого в этих кристаллах при низкой температуре ( $T_c = 186 \text{ K}$ ) и индуцированного конденсацией самой медленной акустической ветви (мягкой моды) на границе зоны Бриллюэна (ЗБ) парафазы [2]. Были получены критические индексы, характеризующие температурное поведение параметра порядка и частоты мягкой моды.

В дальнейшем была предпринята успешная попытка описания динамики решетки этих кристаллов при помощи полуэмпирической модели [3]. Были вычислены и построены дисперсионные зависимости частот акустических и оптических фононов, получена плотность состояний фононного спектра кристаллов  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ . Выполнен теоретический анализ влияния гидростатического давления на частоты акустических и оптических фононов и их дисперсию.

В настоящей работе представлены результаты неэмпирических расчетов в рамках теории функционала зарядовой плотности (DFT) с представлением волновых функций электронов в базисе плоских волн. Были изучены фононный спектр и раман тензор кристаллов каломели  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ . Следует напомнить, что эти кристаллы обладают простой структурой состоящей из параллельных оптической оси  $C_4$  ( $Z$ ) цепочек линейных молекул  $\text{Cl-Hg-Hg-Cl}$ , слабо связанных друг с другом, образующих объемно-центрированную тетрагональную решетку  $D_{4h}^{17}$  с двумя молекулами (формульными единицами) в элементарной ячейке, и являются модельными при изучении структурных фазовых переходов. Для расчета были использованы приближение обобщенных градиентов (Perdew–Burke–Ernzerhof GGA functional) и приближение локальной



плотности (LDA). Построение псевдопотенциалов было выполнено с учетом релятивистского эффекта в атомах Hg, в качестве основного состояния была выбрана конфигурация с частично обедненной 5d оболочкой. Проведено сравнение результатов неэмпирических расчетов с полуэмпирической моделью и экспериментом, полученным ранее.

### Методика вычислений

Расчеты были выполнены с использованием пакета ABINIT в рамках теории функционала зарядовой плотности (DFT) с представлением волновых функций электронов в базисе плоских волн [4–6]. В расчетах применялись как приближение локальной плотности (LDA), так и метод обобщенного градиентного приближения (GGA) [7]. Энергия обрезания плосковолнового базиса составляла 35 Ha. Используемые наборы  $k$  точек ( $6 \times 6 \times 6$ ) обеспечили сохранение выбранной точности расчета полной энергии. Оптимизация геометрии была выполнена при вариации, как параметров ячейки, так и позиций атомов в элементарной ячейке. Сходимость полной энергии электронов задавалась параметром  $5 \cdot 10^{-5}$  Ha. В результате оптимизации внутреннее давление составило менее  $10^{-5}$  GPa. Волновые вектора и частоты фононов были получены при помощи Фурье преобразования набора динамических матриц рассчитанных методом нелинейного отклика на сетке  $q$  точек  $6 \times 6 \times 6$  в неприводимой ЗБ. При расчете тензора раман восприимчивости, учитывалось, что его компоненты есть производные третьего порядка полной энергии (продифференцированная дважды по отношению к электрическому полю и по смещению атомов). Применяя теорему  $(2n+1)$  рамановский тензор может быть найден из посчитанных поправок первого порядка к волновым функциям основного состояния [8]. Такой подход реализован в ABINIT и был нами успешно использован.

### Результаты

Ранее, в рамках полуэмпирической модели была изучена динамика решеток кристаллов галогенидов одновалентной ртути [9]. В дальнейшем была предложена гибридная модель потенциальной функции, включающая в себя модель валентно–силового поля и кулоновское дальнедействующее взаимодействие[3], в рамках которой были вычислены и построены дисперсионные зависимости частот акустических и оптических фононов, получена плотность состояний фононного спектра кристаллов  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$ . Выполнен теоретический анализ влияния гидростатического давления на частоты акустических и оптических фононов и их дисперсию. При возрастании давления обнаружено сильное смягчение наиболее медленной акустической ТА-ветви. Параметры потенциальной функции подбирались таким образом, чтобы получить хорошее согласие экспериментальных данных с расчетом[3], а именно, согласие значений частот фононов как в центре, так и на границе зоны Бриллюэна. Здесь следует заметить, что кристаллы каломели, заслуженно являются модельными объектами при изучении общих вопросов структурных фазовых переходов. Напомним, что ФП в  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  происходит при температуре  $T_c = 186$  K. Он индуцируется конденсацией мягкой моды на границе ЗБ (X-точка) тетра-

гональной парафазы и сопровождаются при  $T \leq T_c$  удвоением элементарной ячейки,  $X \rightarrow \Gamma$  – перебросом в зоне Бриллюэна, возникновением спонтанной деформации и сегнетоэластических доменов. Вследствие чего и наблюдается возгорание нечетных (акустических и ИК-активных) колебаний в спектрах комбинационного рассеяния (СКР) и четных колебаний (активных в СКР) в ИК-спектрах с границы ЗБ. Значения частот этих фононов было успешно использовано в моделировании. В табл. 1 приведены значения частот в центре ( $\Gamma$ -точка) и на границе ( $X$ -точка) ЗБ. Частоты возгорающих в СКР нечетных фононов при фазовом переходе ( $T < T_c$ ):  $\nu_{sm}(TA_1)$  – в таблице соответствует значению  $\nu_{[110]}^{[\bar{1}10]}$  (в  $X$ -точке),  $\nu_A(TA_2)$  – в таблице соответствует значению  $\nu_{[110]}^{[001]}$  (в  $X$ -точке),  $\nu_5^T$ ,  $\nu_5^L$ ,  $\nu_6^T$ ; частоты четных фононов  $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4$ , возгорающих при ФП в ИК-спектрах, приведены в таблице, в столбцах « $X$ -точка».

Таблица 1. Значения частот фононов в центре и на границе ЗБ кристаллов каломели (экспериментальные значения и результаты полуэмпирического расчета см. [3])

			Г-точка				X-точка	
	Мода	Сим- я	Экспе- римент	теория <sup>1</sup>	теория <sup>2</sup>	теория <sup>3</sup>	Экспе- римент	теория <sup>1</sup>
КР, см <sup>-1</sup>	$\nu_1$	$E_g$	40	42	37,6	35,7	45.5	51
	$\nu_2$	$E_g$	137	135	147,2	134,2	148	135
	$\nu_3$	$A_{1g}$	167	167	163.9	157,8	163	159
	$\nu_4$	$A_{1g}$	275	277	276	258,8	288	271
ИК, см <sup>-1</sup>	$\nu_5^T$	$E_u$	67	70	69,2	58,13	72	110
	$\nu_5^L$	$E_u$	135	140	108,9	96,5	144	155
	$\nu_6^T$	$A_{2u}$	254	264	239,9	235,5	265	260
	$\nu_6^L$	$A_{2u}$	299	290	283.1	280		283
Акус- тика, 10 <sup>3</sup> м/с	$\nu_{[110]}^{[\bar{1}10]}$	$E_u$	0.347	0	0	0	6.8	5.6
	$\nu_{[110]}^{[001]}$	$A_{2u}$	1.084	0	0	0	39	46
	$\nu_{[110]}^{[110]}$	$E_u$	2.054	0	0	0		47

<sup>1</sup>полуэмпирические расчеты

<sup>2</sup>неэмпирические расчеты в LDA приближении

<sup>3</sup>неэмпирические расчеты в GGA приближении

В настоящей работе были выполнены неэмпирические расчеты динамики решеток кристаллов каломели. Расчеты выполнялись в несколько этапов. На первом этапе строились псевдопотенциалы, сохраняющие норму атомов ртути и хлора. В случае хлора в качестве валентных электронов использовались внешние, полностью заполненные 3s и обедненные 3p и 3d оболочки. Для ртути в качестве валентных были выбраны электроны на оболочках 6s, 6p и 5d, причём оболочка 6p полностью не заполнена, а 6s и 5d слегка обеднены. При построении псевдопотенциала учитывался релятивистский эффект, а также была использована разделяемая форма Клайнмана – Биладера псевдопотенциала, сохраняющего норму [10]. Также были предприняты попытки расчетов с учетом нелинейной коррекции электронной плотности остова, однако оптимизировать геометрию в такой конфигурации не удалось и от этой идеи пришлось отказаться.

В дальнейшем была выполнена полная релаксация параметров решетки и межатомных расстояний при сохранении пространственной симметрии с целью оптимизации геометрии. Результаты оптимизации в сравнении с экспериментом приведены в табл. 2.

Таблица 2. Параметры решетки кристаллов каломели.

Параметр	Эксперимент, $T = 300$ К, Бор	Эксперимент, $T = 7$ К, Бор*	Расчет LDA, Бор	Расчет GGA, Бор
$a$	8.47	8,31	8,07	8.32
$c$	20.59	20.59	20,29	20.58
$u_{Cl}$	7.09	–	6.89	6.96
$u_{Hg}$	2.36	–	2.37	2.41

\* В низкотемпературной фазе, вследствие ФП, происходит удвоение элементарной ячейки и расщепление параметров в базисной плоскости ( $a=11.8$  Бор,  $b=11.7$  Бор), для наглядности в таблице приведено усредненное значение, как если бы при низких температурах сохранялась тетрагональная фаза. Экспериментальные данные положения атомов при  $T=7$  К отсутствуют.

Учитывая тот факт, что при расчетах не учитывается влияние температуры, и расчеты фактически ведутся при абсолютном нуле, то из таблицы видно, что наилучшее согласие расчета с экспериментом имеет место в случае модели с учетом градиентных поправок.

После оптимизации геометрии структуры были выполнены расчеты фононного спектра, результаты приведены в табл. 1. Согласно правилу отбора для структуры с пространственной группой  $D_{4h}^{17}$  и 4 атомами в позициях Вайкофа  $4e$  в элементарной ячейке, разрешены девять оптических колебаний [11]:

$$\Gamma_{\text{optic}} = 2A_{1g} + A_{2u} + E_u + 2E_g, \quad (1)$$

где первое колебание симметрии  $E_g$  – это либрация ( $\nu_1$ ), качание линейной молекулы как целого относительно горизонтальной оси  $X$  (или  $Y$ ). Второе ко-

лебание симметрии  $E_g$  – деформационное «зигзагообразное» ( $\nu_2$ ). Полносимметричные валентные колебания  $A_{1g}$  соответствуют, главным образом, смещениям Hg–Hg ( $\nu_3$ ) и Hal–Hg ( $\nu_4$ ); колебания симметрии  $E_u$  ( $\nu_5$ ) и  $A_{2u}$  ( $\nu_6$ ), отвечают смещениям подрешетки галогенов относительно подрешетки атомов ртути в базисной плоскости и вдоль оси Z, соответственно. Частоты этих колебаний в центре зоны Бриллюэна ( $\Gamma$ -точка) приведены в табл. 1. Формы колебаний показаны на рис. 1.

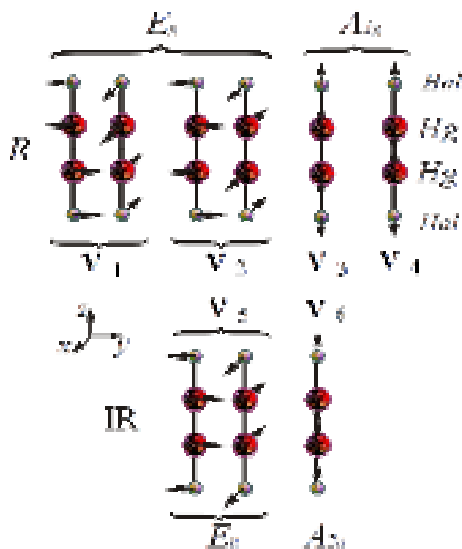


Рис. 1 Формы колебаний кристаллов каломели. Колебания, активные в спектроскопии комбинационного рассеяния света, отмечены литерой R, нечетные относительно центра инверсии колебания симметрии  $E_u$  ( $\nu_5$ ) и  $A_{2u}$  ( $\nu_6$ ) разрешены в ИК-спектрах (поглощения-отражения) (на рисунке помечены IR).

В работе также был получен раман-тензор кристаллов каломели. Из теории групп известно, что раман-тензор для пространственной группы  $D_{4h}^{17}$  имеет форму, представленную в табл. 3 [11].

Из таблицы видно, что у тензора всего 5 ненулевых компонент, причем в случае каломели, где есть только колебания симметрии  $A_{1g}$  и  $E_g$  нас интересует только три ( $a$ ,  $b$  и  $e$ ). Компоненты раман-тензора могут быть вычислены либо как конечная разность компонент диэлектрического тензора, отнесенная к бесконечно малому смещению атомов, или, из теории возмущения, как производные третьего порядка полной энергии (продифференцированная дважды по отношению к электрическому полю и по смещению атомов). Производные по электрическому полю дают диэлектрический тензор, а производные по смещению атомов позволяют вычислить изменение диэлектрического тензора по отношению к колебаниям атомов, соответствующих определенному собственному волновому вектору. Такой подход расчета тензора Раман-восприимчивости реализован в AVINIT и был нами успешно использован. Однако, этот метод пока реализован только для LDA приближения, поэтому раман-тензор в приближении с учетом градиентных поправок не был вычислен.

Таблица 3. Компоненты Раман-тензора для пространственной группы  $D_{4h}^{17}$

	$A_{1g}$			$B_{1g}$			$B_{2g}$			$E_g$			$E_g$		
$a$	$\cdot$	$\cdot$	$\cdot$	$c$	$\cdot$	$\cdot$	$\cdot$	$d$	$\cdot$	$\cdot$	$\cdot$	$\cdot$	$\cdot$	$\cdot$	$-e$
$\cdot$	$a$	$\cdot$	$\cdot$	$\cdot$	$-c$	$\cdot$	$d$	$\cdot$	$\cdot$	$e$	$\cdot$	$\cdot$	$\cdot$	$\cdot$	$\cdot$
$\cdot$	$\cdot$	$b$	$\cdot$	$\cdot$	$\cdot$	$\cdot$	$\cdot$	$\cdot$	$\cdot$	$e$	$\cdot$	$-e$	$\cdot$	$\cdot$	$\cdot$

Для компонент тензора Раман-восприимчивости в приближении LDA были получены следующие значения:  $a = 0.004177399$ ;  $b = 0.015175448$ ;  $e = 0.002205965$  в относительных единицах.

На рис. 2b приведены спектры КР кристаллов каломели в двух поляризациях ( $yz$  и  $zz$ ) для рассеяния в 90-градусной геометрии, которые были построены из рассчитанных компонент Раман-тензора. Для сравнения, на рис. 2a приведены экспериментальные спектры. Видно вполне удовлетворительное согласие эксперимента и данных, полученных в результате расчета.

Было изучено влияние гидростатического давления на фононный спектр. При приложении давления было обнаружено незначительное смягчение оптических фононов, как в центре, так и на границе ЗБ (в среднем  $0.5 \text{ см}^{-1}/\text{Кбар}$ ).

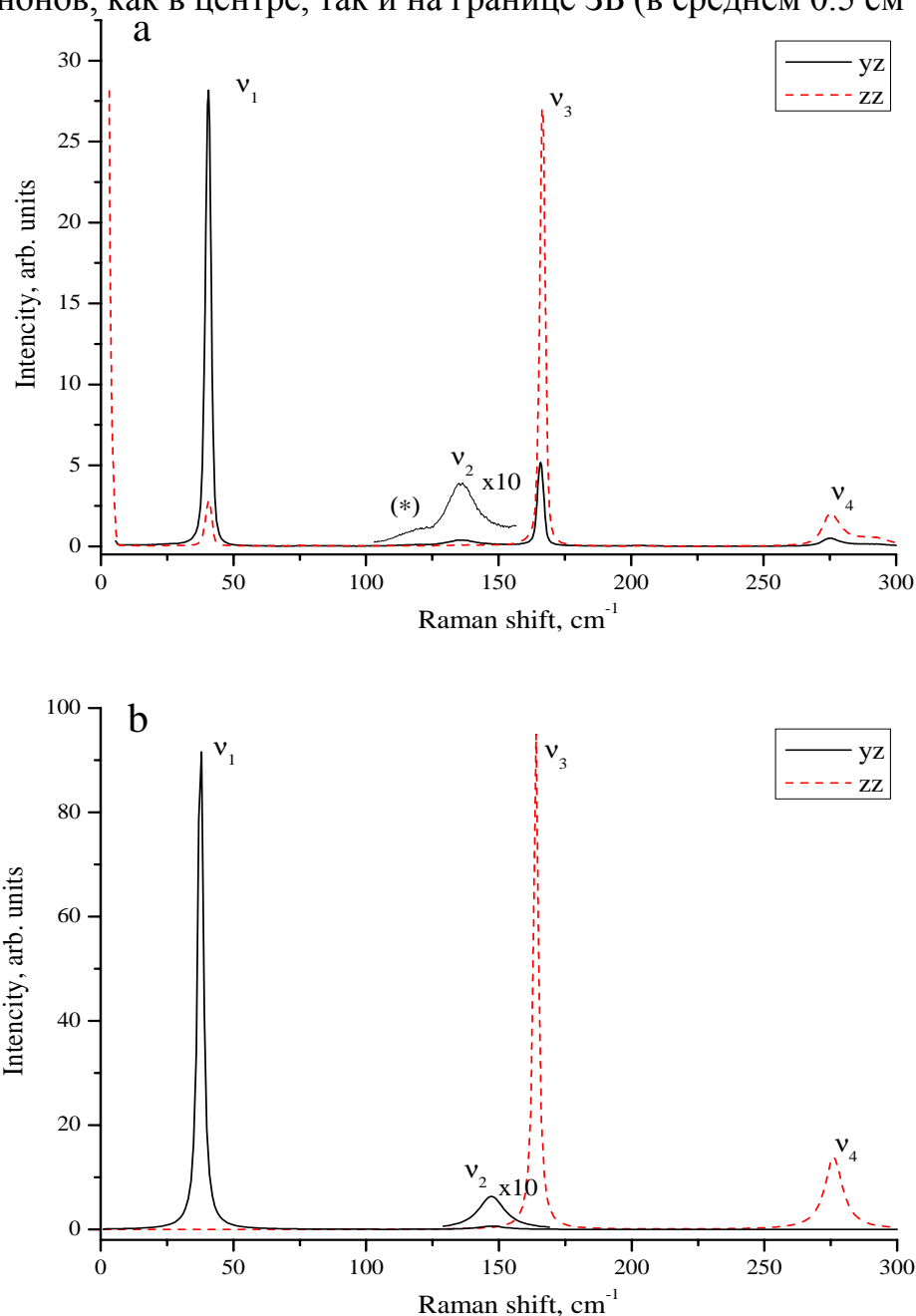


Рис. 2. Экспериментальные спектры комбинационного рассеяния света (а) и спектры, полученные в результате расчетов в рамках DFT(б) кристаллов каломели.

## Обсуждение

Несмотря на то, что оптимизация геометрии в приближении локальной плотности дала заниженные параметры решетки, особенно в базисной плоскости, тем не менее, значения частот фононов в центре ЗБ довольно хорошо коррелируют с экспериментальными данными, за исключением продольных фононов. В случае расчета с учетом градиентных поправок, расхождение экспериментальных данных с расчетом увеличилось. Этот факт и то, что смягчение самого медленного акустического  $TA_1$  фонона на границе ЗБ не было обнаружено говорит, о том, что в использованной нами модели упущено какое-то взаимодействие. Поскольку кристаллы галогенидов одновалентной ртути состоят из линейных цепочек молекул, которые связаны между собой слабой связью, можно предположить, что каломель, в определенной степени, молекулярный кристалл. Хорошо известно, в молекулярных кристаллах существенную роль играет ван-дер-ваальсово взаимодействие. В теории функционала плотности, введение этого взаимодействия представляет особую и сложную задачу, и реализовано не во всех программных пакетах. Поэтому наши дальнейшие исследования будут направлены на расширение описанной выше модели с целью теоретического изучения динамики решетки и фазового перехода в модельных кристаллах галогенидов одновалентной ртути.

Настоящие исследования частично поддержаны программами РФФИ (грант № 13-08-00930), Президиума (П-20) и ОФН РАН.

## Литература

1. Proc. 2<sup>nd</sup> Int. Symposium on Univalent Mercury Halides, Trutnov, CSFR, (1989).
2. M. E. Boiko, Yu. F. Markov, V. S. Vikhnin, A. S. Yurkov and B. S. Zadokhin, *Ferroelectrics*, 130, 263 (1992).
3. Е. М. Рогинский, А. А. Квасов, Ю. Ф. Марков, М. Б. Смирнов *ФТТ*, 54, вып. 5, 849 (2012).
4. X. Gonze et al., *Comput. Mater. Sci.* 25, 478 (2002).
5. X. Gonze et al., *Z. Kristallogr.* 220, 558 (2005).
6. X. Gonze et al., *Comput. Phys. Commun.* 180, 2582 (2009).
7. Z. Wu and R. E. Cohen, *Phys. Rev.* 73, 235116 (2006).
8. X. Gonze and J.-P. Vigneron, *Phys. Rev. B.* 39, 13120 (1989)
9. Б. С. Задохин, Е. В. Солодовник. *ФТТ* 46, 2040 (2004).
10. Leonard Kleinman and D. M. Bylander, *Phys. Rev. Lett.* 48, 1425 (1982)
11. Kroumova et. al. *Phase Transitions*, 76, Nos. 1–2, 155–170 (2003).

**СОБСТВЕННЫЙ, ПРИМЕСНЫЙ  
И ИНДУЦИРОВАННЫЙ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ  
СТРУКТУРНЫЙ БЕСПОРЯДОК  
В ФОТОРЕФРАКТИВНЫХ КРИСТАЛЛАХ НИОБАТА ЛИТИЯ  
И ЕГО ПРОЯВЛЕНИЕ  
В СПЕКТРЕ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА**

Сидоров Н. В., Палатников М. Н., Яничев А. А.,  
Пикуль О. Ю., Калинин В. Т.

ФБГУН Институт химии и технологии редких элементов и минерального  
сырья Кольского научного центра РАН, Апатиты, 184209, Россия

*E-mail: sidorov@chemy.kolasc.net.ru*

**Введение**

Современное развитие рынка высоких технологий в значительной степени обусловлено прогрессом в разработке новых конкурентоспособных функциональных материалов электронной техники и достижениями в оптимизации физических характеристик материалов. Сегнетоэлектрические монокристаллы ниобата лития ( $\text{LiNbO}_3$ ), обладающие регулируемым эффектом фоторефракции, формируют многие актуальные направления акусто- и оптоэлектроники, лазерной техники, автоматики, оптической записи информации, медицинской техники. В настоящее время в создании монокристаллических материалов существуют два основных направления [1]. Первое направление – создание кристаллов с высокосовершенной и однородной структурой для преобразования и генерации лазерного излучения. Второе направление связано с искусственным формированием в структуре реального кристалла в условиях неравновесной кристаллизации кластеров в виде микро- и наноразмерных неоднородностей фрактального типа, периодически поляризованных микро- и наноструктур, что даёт уникальную возможность увязать собственно кристаллохимию с областью нанотехнологий – наиболее передовым, перспективным и значимым современным направлением. При этом новые приложения материалов на основе монокристаллов  $\text{LiNbO}_3$ , стремление производителей электронной техники к миниатюризации требуют подчас принципиально новых подходов к формированию фундаментальных основ их технологии.

Кристалл ниобата лития имеет кислороднооктаэдрическую структуру, в которой только две трети кислородных октаэдров могут быть заполнены основными (Li, Nb) и примесными катионами, а треть октаэдров остаются вакантными и, кроме того, является фазой переменного состава. Наличие достаточно широкой области гомогенности позволяет выращивать кристаллы с разным отношением Li/Nb из расплавов разного химического состава. Путем легирования широким спектром редкоземельных и переходных элементов и изменением отношения Li/Nb можно эффективно управлять структурой, состоянием дефектности и физическими свойствами материалов. Особую роль

в формировании физических (особенно оптических) характеристик монокристаллических материалов на основе монокристаллов  $\text{LiNbO}_3$  играют собственные и примесные дефекты, микро- и наноструктуры с локализованными электронами, а также дефекты, наведенные лазерным излучением. Процессы формирования и природа дефектов, наведенных лазерным излучением в сегнетоэлектрических кристаллах  $\text{LiNbO}_3$ , в настоящее время исследованы явно недостаточно. При этом исследования, направленные на оптимизацию фоторефрактивных свойств являются наиболее актуальными для целенаправленного создания материалов с заданными характеристиками. При этом все возрастающие требования к оптическому качеству материалов стимулируют развитие новых подходов к выращиванию монокристаллов высокой степени структурного совершенства и оптической однородности с хорошо регулируемым эффектом фоторефракции, в том числе, обладающих максимально низким эффектом фоторефракции. Информация о тонких особенностях структуры, дефектах различного типа и фоторефрактивных свойствах монокристаллов ниобата лития разного состава важна для решения фундаментальных и технологических задач по созданию материалов для голографии, для генерации и преобразования частоты лазерного излучения, в том числе материалов с субмикронными периодическими структурами, перспективных для создания активных лазерных сред.

В этой связи для целенаправленного создания как высокосовершенных кристаллов ниобата лития, отличающихся низким эффектом фоторефракции, так и кристаллов с микро и наноструктурами заданной конфигурации, необходимы прецизионные исследования тонких особенностей дипольного упорядочения структурных единиц и различного рода дефектов, которые формируют качество нелинейнооптических характеристик материалов. Важнейшей задачей является экспериментальное обнаружение и моделирование сложных процессов образования различного вида дефектов и разупорядочения структурных единиц в конкретных кристаллах ниобата лития разного состава. Структура кристалла должна обладать минимумом его внутренней энергии – это означает, что структурные единицы в кристалле должны быть максимально упорядочены. Структура кристалла должна обладать максимумом энтропии, максимумом хаоса. Это означает, что в кристалле неизбежно будут присутствовать дефекты. Таким образом, в реальных кристаллах должно быть равновесие между упорядочением структурных единиц и состоянием его дефектности. Целенаправленно регулируя это равновесие, можно создавать материалы с нужными свойствами.

Прямым следствием эффекта фоторефракции является фоторефрактивное (фотоиндуцированное) рассеяние света (ФРРС), возникающее в сегнетоэлектрическом кристалле на пространственных микродефектах со статическим или флуктуирующим показателем преломления, наведенных лазерным излучением. ФРРС обуславливает сильную деструкцию лазерного излучения и является мешающим фактором для голографии, генерации и преобразования излучения [2]. Природа фоторефрактивного эффекта в кристалле ниобата



лития в общем случае хорошо изучена [3–5]. Однако, несмотря на хорошее состояние теории, связь между фоторефрактивным эффектом и тонкими особенностями строения и дефектами конкретных реальных монокристаллов, перспективных в качестве материалов для голографии, лазерной и нелинейной оптики в настоящее время изучена слабо. В литературе подробно изучено ФРРС в монокристаллах ниобата лития конгруэнтного состава ( $\text{Li/Nb} = 0,946$ ), легированных катионами с переменной валентностью («фоторефрактивными» катионами, например, Fe), существенно повышающим эффект фоторефракции [2]. В то же время совершенно не исследовано ФРРС и не ясна природа флуктуирующих дефектов в номинально чистых монокристаллах стехиометрического состава ( $\text{Li/Nb} = 1$ ) и в конгруэнтных кристаллах, легированных «нефоторефрактивными» катионами, понижающими эффект фоторефракции. Не ясна связь эффекта фоторефракции с упорядочением структурных единиц катионной подрешетки, определяющей сегнетоэлектрические свойства кристалла. Также значительный практический интерес представляют исследования ФРРС в зависимости от способа выращивания монокристаллов.

Метод ФРРС дает информацию о фоторефрактивных свойствах и не дает информации об особенностях структуры кристаллов, определяющих эти свойства. Информативным методом изучения процессов разупорядочения структуры и состояния дефектности кристалла является спектроскопия комбинационного рассеяния света (КР) [3, 6]. Важным достоинством спектроскопии КР является возможность одновременного изучения эффекта фоторефракции, тонких особенностей структуры различных подрешеток кристалла, локальных микронеоднородностей в структуре и дефектов, в том числе вызванных эффектом фоторефракции [3].

В данной работе методами ФРРС, лазерной коноскопии, рентгеноструктурного анализа (РСА) и спектроскопии КР при возбуждении спектров в ультрафиолетовой (УФ), видимой и инфракрасной (ИК) областях исследованы тонкие особенности структуры и дефекты в номинально чистых и легированных широким спектром «нефоторефрактивных» катионов монокристаллах ниобата лития разного состава, выращенных методом Чохральского разными способами, а также их влияние на эффект фоторефракции. При этом особое внимание обращено на дефекты, наведенные лазерным излучением и на особенности упорядочения структурных единиц в катионной подрешетке, определяющей сегнетоэлектрические свойства кристалла.

Необходимо отметить, что спектры КР и фоторефрактивный эффект в монокристаллах ниобата лития разного состава к настоящему времени в литературе исследованы достаточно подробно только при возбуждении в видимой области спектра [3, 7–18]. Сравнительные исследования спектров КР монокристаллов ниобата лития разного состава при возбуждении спектров в УФ, видимой и ИК области позволили бы выполнить более корректную интерпретацию спектров, получить дополнительную информацию о фоторефрактивном эффекте, ФРРС, об упорядочении структурных единиц кристалла,

собственных, примесных и наведенных лазерным излучением дефектах. ФРРС, возникающее в сегнетоэлектрическом кристалле на флуктуирующих нано- и микро неоднородностях структуры, наведенных лазерным излучением, в зависимости от состава кристалла и длины волны возбуждающего излучения также может происходить по-разному.

### Методика эксперимента

Нами использован комплексный подход к проблеме получения монокристаллов высокого оптического качества. Этот подход включает в себя разработку исходных компонентов и различных способов синтеза шихты, новых методик выращивания оптически совершенных монокристаллов, контроль тонких особенностей структуры и дефектов, включающий в себя исследование различными методами структурных, оптических и фоторефрактивных характеристик [1]. Все исследованные кристаллы выращивались в воздушной атмосфере методом Чохральского на установке «Кристалл-2». Номинально чистые и легированные кристаллы конгруэнтного состава ( $R = \text{Li}/\text{Nb} = 0.946$ ) выращивались из расплава конгруэнтного состава. Выращивание кристаллов стехиометрического состава ( $R = 1$ ) осуществлялось двумя способами: из расплава с 58.6 мол.%  $\text{Li}_2\text{O}$  и из расплава конгруэнтного состава с добавлением  $\text{K}_2\text{O}$ . При первом способе выращивания монокристаллы получают малых размеров и отличаются сильно неоднородным показателем преломления вдоль оси роста [1, 3, 19]. Они не могут быть использованы в промышленных целях для изготовления оптических элементов для голографии и преобразования частоты лазерного излучения. Даже при очень малой скорости вытягивания (меньше  $V < 0.1$  мм/ч) из 200 г расплава может быть выращен кристалл диаметром 10 мм и длиной 4 мм с однородностью показателя преломления  $\Delta n$ , сравнимой с таковой для конгруэнтных кристаллов ( $\Delta n \sim 2 \div 5 \times 10^{-5} \text{ см}^{-1}$ ), выращиваемых, как правило, со скоростью  $V = 2-5$  мм/ч [1, 3, 9, 19]. В этой связи несомненный интерес для получения высокосовершенных оптических монокристаллов ниобата лития представляет способ выращивания из расплава конгруэнтного или стехиометрического составов в присутствии щелочного растворителя (флюса) – примеси  $\text{K}_2\text{O}$ , разрабатываемый в последние годы [1, 20, 21]. Этот способ перспективен для получения крупногабаритных монокристаллов стехиометрического состава, сравнимых с конгруэнтными кристаллами по однородности показателя преломления и размерам и пригодных для промышленного изготовления высокосовершенных оптических элементов [1].

Во всех случаях для выращивания кристаллов использовалась оригинальная гранулированная шихта ниобата лития, синтезированная в ИХТРЭМС КНЦ РАН [22]. Легирующие примеси вводились в виде оксидов квалификации ОсЧ. Подробно методика роста кристаллов и приготовление шихты описаны в работах [1, 22].

Контроль оптического качества кристаллов осуществлялся методом лазерной коноскопии, который позволяет наблюдать коноскопические картины большого масштаба и высокого разрешения. Методика подробно описана в работах [23, 24]. В методе лазерной коноскопии, в отличие от коноскопиче-

ских фигур, получаемых с помощью поляризационного микроскопа, значительный размер изображения позволяет выполнить детальный анализ тонких особенностей структурных искажений в кристаллах, как в центре поля зрения, так и на периферийной области коноскопических картин, что актуально для обнаружения и исследования тонких особенностей структурных и ростовых искажений, микро- и наноструктур, неизбежно присутствующих, особенно в легированных кристаллах, вследствие неравномерного вхождения легирующей примеси в структуру, а также искажений, возникающих под действием лазерного луча в фоторефрактивных кристаллах.

При проведении коноскопического эксперимента кристаллический образец устанавливался на подвижной двухкоординатной оптической подставке, что позволяло просканировать всю плоскость входной грани лазерным лучом и получить множество коноскопических картин, соответствующих различным участкам поперечного сечения исследуемого образца. Оси пропускания поляризатора и анализатора ориентировались перпендикулярно друг к другу, при этом ось пропускания поляризатора составляла угол  $45^\circ$  с вертикалью. Ось лазерного пучка совпадала с оптической осью кристалла и составляла перпендикуляр к его входной грани. В экспериментах использовалось слабое излучение He-Ne лазера ( $\lambda = 632.8$  нм) мощностью не более 1 мВт с тем, чтобы максимально уменьшить возможное влияние фоторефрактивного эффекта на коноскопические картины.

Спектры КРС в УФ-, видимой и ближней ИК-областях возбуждались лазером на Y:Al гранате ( $\lambda_v = 325, 532, 1064$  нм, соответственно). В УФ- и видимой области спектры регистрировались спектрографом T64000 производства фирмы Horiba Jobin Yvon. Мощность возбуждающего лазерного излучения под микроскопом составляла 3 и 0.7 мВт, соответственно. Спектры КРС в ближней инфракрасной области регистрировались Фурье–Раман спектрометром RFS-100/S фирмы Bruker с Notch-фильтром. При этом мощность лазерной линии 1064 нм составляла 50 мВт. Все спектры регистрировались с разрешением  $1.0 \text{ см}^{-1}$  при комнатной температуре. Обработка контуров сложных спектральных линий и определение основных параметров линий (частоты, ширины, интенсивности) производились с использованием программ LabSpec 5.0, Origin 8.0 и Bomem Grames / 386 in Version 2.03. Точность определения частоты линии ( $\nu$ ) составляла  $\pm 1.0 \text{ см}^{-1}$ , ширины ( $S$ ) –  $\pm 2.0 \text{ см}^{-1}$ , интенсивности ( $I$ ) – 5%.

### Экспериментальные результаты и их обсуждение.

*1. Упорядочение структурных единиц катионной подрешетки в кристаллах ниобата лития, легированных цинком*

На рис. 1 приведены спектры КРС монокристаллов  $\text{LiNbO}_3$  стех.,  $\text{LiNbO}_3$  конг.,  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  ( $[\text{Zn}] = 0 \div 1,59$  мол. %) в геометрии рассеяния  $Y(ZX)Y$ . Из рис. 1 видно, что частоты большинства линий практически не изменяются при изменении состава кристалла, что свидетельствует о постоянстве квазиупругих постоянных колебаний. Однако ширины линий заметно изменяются. Ширины всех линий минимальны в спектре кристалла стехиометрического состава, как обладающего наиболее упорядоченной катионной подрешеткой.

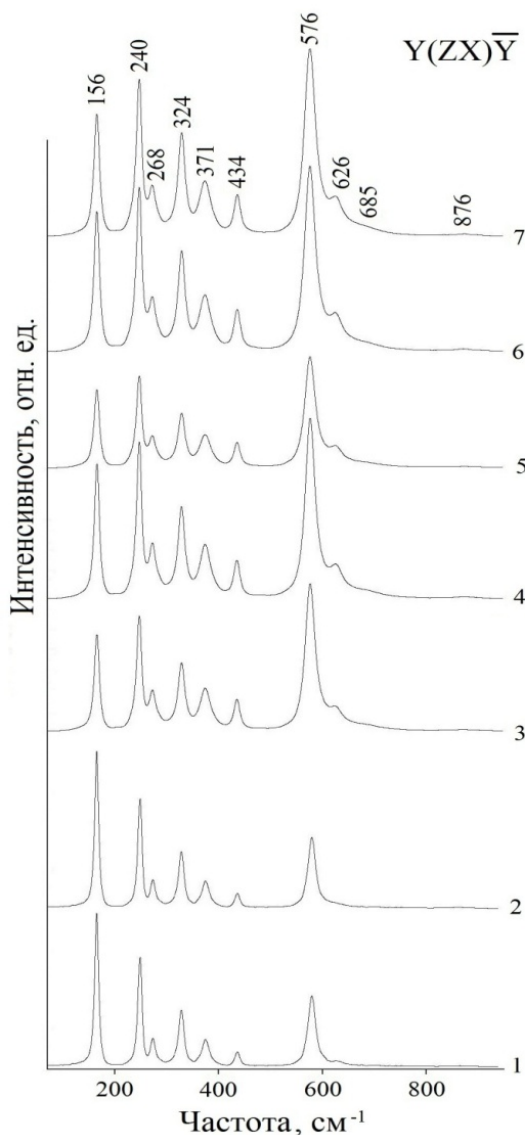


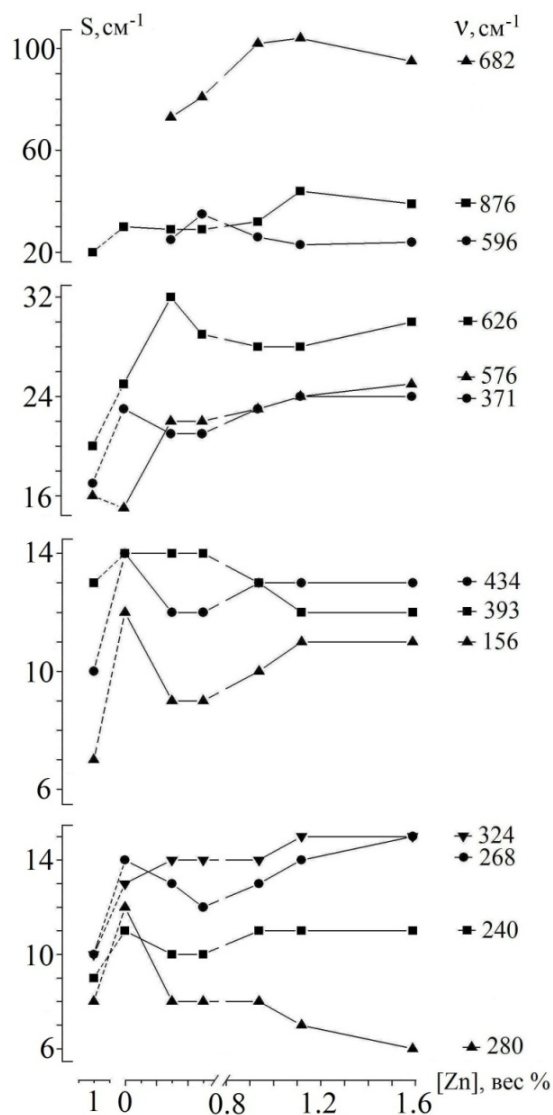
Рис. 1. Спектры КРС кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  стех. (1),  $\text{LiNbO}_3$  конг. (2) и  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ ,  $[\text{Zn}, \text{вес. \%}] = 0,03$  (3); 0,05 (4); 0,94 (5); 1,12 (6) и 1,59 (7) мол. %.

Существенно отметить, что концентрационные зависимости ширин многих линий в спектре кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  имеют минимум в области концентрации  $0,05 \div 1,12$  мол.%, рис. 2. Из рис. 2 видно, что с увеличением концентрации  $\text{Zn}^{2+}$  в кристалле  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  ширины некоторых линий изменяются нелинейно: области концентраций  $\text{Zn}^{2+} 0 \div 0,94$  мол.% они уменьшаются, а затем, в области концентраций  $\text{Zn}^{2+} 0,94 \div 1,59$  мол.% – возрастают. Минимум особенно явно выражен для концентрационных зависимостей ширин линий с частотами 156, 240, 268, 371, 434, 576 и 876  $\text{см}^{-1}$  ( $E(\text{TO})$ ), соответствующих колебаниям катионов  $\text{Nb}^{5+}$  и  $\text{Li}^+$  в кислородных октаэдрах и внутренним колебаниям кислородных октаэдров ( $E(\text{TO})$  типа симметрии). Наличие минимума однозначно указывает на повышение степени упорядочения структурных единиц катионов подрешетки (катионов  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ , вакантных октаэдров и примесных катионов  $\text{Zn}^{2+}$ ) вдоль полярной оси. При этом кислородные октаэдры также становятся более совершенными, о чем свидетельствует уменьшение ширины линии с частотой 626  $\text{см}^{-1}$ , соответствующей полносимметричным ( $A_1(\text{TO})$ ) колебаниям кислородных октаэдров, запрещенной прави-

лами отбора в геометрии  $Y(ZX)\bar{Y}$ , но проявляющейся в этой геометрии вследствие наличия эффекта фоторефракции [3]. Интенсивность этой линии пропорциональна величине эффекта фоторефракции и обычно используется для оценки фоторефрактивных свойств кристалла ниобата лития [3].

Таким образом, нами впервые установлено, что в кристалле  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  существует область повышенного упорядочения структуры, когда в катионной подрешетке повышен порядок чередования основных ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ), примесных ( $\text{Zn}^{2+}$ ) катионов и вакансий вдоль полярной оси, а кислородные октаэдры близки к идеальным. Максимум упорядочения структуры кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  наблюдается при концентрациях  $\text{Zn}^{2+} \approx 0,05 \div 0,94$  мол.%. При этом ширины линий в спектре КРС кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  ( $[\text{Zn}] \approx 0,05 \div 0,94$  мол.%) меньше, чем в спектре кристалла  $\text{LiNbO}_3$  конг. и приближаются к ширинам линий в спектре кристалла  $\text{LiNbO}_3$  стех., рис. 2. Это свидетельствует о высокой степени упорядочения структурных единиц катионной подрешетки в кристалле  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  ( $[\text{Zn}] \approx 0,05 \div 0,94$  мол.%) и приближении ее к степени упорядочения в кристалле стехиометрического состава.

Рис. 2. Зависимости ширины ( $S, \text{см}^{-1}$ ) линий в спектре КРС кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  от концентрации  $\text{Zn}^{2+}$ .



Наши спектроскопические данные для кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  ( $[\text{Zn}] = 0\div 1,59$  мол. %) хорошо коррелируют с концентрационной зависимостью параметров элементарной ячейки, определенных методом рентгеноструктурного анализа [3, 25, 26]. В области концентраций  $\text{Zn}^{2+}$  1÷2 мол.% в концентрационной зависимости параметра  $c$  элементарной ячейки наблюдается минимум [3, 25, 26]. При этом параметр  $a$ , наоборот, возрастает. Поскольку ионный радиус  $\text{Zn}^{2+}$  больше ионных радиусов  $\text{Li}^+$  и  $\text{Nb}^{5+}$ , то, в соответствии с законом Вегарда, должно быть увеличение размеров элементарной ячейки вдоль полярной оси (параметра  $c$  элементарной ячейки) при увеличении ионного радиуса примесного катиона по сравнению с замещаемым катионом матрицы. Ионные радиусы  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Li}^+$  и  $\text{Nb}^{5+}$  равны, соответственно, 0,74, 0,68 и 0,68 Å [27].

Наличие области повышенного упорядочения структурных единиц катионной подрешетки в кристалле  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  можно объяснить следующим образом. Как известно, для кристалла ниобата лития конгруэнтного состава ( $\text{Li}/\text{Nb} = 0,946$ ) основными дефектами катионной подрешетки являются  $\text{Nb}_{\text{Li}}$ -катионы  $\text{Nb}^{5+}$ , находящиеся в положении катионов  $\text{Li}^+$  идеальной структуры стехиометрического состава [3]. По соображениям электронейтральности образование одного дефекта  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  приводит к появлению четырех дефектов в виде вакантных кислородных октаэдров. Внедрение в структуру конгруэнтного кристалла примесных катионов  $\text{Zn}^{2+}$  приводит, в первую очередь, к вытеснению катионами  $\text{Zn}^{2+}$  дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}$ . Это выгодно энергетически [3]. Малое количество катионов  $\text{Zn}^{2+}$ , занимая литиевые кислородные октаэдры идеальной структуры (в которых находились дефекты  $\text{Nb}_{\text{Li}}$ ), упорядочивает чередование катионов и вакансий вдоль полярной оси и уменьшают дефектность кристалла по отношению к вакансиям  $\text{Li}^+$ . Попадание примесного катиона  $\text{Zn}^{2+}$  в вакантный кислородный октаэдр идеальной структуры, наряду с уменьшением вакансий  $\text{Li}^+$ , приводит к дополнительному увеличению дефектности структуры вследствие нарушения существующего порядка чередования катионов и вакансий вдоль полярной оси кристалла.

Таким образом, при внедрении малых количеств примесных катионов  $\text{Zn}^{2+}$  в катионную подрешетку конгруэнтного кристалла ниобата лития работают два механизма, конкурирующие между собой. Один (упорядочивающий) приводит к упорядочению катионов вдоль полярной оси и уменьшению вакансий катионов  $\text{Li}^+$ . Другой (разупорядочивающий) – к нарушению порядка следования основных катионов ( $\text{Li}^+$  и  $\text{Nb}^{5+}$ ) и вакансий вдоль полярной оси собственно примесными катионами  $\text{Zn}^{2+}$ . При малых концентрациях катионов  $\text{Zn}^{2+}$  преобладает упорядочивающий механизм, проявляющийся в уменьшении ширины линий в спектре КРС и параметра  $c$  элементарной ячейки. С увеличением концентрации примесных катионов  $\text{Zn}^{2+}$  механизм разупорядочения начинает преобладать, а ширины линий и параметр  $c$  возрастают.

Представляют интерес дальнейшие исследования разными методами упорядочения структурных единиц в кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  в областях между пороговыми концентрациями  $\text{Zn}^{2+}$ . В частности, информативны комплексные исследования методами КРС и полнопрофильного рентгеноструктурного

анализа в сочетании с расчетами упорядочения структурных единиц с использованием вакансионных сплит-моделей [25, 26, 28], позволяющие определить в структуре кристалла коэффициенты заселенности катионов  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Nb}^{5+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  в кислородных октаэдрах (распределение катионов по октаэдрам).

Полученные данные позволяют утверждать, что существует достаточно плавное изменение упорядочения структурных единиц катионной подрешетки при вхождении  $\text{Zn}^{2+}$  в структуру конгруэнтного кристалла ниобата лития, поскольку с увеличением концентрации  $\text{Zn}^{2+}$  происходят одновременно два взаимосвязанных процесса – вытеснение дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  и попадание катионов  $\text{Zn}^{2+}$  в вакантные октаэдры идеальной структуры. Согласно данным работ [25, 26] даже при 3 мол.%  $\text{Zn}^{2+}$  в кристалле присутствуют дефекты  $\text{Nb}_{\text{Li}}$ . И окончательное их вытеснение происходит только при концентрации  $\text{Zn}^{2+} > 8$  мол. %  $\text{Zn}^{2+}$ . Таким образом, катионы  $\text{Zn}^{2+}$  могут быть достаточно эффективными и тонкими регуляторами количества дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  в структуре кристалла ниобата лития и его оптического качества, что важно для целенаправленного создания оптических материалов с заданными характеристиками.

## *2. Особенности структуры кристаллов ниобата лития, легированных катионами $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Y}^{3+}$ и спектры КРС в области колебаний кислородных октаэдров при возбуждении в видимой и ближней ИК областях*

На рис. 3а, б и 4 приведены фрагменты спектров КРС конгруэнтных монокристаллов, легированных катионами  $\text{Y}^{3+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ , в области колебаний кислородных октаэдров  $\text{NbO}_6$  в геометриях рассеяния  $Y(ZX)\bar{Y}$  и  $Y(ZX)Z$ . при возбуждении в видимой и ближней ИК областях. Основные параметры линий представлены в табл. 1.

В зависимости от состава монокристалла и от частоты возбуждающей линии в спектрах обнаружены существенные различия. Из рис. 3а, б видно, что при возбуждении спектров как лазерной линией  $\lambda_b = 514,5$  нм, так и линией с  $\lambda_b = 1064$  нм, интенсивность комбинационной линии с частотой  $578 \text{ см}^{-1}$ , соответствующей фундаментальным колебаниям  $E(\text{TO})$  симметрии, разрешенным в КРС правилами отбора для геометрии рассеяния  $Y(ZX)\bar{Y}$ , значительно выше в спектре монокристалла, легированного  $\text{Y}^{3+}$  (0,46 мас. %). При этом частота этой линии во всех спектрах изменяется в пределах ошибки эксперимента.

Значительные изменения при возбуждении и в видимой, и в ближней ИК области в зависимости от состава монокристалла наблюдаются также для параметров линий, запрещенных правилами отбора в геометриях рассеяния  $Y(ZX)\bar{Y}$  и  $Y(ZX)Z$ . Так, при возбуждении в видимой области при изменении состава монокристалла существенно изменяется (от  $601$  до  $605 \text{ см}^{-1}$ ) частота смешанного  $A(\text{TO}) + E(\text{TO})$  колебания (рис. 4). Интенсивность этой линии максимальна в спектре кристалла стехиометрического состава, который обладает наибольшим фоторефрактивным эффектом [3, 9] среди исследованных кристаллов и минимальна в спектре кристалла  $\text{LiNbO}_3: \text{Y}(0,46 \text{ мас. \%})$ .

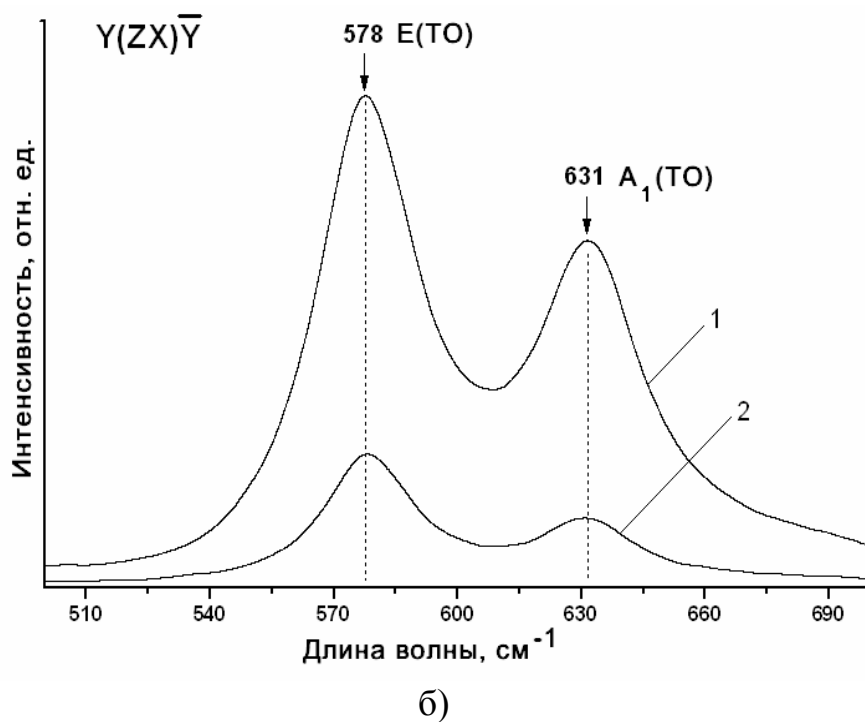
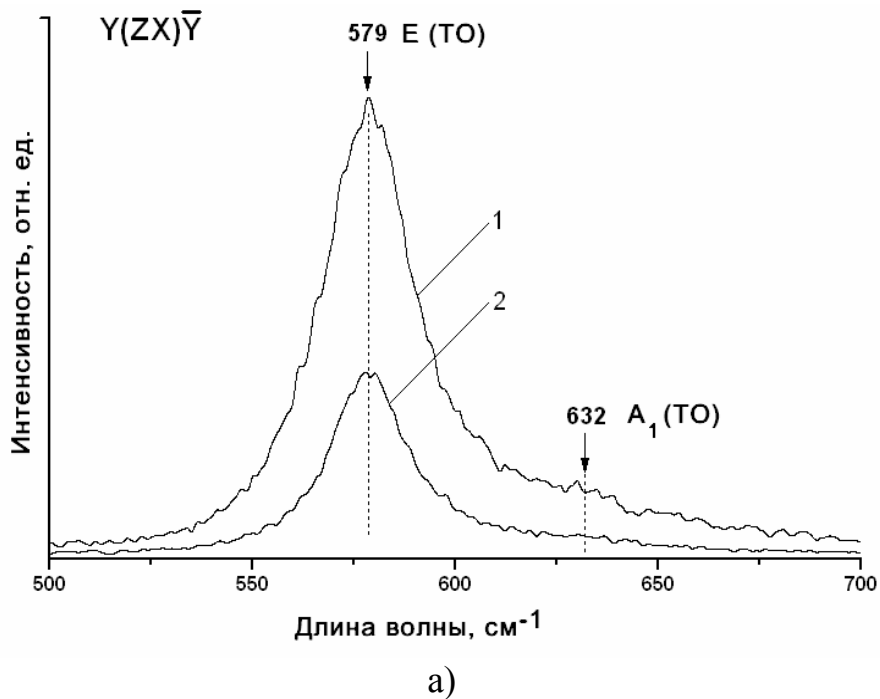


Рис. 3 (а, б). Фрагменты спектров КРС монокристаллов  $\text{LiNbO}_3: \text{Y}(0,46 \text{ мас.}\%)$  (1) и  $\text{LiNbO}_3: \text{Y}(0,24 \text{ мас.}\%): \text{Mg}(0,63 \text{ мас.}\%)$  (2) в области колебаний кислородных октаэдров при возбуждении в видимой (а) и ближней ИК (б) областях



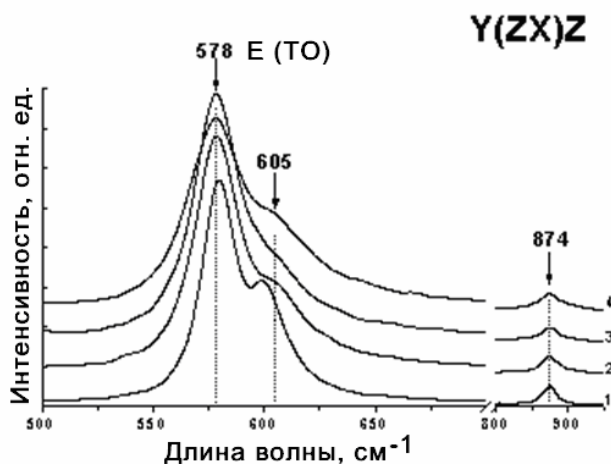


Рис. 4. Фрагменты спектров КРС кристалла ниобата лития разного состава в области колебаний кислородных октаэдров  $\text{NbO}_6$ .  
 1 –  $\text{LiNbO}_3$  стех; 2 –  $\text{LiNbO}_3$  конг; 3 –  $\text{LiNbO}_3$  ( $Y = 0.24$ ,  $Mg = 0,63$  мас. %);  
 $\text{LiNbO}_3$  ( $Y = \text{мас. } 0.46\%$ ).  $\lambda_0 = 514,5$  нм.

Наиболее значительные изменения при возбуждении спектров и в видимой и в ближней ИК областях в зависимости от состава монокристалла наблюдаются для линии с частотой  $630 \text{ см}^{-1}$ , соответствующей колебаниям  $A_1(\text{TO})$  типа симметрии. Данная линия запрещена правилами отбора для геометрии рассеяния  $Y(ZX)\bar{Y}$ , но проявляется в ней вследствие наличия эффекта фоторефракции. Линия с частотой  $630 \text{ см}^{-1}$ , как видно из рис. 3а, б, имеет наиболее сильную зависимость интенсивности от состава кристалла при возбуждении спектров в ближней ИК области. Необходимо отметить, что эта линия испытывает наиболее сильную дисперсионную зависимость частоты по сравнению с остальными линиями колебательного спектра монокристалла ниобата лития [3].

Однако в спектрах КРС в ближней ИК области в геометрии рассеяния  $Y(ZX)\bar{Y}$  нами не наблюдалось зависимости частоты этой линии от состава монокристалла (рис. 3 б), как это имело место при возбуждении КРС лазерным излучением в видимой области в этой же геометрии рассеяния, табл. 1.

В то же время пиковая интенсивность линии с частотой  $632 \text{ см}^{-1}$  в геометрии рассеяния  $Y(ZX)\bar{Y}$  при возбуждении и в видимой, и в ближней ИК области синхронно уменьшается в ряду  $\text{LiNbO}_3$  стех,  $\text{LiNbO}_3:Y(0,46 \text{ мас.}\%)$ ,  $\text{LiNbO}_3$  конг. Однако при возбуждении спектров в ближней ИК области изменения интенсивности выражены более существенно, чем при возбуждении спектров в видимой области.

Обращает на себя внимание значительное общее уменьшение интенсивности спектра монокристаллов конгруэнтного состава в ближней ИК области по сравнению со спектром кристалла стехиометрического состава. На наш взгляд, это можно объяснить увеличением оптической плотности кристаллов конгруэнтного состава в ближней ИК области из-за поляронного поглощения [3].

Таблица 1. Основные параметры некоторых линий спектра КРС монокристаллов ниобата лития разного состава в области колебаний кислородных октаэдров  $\text{NbO}_6$  при возбуждении спектров в видимой и ближней ИК областях.

Образец	$\lambda_B = 514.5 \text{ нм}$				$\lambda_B = 1064 \text{ нм}$	
	$Y(ZX)Z$		$Y(ZX)\bar{Y}$		$Y(ZX)\bar{Y}$	
	$\nu, \text{см}^{-1}$	$S, \text{см}^{-1}$	$\nu, \text{см}^{-1}$	$S, \text{см}^{-1}$	$\nu, \text{см}^{-1}$	$S, \text{см}^{-1}$
$\text{LiNbO}_3$ стех	578	34	578	17	578	18
	632	55	632	27	632	22
$\text{LiNbO}_3$ конг	578	47	579	22	578	25
	630	79	614	79	632	37
$\text{LiNbO}_3$ $Y=0.46\%$	578	46	578	27	578	30
	630	81	621	90	631	38
$\text{LiNbO}_3:Y$ (0,24 мас.%) :Mg (0,63 мас.%)	–	–	579	22	578	26
	–	–	631	85	632	34

Ширины линий с частотами  $578$  и  $600\text{--}632 \text{ см}^{-1}$  (табл. 1) при возбуждении спектров кристаллов разного состава лазерным излучением видимой и ближней ИК областях также ведут себя по-разному, рис. 4, рис. 5. На рис. 5 представлена зависимость ширин этих линий от состава монокристалла. Наиболее чувствительными к тонким изменениям геометрии октаэдров  $\text{NbO}_6$ , возникающим при изменении отношения  $R = \text{Li}/\text{Nb}$  или при легировании, оказались ширина и интенсивность линий. Из рис. 4 и 5 видно, что ширины всех линий спектра КРС увеличиваются в ряду  $\text{LiNbO}_{3\text{стех.}}$ ,  $\text{LiNbO}_{3\text{конг.}}$ ,  $\text{LiNbO}_3:Y$  (0,46 мас. %). В спектре кристалла стехиометрического состава (рис. 4, кривая 1) ширины линий существенно меньше, чем в спектрах других кристаллов (рис. 4, кривые 2, 3). Это свидетельствует о более высокой, по сравнению с кристаллами других составов, степени упорядочения катионов  $\text{Li}^+$  и  $\text{Nb}^{5+}$  и вакансий в кристалле стехиометрического состава вдоль полярной оси  $Z$  и о малой деформации кислородных октаэдров  $\text{NbO}_6$ .

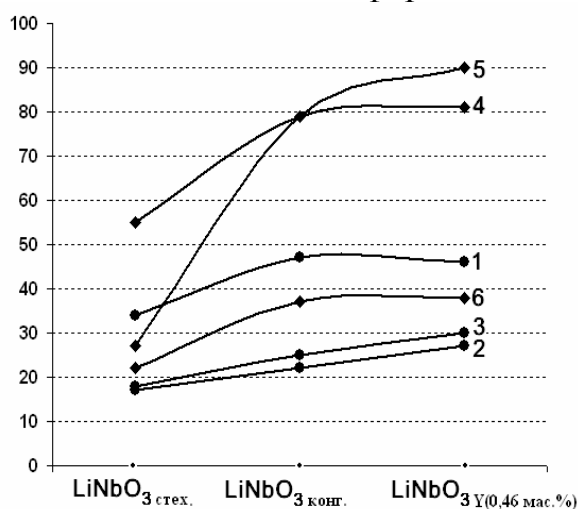


Рис. 5. Изменение ширин некоторых линий, соответствующих колебаниям кислородных октаэдров, в спектре КРС кристалла ниобата лития в зависимости от состава:  $\lambda = 514,5 \text{ нм}$ ,  $Y(ZX)Z - 579 \text{ см}^{-1}$  (1),  $- 632 \text{ см}^{-1}$  (4);  $Y(ZX)\bar{Y} - 579 \text{ см}^{-1}$  (2),  $- 632 \text{ см}^{-1}$  (5);  $\lambda = 1064 \text{ нм}$ ,  $Y(ZX)\bar{Y} - 579 \text{ см}^{-1}$  (3),  $632 \text{ см}^{-1}$  (6).

Ширины всех линий увеличиваются в ряду кристаллов  $\text{LiNbO}_{3\text{стех.}}$ ,  $\text{LiNbO}_{3\text{конг.}}$ ,  $\text{LiNbO}_3:\text{Y}(0,46 \text{ мас. \%})$ , т. е. возрастают с увеличением разупорядочения структурных единиц катионной подрешетки и деформаций кислородных октаэдров  $\text{NbO}_6$ . В то же время из рис. 5 (кривые 1–3) и табл. 1 отчетливо видно, что ширина линии с частотой  $578 \text{ см}^{-1}$  в геометриях рассеяния  $Y(ZX)\bar{Y}$  и  $Y(ZX)Z$  в спектрах всех кристаллов изменяется при возбуждении как в видимой области, так и в ИК области. При этом изменения ширины данной линии в геометрии рассеяния  $Y(ZX)\bar{Y}$  (кривые 2, 3) происходят синхронно.

В отличие от поведения линии  $578 \text{ см}^{-1} E(\text{TO})$  в поведении линий с частотами в интервале  $600\text{--}632 \text{ см}^{-1}$  (кривые 4–6) такая синхронность не имеет места. При отклонении состава от стехиометрического наблюдается резкое, более чем в два раза, уширение данных линий при возбуждении в видимой области (кривые 4, 5) по отношению к линии  $632 \text{ см}^{-1}$  при возбуждении в ИК области (кривая 6).

Интересен следующий факт: в спектрах всех монокристаллов ширина линии с частотой  $580 \text{ см}^{-1}$  несколько больше при возбуждении в ближней ИК области, в то время как ширина «запрещенной» линии с частотой  $630 \text{ см}^{-1}$ , интенсивность которой пропорциональна величине фоторефрактивного эффекта в монокристалле, значительно (примерно в 2,5 раза) выше при возбуждении спектров линией  $\lambda_{\text{в}} = 514,5 \text{ нм}$ .

Сравнивая полученные данные по ширинам линий, соответствующих колебаниям кислородных октаэдров в спектрах номинально чистых монокристаллов ниобата лития, а также монокристаллов, легированных  $\text{Y}^{3+}$ , стоит отметить, что в спектре кристалла стехиометрического состава (табл. 1) ширины линий существенно меньше, чем в спектрах конгруэнтных кристаллов: исходного и легированного иттрием. Это свидетельствует о более высокой, по сравнению с кристаллами других составов, степени упорядочения катионов  $\text{Li}^+$  и  $\text{Nb}^{5+}$  и вакансий в катионной подрешетке кристалла стехиометрического состава вдоль полярной оси  $Z$  и о малой деформации кислородных октаэдров  $\text{NbO}_6$ .

Легирование кристаллов конгруэнтного состава позволяет в некоторых случаях повысить упорядочение в чередовании основных и примесных катионов вдоль полярной оси [3]. При этом ширины некоторых линий существенно уменьшаются [3, 14, 5]. Однако при легировании кристалла  $\text{Y}^{3+}$  нами не наблюдалось упорядочения катионов и вакансий вдоль полярной оси. Как видно из рис. 4 и 5, легирование конгруэнтного ниобата лития  $\text{Y}^{3+}$  (0,46 мас.%) приводит к уширению всего спектра КРС. Исключением является поведение ширины линии с частотой  $580 \text{ см}^{-1}$  при возбуждении лазерным излучением видимого диапазона в геометрии рассеяния  $Y(ZX)Z$ , рис. 5, кривая 1.

Полученные результаты исследования упорядочения структурных единиц катионной подрешетки методом спектроскопии КР хорошо согласуются с результатами выполненного нами рентгеноструктурного анализа (РСА) [28], табл. 2. В работе [28] приводятся результаты уточнения структурных характеристик (координаты атомов, коэффициенты заселенности позиций, значения анизотропных параметров теплового движения) номинально чистых моно-

кристаллов ниобата лития стехиометрического, конгруэнтного составов, а также монокристалла, легированного  $Y^{3+}$  (0,46 мас. %). Показано, что значения периодов для кристалла стехиометрического состава значительно меньше соответствующих значений для кристалла конгруэнтного состава. Легирование  $Y^{3+}$  приводит к возрастанию периода  $a$  элементарной ячейки, при этом период  $c$  несколько уменьшается [18].

Уточнение координат атомов кристалла, легированного  $Y^{3+}$ , показало, что катионы  $Y^{3+}$  расположены в позициях  $Nb^{5+}$  (0, 0, 0), а часть катионов  $Nb^{5+}$  – в пустых октаэдрах с координатами (0, 0, 0.1498). Такое разупорядочение структуры при легировании  $Y^{3+}$  связано с особенностями механизма внедрения этого элемента в катионную подрешетку конгруэнтного кристалла.  $Y^{3+}$ , замещая  $Nb^{5+}$  в ниобиевом положении ( $Nb_{Nb}$ ), вынуждает  $Nb^{5+}$  внедряться в вакантные октаэдры, создавая кластеризацию в катионной подрешетке и, тем самым, увеличивая разупорядочение катионов и вакансий вдоль полярной оси. Кроме того, катионы  $Y^{3+}$  заметно искажают кислородные октаэдры, поскольку ионный радиус  $Y^{3+}$ , больше, чем радиус  $Nb^{5+}$  [18].

Результаты моделирования структуры с использованием различных вакансионных моделей [28] показывают, что для кристалла ниобата лития конгруэнтного состава наиболее вероятна модель литиевых вакансий, частично заполненных катионов  $Nb^{5+}$ : M1. Отношение Li/Nb равно 0.942, а структурная формула записывается в виде:  $[Li_{0.954}Nb_{0.013}\square_{0.033}]NbO_3$ , что согласуется с данными работ [29, 30].

Уточнение структурных характеристик конгруэнтного кристалла ниобата лития, легированного иттрием, показало, что катионы иттрия расположены в позициях ниобия (0, 0, 0), а часть катионов ниобия – в пустых октаэдрах с координатами (0, 0, 0.1498). Модель расположения катионов вдоль оси  $Z$  – M3. Структурная формула записывается в виде:  $[Li_{0.998}][Nb_{0.058}][Nb_{0.927}Y_{0.0075}]O_3$ . Уточненные структурные характеристики монокристаллов ниобата лития разного состава приведены в табл. 2.

Таким образом, результаты исследования упорядочения структурных единиц катионной подрешетки методами рентгеноструктурного анализа, спектроскопии КР и моделированием с использованием вакансионных моделей хорошо согласуются. Наблюдаемое разупорядочение структуры при легировании  $Y^{3+}$  связано с особенностями механизма внедрения этого элемента в катионную подрешетку конгруэнтного кристалла.  $Y^{3+}$ , замещая  $Nb^{5+}$  в ниобиевом положении ( $Nb_{Nb}$ ), вынуждает  $Nb^{5+}$  внедряться в вакантные октаэдры, тем самым, значительно искажая кислородные октаэдры  $NbO_6$  и увеличивая разупорядочение вдоль полярной оси, поскольку ионный радиус  $Y^{3+}$  (0,106 нм) больше, чем  $Nb^{5+}$  (0,069 нм).

Таблица 2. Уточненные структурные характеристики кристалла ниобата лития стехиометрического состава ( $R_B = 6,84\%$ ,  $R_p = 7,97\%$ ), конгруэнтного состава для модели M1 ( $R_B = 5,12\%$ ,  $R_p = 10,25\%$ ) и легированного  $Y^{3+}$  (0,46 мас. %) для модели M3 ( $R_B = 7,57\%$ ,  $R_p = 8,88\%$ ).

Атом	$x$	$y$	$z$	$G$	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$
					$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Стехиометрический состав							
Nb	0.0	0.0	0.0	1.00	0.026(5)	0.026(5)	0.001(5)
					0.026(5)	0.0	0.0
O	0.057(6)	0.353(5)	0.068(1)	1.00	0.052(9)	0.019(1)	0.005(4)
					-0.016(2)	0.048(7)	-0.025(6)
Li	0.0	0.0	0.273(4)	1.0	0.079(2)	0.079(2)	-0.020(8)
					0.079(2)	0.0	0.0
Конгруэнтный состав							
Nb1	0.0	0.0	0.0	1.00	0.003(0)	0.003(1)	0.000(3)
					0.015(1)	0.0	0.0
O	0.054(4)	0.345(6)	0.065(2)	1.00	0.001(9)	0.002(1)	0.000(6)
					-0.004(6)	0.000(5)	-0.000(6)
Li	0.0	0.0	0.279(5)	0.954	0.014(1)	0.014(1)	0.000(6)
					0.007(1)	0.0	0.0
Конгруэнтный состав, легированный $Y^{3+}$ (0,46 мас. %)							
Nb1	0.0	0.0	0.0	0.927	0.019(1)	0.019(1)	0.001(1)
					0.019(1)	0.0	0.0
Y	0.0	0.0	0.0	0.008	0.019(1)	0.019(1)	0.001(1)
					0.019(1)	0.0	0.0
O	0.056(5)	0.339(2)	0.064(1)	1.00	0.015(5)	0.006(2)	-0.003(2)
					-0.034(1)	-0.0048(7)	-0.003(8)
Li	0.0	0.0	0.273(2)	0.998	0.017(4)	0.017(4)	-0.002(4)
					0.017(4)	0.0	0.0
Nb2	0.0	0.0	0.149(8)	0.058	0.030(9)	0.030(9)	0.047(7)
					0.030(9)	0.0	0.0

### 3. Исследование параметров малоинтенсивных линий в спектре КРС монокристаллов ниобата лития разного состава

На рис. 6а, б приведен фрагмент спектра КР при возбуждении в видимом и ИК диапазонах монокристаллов ниобата лития разного состава в области колебаний кислородных октаэдров. В табл. 3 представлены основные параметры наблюдаемых линий. Из рис. 6 и табл. 3 видно, что линия с частотой  $632 \text{ см}^{-1}$ , соответствующая фундаментальным колебаниям кислородных октаэдров  $NbO_6 A_1(TO)$  типа симметрии, наиболее интенсивная и узкая в спектре кристалла стехиометрического состава, катионная подрешетка которого является наиболее упорядоченной. С увеличением отклонения состава кристалла от стехиометрического интенсивность этой линии уменьшается, а ширина увеличивается.

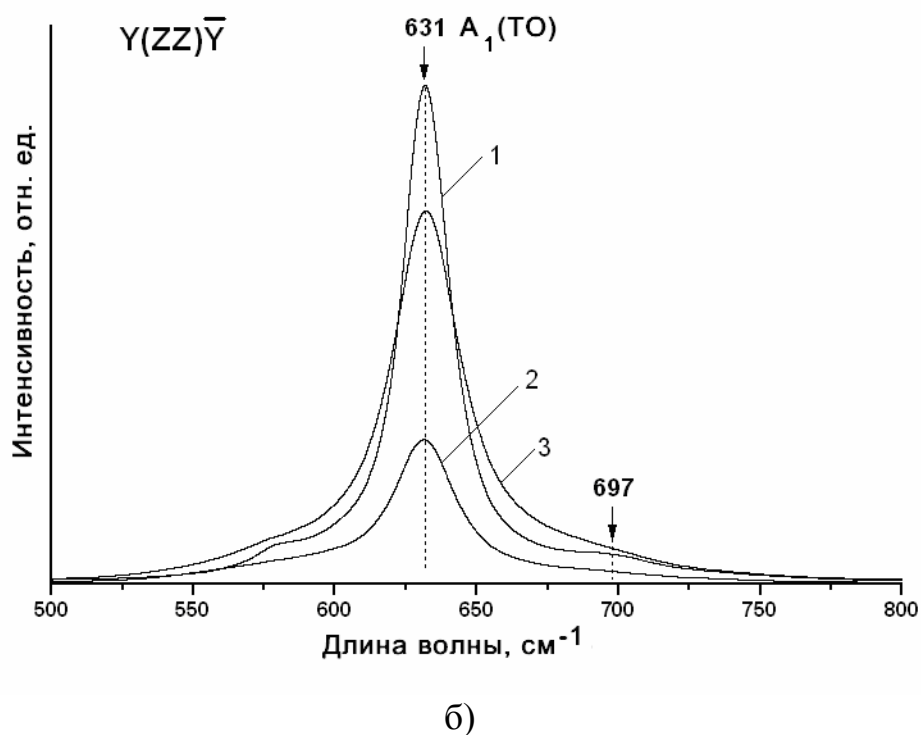
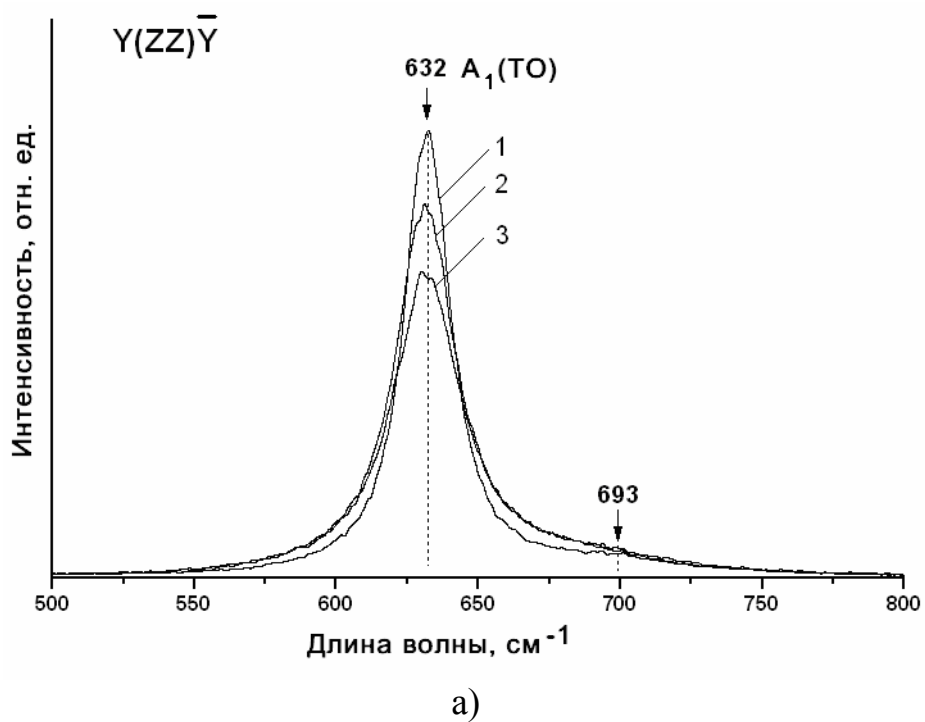


Рис. 6. Фрагменты спектров КР монокристаллов ниобата лития стехиометрического (1), конгруэнтного (2) составов и монокристалла, легированного Y(0.4 масс. %) (3) в геометрии рассеяния  $Y(ZZ)\bar{Y}$  в области колебаний кислородных октаэдров при возбуждении в видимой (а) и ближней ИК (б) областях.

Таблица 3. Основные параметры некоторых линий спектра КР монокристаллов ниобата лития разного состава в геометрии рассеяния  $Y(ZZ)\bar{Y}$  при возбуждении спектров в видимом ( $\lambda_{\text{в}} = 514.5$  нм) и ИК ( $\lambda_{\text{в}} = 1064$  нм) диапазонах.

Кристалл	$\lambda_{\text{в}} = 514.5$ нм		$\lambda_{\text{в}} = 1064$ нм	
	$\nu, \text{cm}^{-1}$	$S, \text{cm}^{-1}$	$\nu, \text{cm}^{-1}$	$S, \text{cm}^{-1}$
$\text{LiNbO}_3$ стех.	632	20	632	20
	693	80	697	76
$\text{LiNbO}_3$ конгр.	632	26	631	27
	686	75	694	71
$\text{LiNbO}_3:\text{Y}(0.46 \text{ масс. \%})$	631	30	632	29
	682	72	683	69

Однако увеличение ширины с увеличением разупорядочения структуры кристалла наблюдается далеко не для всех линий: ширина малоинтенсивной линии с частотой  $693 \text{ см}^{-1}$  испытывает аномальное поведение. При переходе стехиометрический кристалл – конгруэнтный кристалл – конгруэнтный кристалл, легированный  $\text{Y}^{3+}$  ширина этой линии аномально уменьшается, а ее частота сдвигается в область низких частот (табл. 3).

Линия с частотой  $693 \text{ см}^{-1}$ , согласно литературным данным, наблюдается в спектрах КРС кристаллов конгруэнтного состава в геометрии  $(ZZ)$ , в которой активны полносимметричные колебания [3].

Во всех работах в литературе использовались геометрии рассеяния под углом  $90^\circ$ . Нами подробно были изучены все компоненты тензора КРС монокристалла ниобата лития стехиометрического состава с использованием геометрий  $90^\circ$  и  $180^\circ$ . При этом впервые обнаружены другие геометрии рассеяния (не только  $ZZ$ ), в которых уверенно проявляется малоинтенсивная линия с частотой  $690 \text{ см}^{-1}$ . Соответствующие спектры представлены на рис. 7.

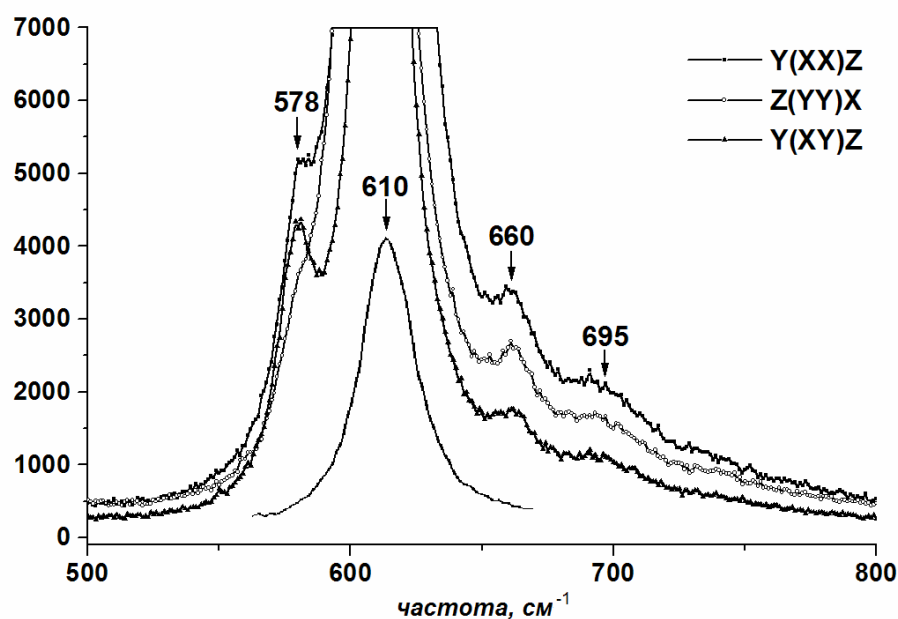


Рис. 7. Фрагменты спектров КР монокристалла ниобата лития стехиометрического состава в области колебаний кислородных октаэдров в разных геометриях рассеяния.

Можно предположить, что такое поведение ширин линий может быть связано с существованием в катионной подрешетке кристалла сверхструктурной подрешетки кластерных дефектов, строение которых зависит от изменения упорядочения структурных единиц катионной подрешетки. Как показывают расчеты, кластеры в структуре ниобата лития формируются вблизи собственных дефектов  $Nb_{Li}$  и образуют упорядоченные подрешетки размерами в несколько периодов трансляций [1], т. е. соответствуют наноразмерным объектам. При этом в кластерах и пограничных областях, как правило, происходит изменение локальной симметрии катионов, что может быть причиной активности «лишних» линий в спектрах.

Можно предположить, что с изменением вида, размеров и упорядочения кластеров при изменении состава кристалла будут изменяться параметры малоинтенсивных линий в спектре КРС, связанные с такими кластерами. Дальнейшие экспериментальные исследования тонких процессов упорядочения структурных единиц катионной подрешетки и моделирование структуры кластеров в кристаллах ниобата лития разного состава представляют несомненный интерес, прежде всего, с практической точки зрения. Несомненно, это откроет новые возможности для более тонкого контроля качества оптических и нелинейнооптических характеристик материалов и будет полезно при создании технологии выращивания монокристаллов высокого оптического качества с более совершенными физическими параметрами.

#### *4. Исследование оптической однородности и фоторефрактивных свойств монокристаллов ниобата лития методами спектроскопии комбинационного рассеяния света и лазерной коноскопии*

Поскольку все исследованные образцы монокристаллов ниобата лития разного состава существенно отличаются друг от друга особенностями дефектной структуры, характером распределения дефектов по объему монокристалла, упорядочением структурных единиц катионной подрешетки и величиной эффекта фоторефракции [3, 7–12], нами были подробно проанализированы коноскопические картины исследованных монокристаллов. Важно отметить то, что монокристаллы стехиометрического состава, выращенные из расплава с 58.6 мол.%  $Li_2O$ , отличаются сильно неоднородным показателем преломления вдоль оси роста, а катионы  $Li$ , даже в малых количествах, очень неравномерно распределяются в структуре кристалла ниобата лития, и в кристалле возможно образование микро- и наноструктур и фрактальных образований [7, 10].

На рис. 8 представлены коноскопические картины исследованных монокристаллов. В наших экспериментах для всех кристаллов наблюдались коноскопические картины стандартного для одноосных кристаллов вида, при котором черный «мальтийский крест» сохраняет целостность в центре поля зрения, а изохромы имеют вид концентрических окружностей, что свидетельствует о высокой оптической однородности образцов (рис. 8, а, б, в). Круговая симметрия коноскопических картин показывает, что оптическая ось  $Z$  в сканируемых точках входной грани направлена строго вдоль направления распространения лазерного луча.



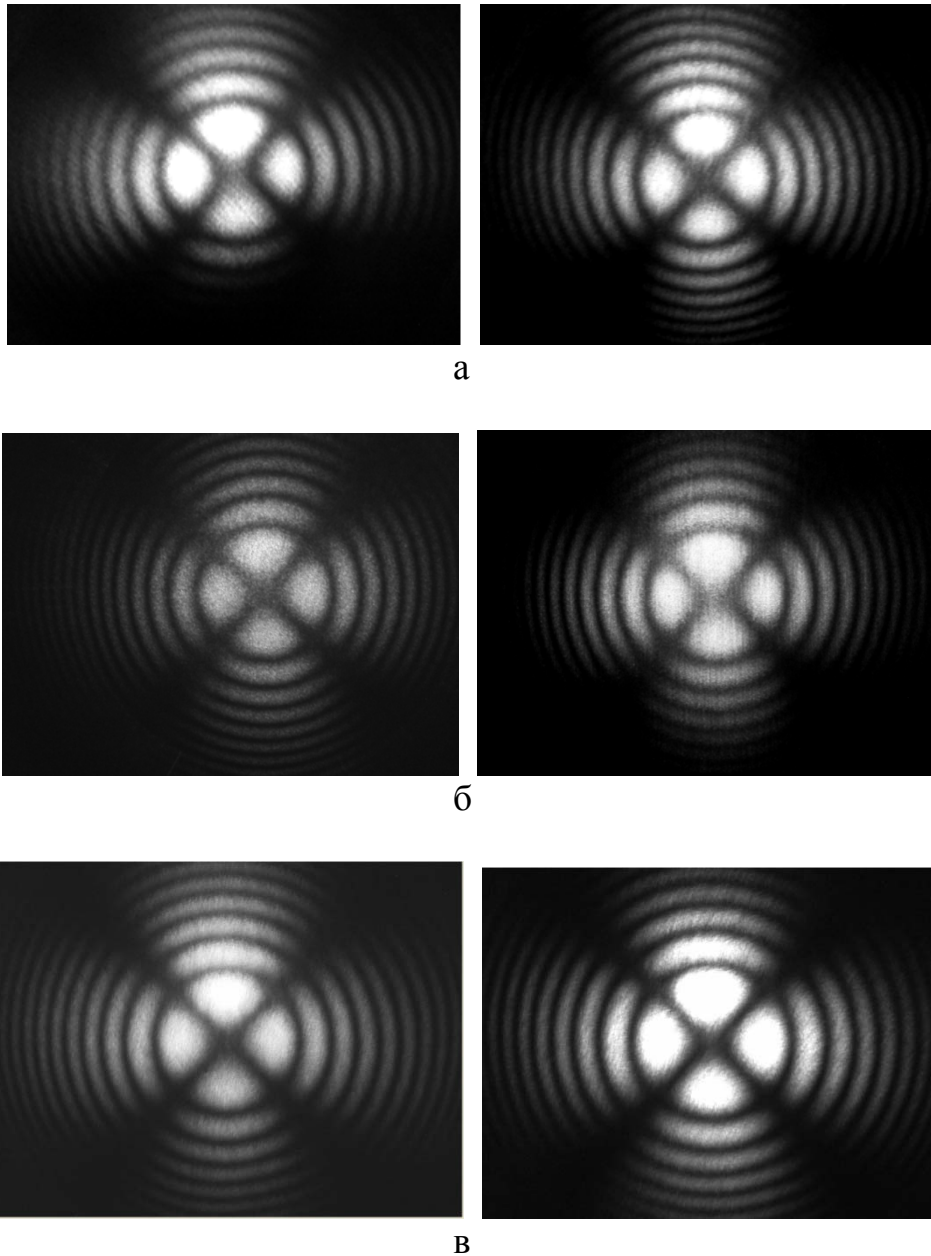


Рис. 8. Коноскопические картины монокристаллов ниобата лития  $\text{LiNbO}_3$ стех. (а),  $\text{LiNbO}_3$ конгр. (б),  $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}$  ( $[\text{Cu}] = 0.015$  мас. %) (в).

Таблица 4. Частоты ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ) и ширины ( $S$ ,  $\text{см}^{-1}$ ) линий, отвечающих фундаментальным колебаниям кристаллической решетки, в спектрах КР монокристаллов  $\text{LiNbO}_3$ конгр  $\text{LiNbO}_3$ стех, полученных при возбуждении линией 514.5 нм  $\text{Ar}^+$  – лазера.

	$A_1(\text{TO})$				$E(\text{TO})$							
$\nu$	256	275	332	630	151	180	235	266	320	368	430	580
$S$ ( $\text{LiNbO}_3$ конгр)	16	16	11	25	12	8	11	14	13	11	14	15
$S$ ( $\text{LiNbO}_3$ стех)	12	9	9	20	7	7	9	10	10	17	10	16
	$A_1(\text{LO})$				$E(\text{LO})$							
$\nu$	275	334	433	876	195	243	295	344	368	426	453	880
$S$ ( $\text{LiNbO}_3$ конгр)	14	13	20	29	13	10	10	5	23	18	18	30
$S$ ( $\text{LiNbO}_3$ стех)	13	9	10	20	10	8	9	5	17	10	14	20

Именно такой вид имеют коноскопические картины, наблюдаемые в центральной области входной грани монокристаллов стехиометрического состава  $\text{LiNbO}_3$ стех (рис. 8а, левый). Однако на периферии входной грани этого же образца зарегистрирована коноскопическая картина, фиксирующая небольшую аномальную двуосность, в центре которой черный «мальтийский крест» разделен на две части на фоне эллипсов-изохром. При этом обе части черного «мальтийского креста» имеют вид не прямых углов, вершины которых не соприкасаются и смещены симметрично в горизонтальном направлении от центра картины. При переходе через ветви «мальтийского креста» интенсивность изохром сохраняется (рис. 8а, правый). Для номинально чистых монокристаллов конгруэнтного состава ( $\text{LiNbO}_3$  конгр) также получены два вида коноскопических картин. Левая картина на рис. 8б соответствует одноосному кристаллу: на фоне концентрических колец-изохром ветви «мальтийского креста», сформированные двумя изогирами минимальной интенсивности, пересекаются в центре поля зрения, перпендикулярны друг другу и совпадают с осями пропускания поляризатора и анализатора. На правой картине (рис. 8б) разрыв черного «мальтийского креста» в центре картины и просветление в области некоторого углового диаметра являются признаком незначительной аномальной двуосности кристалла. При этом изохромы практически сохраняют форму концентрических окружностей.

Для монокристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}[0.015 \text{ вес.}\%]$  при сканировании по плоскости входной грани образцов кроме коноскопических картин одноосного кристалла (рис. 8в, левый) наблюдались коноскопические картины с незначительными изменениями «мальтийского креста» в центре поля зрения, что свидетельствует о возникновении слабой оптической двуосности. Так, в центре коноскопической картины зарегистрировано небольшое расхождение черного «мальтийского креста» в горизонтальном направлении (рис. 8в, правый).

Обнаруженные аномалии в коноскопических картинах монокристаллов  $\text{LiNbO}_3$ стех,  $\text{LiNbO}_3$ конгр и  $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}[0.015 \text{ вес.}\%]$  свидетельствуют о возникновении слабой оптической двуосности, что связано с незначительной деформацией оптической индикатрисы образца. Причиной появления этой деформации может быть как структурная неоднородность монокристалла, так и эффект фоторефракции. Эта деформация может проявиться в спектрах КРС.

На рис. 9а представлены спектры КР (полученные при возбуждении в видимой области) монокристаллов  $\text{LiNbO}_3$ стех,  $\text{LiNbO}_3$ конгр и  $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}$  ( $[\text{Cu}] = 0.015 \text{ мас.}\%$ ) в поляризационных геометриях рассеяния, в которых проявляются все компоненты тензора КРС. Значения частот и ширин экспериментально наблюдаемых линий, соответствующих фундаментальным колебаниям кристаллической решетки, приведены в табл. 4. Из рис. 8 и табл. 4 видно, что спектры кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ стех,  $\text{LiNbO}_3$ конгр,  $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}$  ( $[\text{Cu}] = 0.015 \text{ мас.}\%$ ) в области фундаментальных колебаний заметно отличаются друг от друга. Прежде всего, линии в спектре кристаллов стехиометрического состава, отличающегося более упорядоченной катионной подрешеткой, имеют меньшую ширину, чем в спектре кристаллов конгруэнтного состава. При этом наблюдаются различия и в количестве частот

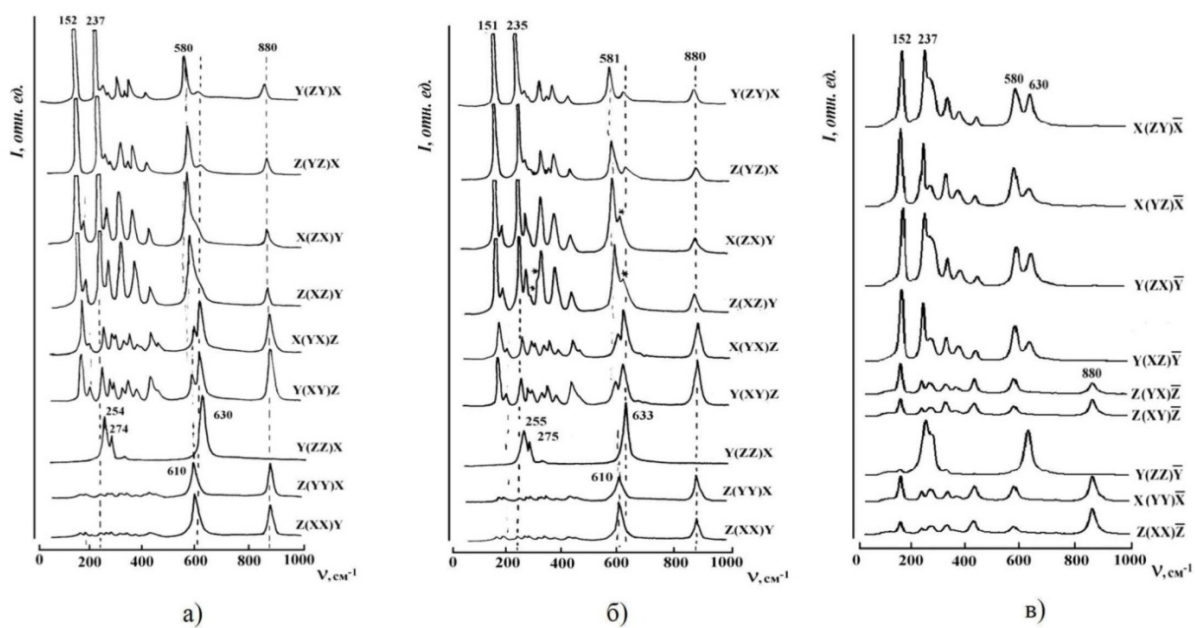


Рис. 9. Спектры КР монокристаллов  $\text{LiNbO}_3$  конгр. (а),  $\text{LiNbO}_3$  стех. (б) и  $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}$  ( $[\text{Cu}] = 0.015$  мас.%) (в) в различных геометриях рассеяния при возбуждении в видимой области

«лишних» линий [3], не соответствующих фундаментальным колебаниям кристаллической решетки. В спектрах монокристаллов стехиометрического и конгруэнтного составов, а также в спектре монокристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}$  [0.015 вес.%] (см. табл. 4) для линий, соответствующих фундаментальным колебаниям решетки, нами, в пределах ошибок эксперимента, не обнаружено существенных отличий в значении их частот. В тоже время обнаружены различия в значениях интенсивностей линий в спектрах, которые, на наш взгляд, обусловлены различной величиной эффекта фоторефракции в исследованных кристаллах.

Наиболее заметные изменения в спектрах, соответствующих фундаментальным колебаниям решетки, в зависимости от состава кристалла ниобата лития и длины волны возбуждающего излучения обнаружены в области колебаний кислородных октаэдров  $\text{NbO}_6$  ( $550 \div 900 \text{ см}^{-1}$ ) в геометриях рассеяния  $Y(ZX)\bar{Y}$  и  $Y(ZY)X$ ,  $X(ZX)Y$  (рис. 10, табл. 5). В отсутствие эффекта фоторефракции, согласно правилам отбора [3], в этих геометриях рассеяния в области  $550 \div 900 \text{ см}^{-1}$  частот должна наблюдаться только одна линия  $580 \text{ см}^{-1}$ , соответствующая дважды вырожденным колебаниям  $E(\text{TO})$  типа симметрии. Линия с частотой  $630 \text{ см}^{-1}$ , уверенно наблюдаемая в спектрах КРС (рис. 10) всех исследованных кристаллов, соответствующая полносимметричным колебаниям кислородных октаэдров  $A_1$ -типа симметрии, запрещена правилами отбора для этих геометрий рассеяния. Однако эта линия может присутствовать в геометриях рассеяния  $Y(ZX)\bar{Y}$ ,  $Y(ZY)X$ ,  $X(ZX)Y$  в спектре фоторефрактивных кристаллов. Причем ее интенсивность пропорциональна величине эффекта фоторефракции и обычно используется для оценки фоторефрактивных свойств кристаллов ниобата лития [3].

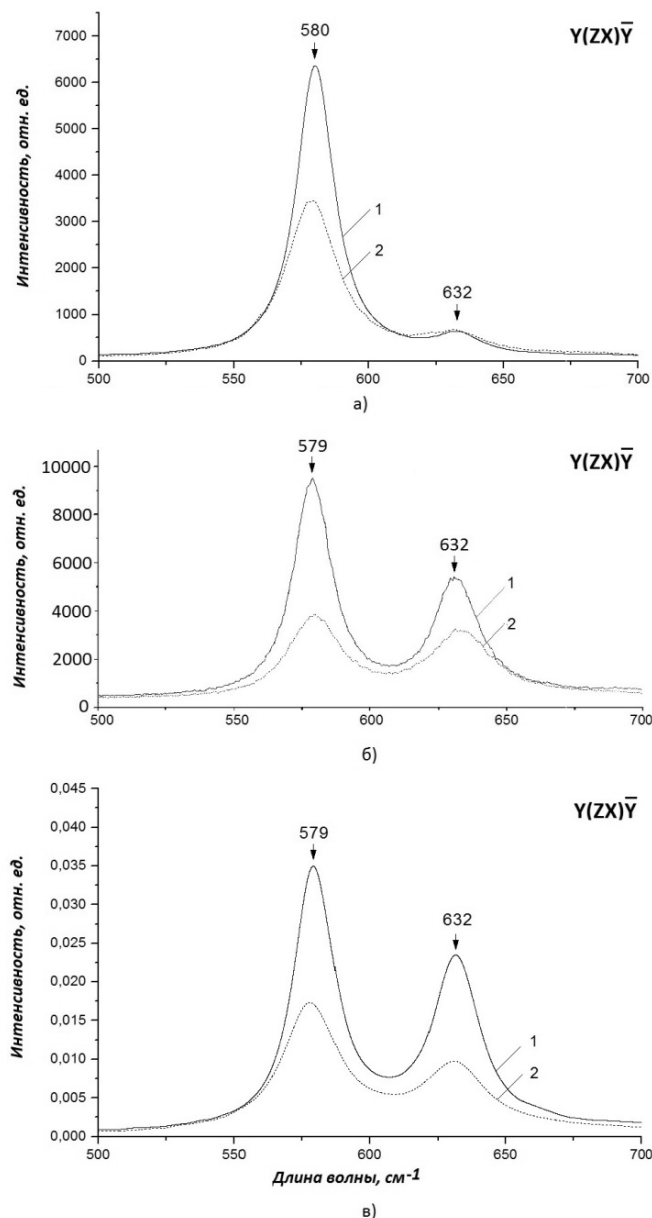


Рис. 10. Фрагменты спектров КР монокристаллов  $\text{LiNbO}_3$ :стех. (1) и  $\text{LiNbO}_3$ :Cu ([Cu] = 0.015 мас.%) (2) в области колебаний кислородных октаэдров  $\text{NbO}_6$  при возбуждении лазерным излучением:  $\lambda = 325$  нм (а),  $\lambda = 532$  нм (б) и  $\lambda = 1064$  нм (в).

Таблица 5. Ширины линий с частотами 580 и 632  $\text{см}^{-1}$  в спектрах КРС монокристаллов  $\text{LiNbO}_3$ :стех и  $\text{LiNbO}_3$ :Cu ([Cu] = 0.015 мас.%), полученных при возбуждении линиями 325, 532 и 1064 нм лазера на Y:Al гранате.

$Y(ZX)\bar{Y}$	$\text{LiNbO}_3$ :стех				$\text{LiNbO}_3$ :Cu[0,015 вес. %]			
	$\nu$ , $\text{см}^{-1}$	$s$ , $\text{см}^{-1}$	$I$ , отн. ед.	$I_{\text{отн}}$ , %	$\nu$ , $\text{см}^{-1}$	$s$ , $\text{см}^{-1}$	$I$ , отн. ед.	$I_{\text{отн}}$ , %
$\lambda_0 = 325$ нм	580	17	6414	10	579	22	3511	20
	632	23	642		633	39	687	
$\lambda_0 = 532$ нм	579	17	9540	55	580	23	3701	82
	632	22	5324		634	30	3040	
$\lambda_0 = 1064$ нм	580	18	0,035	69	578	25	0,017	53
	632	22	0,024		631	31	0,009	

Необходимо отметить также, что линия  $630\text{ см}^{-1}$  испытывает наиболее сильную дисперсионную зависимость частоты [8]. В тоже время эффект фоторефракции практически не оказывает влияния на интенсивность линии с частотой  $580\text{ см}^{-1}$ , разрешенной правилами отбора в спектре КРС для этих геометрии рассеяния.

Для оценки величины эффекта фоторефракции в кристаллах ниобата лития разного состава удобно использовать не абсолютную интенсивность линии с частотой  $630\text{ см}^{-1}$ , а относительную интенсивность  $I_{\text{отн}}$ , определяемую по формуле:

$$I_{\text{отн}} = (I_{630}/I_{580}) \cdot 100\%$$

Из рис. 10 видно, что интенсивность линии с частотой  $630\text{ см}^{-1}$  сильно зависит как от состава кристалла ниобата лития, так и от длины волны возбуждающего излучения. При этом величина  $I_{\text{отн}}$  для кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}$  ( $[\text{Cu}] = 0.015\text{ мас.}\%$ ) составляет 20% при возбуждении спектров в УФ области, 82% – в видимой и 53% – в ближней ИК-области (табл. 4). Таким образом, максимальное значение  $I_{\text{отн}}$  достигается при возбуждении спектра в видимой области. Это можно объяснить хорошо известным фактом, что эффект фоторефракции в ниобате лития максимален при  $\lambda \approx 500\text{ нм}$  и практически отсутствует при  $\lambda > 800\text{ нм}$  [3]. Однако для кристалла  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ , отличающегося существенно более высоким эффектом фоторефракции по сравнению с кристаллом конгруэнтного состава [25–27], наблюдается совсем иная зависимость: при изменении длины волны возбуждающего излучения от  $\lambda = 325$  до  $532$  и далее до  $1064\text{ нм}$  происходит монотонное увеличение  $I_{\text{отн}}$  с 10 до 69%, табл. 5. Кроме того, величина  $I_{\text{отн}}$  для кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}$  ( $[\text{Cu}] = 0.015\text{ мас.}\%$ ) при возбуждении спектров в видимой области, т. е. в условиях максимального проявления эффекта фоторефракции значительно (на 27%) больше, чем для кристалла  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ , что, может быть обусловлено более высокой величиной эффекта фоторефракции в кристалле  $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}$  ( $[\text{Cu}] = 0.015\text{ мас.}\%$ ). Необходимо отметить, что эффект фоторефракции в кристалле  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$  обусловлен, главным образом, наличием в структуре собственных дефектов с локализованными на них электронами [3, 9].

Из табл. 5 видно, что значения ширин линий с частотами  $580$  и  $630\text{ см}^{-1}$  в спектре кристалла  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$  практически не изменяются при увеличении длины волны возбуждающего излучения. В то же время в спектре монокристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}$  ( $[\text{Cu}] = 0.015\text{ мас.}\%$ ) аналогичное поведение наблюдается только для ширины линии с частотой  $580\text{ см}^{-1}$ . При этом ширина линии с частотой  $630\text{ см}^{-1}$  значительно (на  $9\text{ см}^{-1}$ ) больше при возбуждении в УФ области, чем при возбуждении в видимой и ИК-области. Обращает на себя внимание также заметное уширение (на  $5\text{--}7\text{ см}^{-1}$ ) линий с частотами  $580$  и  $630\text{ см}^{-1}$  в спектре  $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}$  ( $[\text{Cu}] = 0.015\text{ мас.}\%$ ) по сравнению со спектром стехиометрического кристалла  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$  как при возбуждении спектров в УФ-, так и в видимой и ИК-области, табл. 5. Это может быть вызвано искажением кислородных октаэдров  $\text{NbO}_6$  вследствие вхождения в них катионов меди,

поскольку ионный радиус меди (0.80 Å) больше, чем ионные радиусы лития (0.68 Å) и ниобия (0.66 Å) [27]. В тоже время заметное уширение отсутствует для линий с частотами 256 и 275 см<sup>-1</sup>, соответствующих полностью симметричным колебаниям катионов в октаэдрах, параметры которых чувствительны к нарушению порядка расположения катионов вдоль полярной оси кристалла.

Полученные нами экспериментальные данные подтверждают результаты работ [7, 10] по ФРПС в кристалле LiNbO<sub>3</sub>:Cu ([Cu] = 0.015 мас. %). Они позволяют утверждать, что катионы меди в кристалле ниобата лития являются «фоторефрактивными» и под действием света способны изменять свой заряд (Cu<sup>2+</sup> → Cu<sup>+</sup>). О том, что медь в кристалле LiNbO<sub>3</sub>:Cu ([Cu] = 0.015 мас. %) находится в двухвалентном состоянии, свидетельствуют также данные электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Сигнал ЭПР может наблюдаться только тогда, когда в примесном катионе меди имеются неспаренные электроны. Для кристалла LiNbO<sub>3</sub>:Cu это возможно только при наличии в структуре катионов Cu<sup>2+</sup> (электронная конфигурация 3d<sup>9</sup>) [27]. Из рис. 11 видно, что для кристалла LiNbO<sub>3</sub>:Cu ([Cu] = 0.015 мас. %) уверенно наблюдается сигнал ЭПР. В работе [1] показано, что практически вся медь в структуре кристалла LiNbO<sub>3</sub>:Cu ([Cu] = 0.015 мас. %) находится в двухвалентном состоянии. Поэтому под действием света возможна перезарядка катионов Cu<sup>2+</sup> → Cu<sup>+</sup>. Таким образом, кристалл LiNbO<sub>3</sub>:Cu ([Cu] = 0.015 мас. %) проявляет фоторефрактивные свойства не только вследствие наличия собственных заряженных дефектов с локализованными на них электронами, как это наблюдается для кристалла LiNbO<sub>3</sub>стех [3, 9, 31], но и вследствие перезарядки под действием света катионов меди.

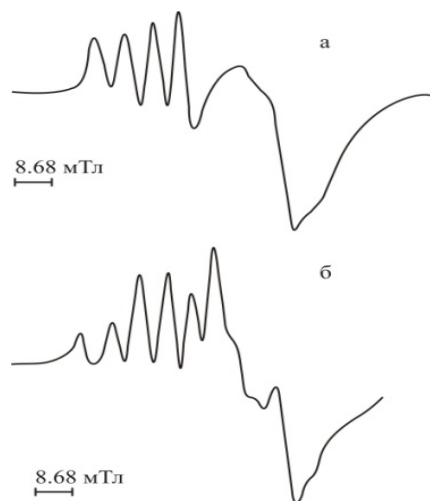


Рис. 11. Спектр ЭПР кристалла LiNbO<sub>3</sub>:Cu ([Cu] = 0.015 мас.%) при 77 К: H⊥Z а) H||X и б) H||Y.

### 5. Микроструктуры в монокристалле ниобата лития

Как показывают многочисленные исследования (обзор дан в работе [1]), структура кристалла ниобата лития глубоко неоднородна. В монокристаллах имеются фракталы, слои, в том числе нанометровой толщины, перпендикулярные оси роста, состав и дефектная структура которых существенно различаются. Вопрос о пространственной неоднородности монокристаллов ниобата лития нуждается в проведении специальных структурных фундаменталь-



ных исследований, как экспериментальных, так и теоретических. В последние годы появились экспериментальные данные о наноразмерных структурных образованиях в монокристалле: фракталах, кластерных дефектах и наноразмерных слоях с периодической доменной структурой. Подобные структурные образования могут играть важную роль в формировании качества оптических характеристик монокристалла и фоторефрактивного эффекта.

Для интегральной и лазерной оптики представляют интерес активно-нелинейные монокристаллы, легированные РЗЭ и переходными элементами, высокого оптического качества, а также монокристаллы с периодически поляризованной доменной структурой. Особый интерес представляет создание периодически поляризованных субмикронных и наноразмерных монокристаллических структур с плоскими границами доменов и высокой степенью периодичности (<50 нм). На рис. 12–15 показаны сформированные нами регулярные доменные структуры в кристаллах ниобата лития разного состава.

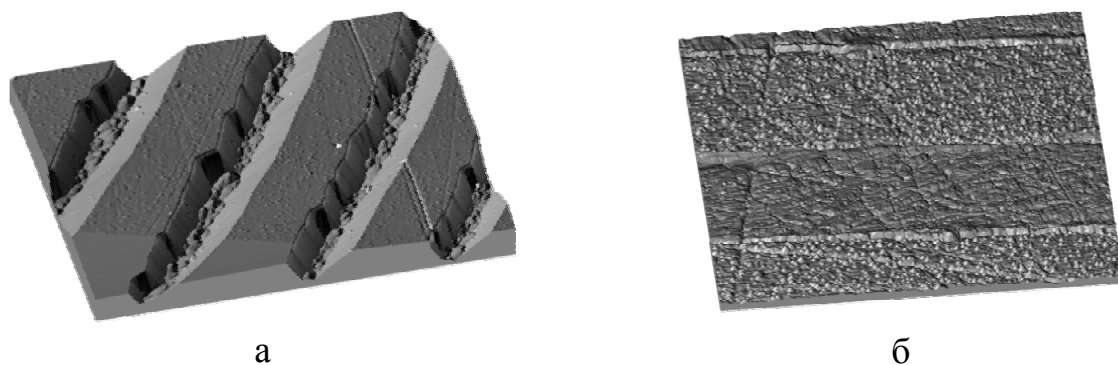


Рис. 12. Регулярная доменная структура в верхней части монокристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$  (0.44 вес. %) (слева) и  $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$  (0.67 вес. %)

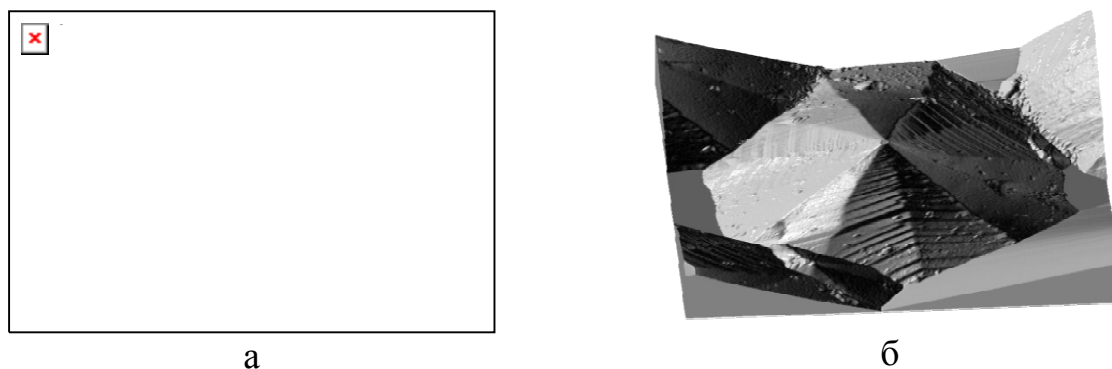


Рис. 13. Доменная структура в нижней части монокристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$  (0.44 вес. %) (слева) и  $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$  (0.67 вес. %)

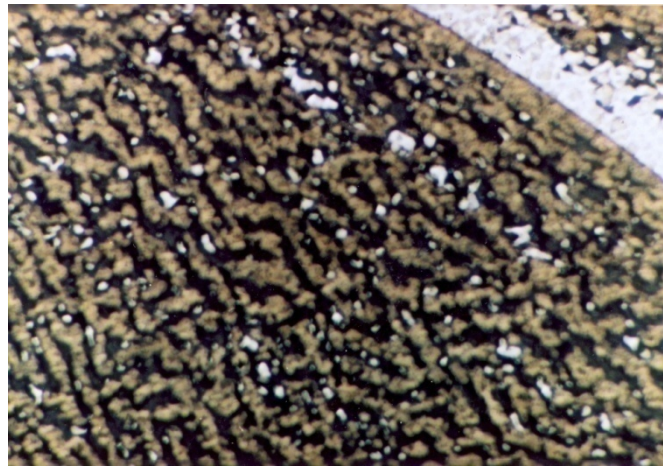


Рис. 14. Домены фрактального типа в монокристалле  $\text{LiNbO}_3:\text{Tm}$ .  $[\text{Tm}] = 1.8 \text{ мас. \%}$

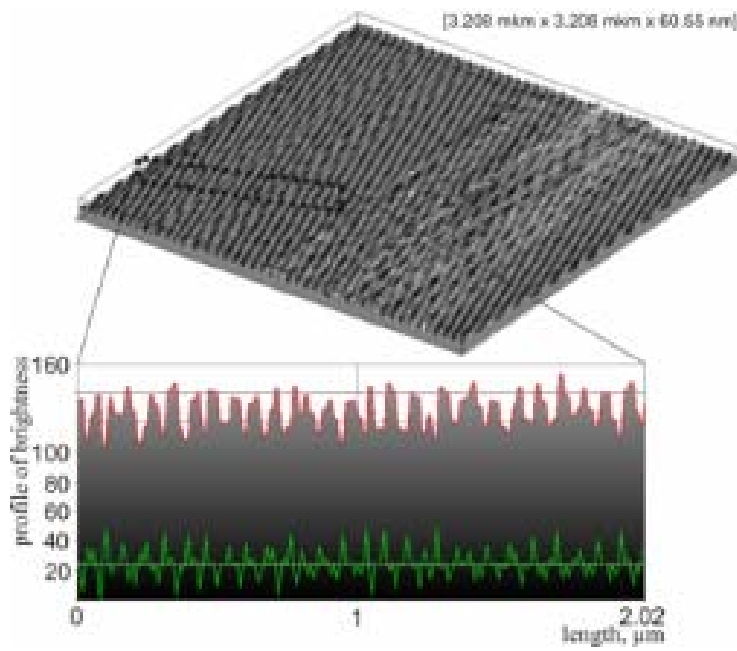
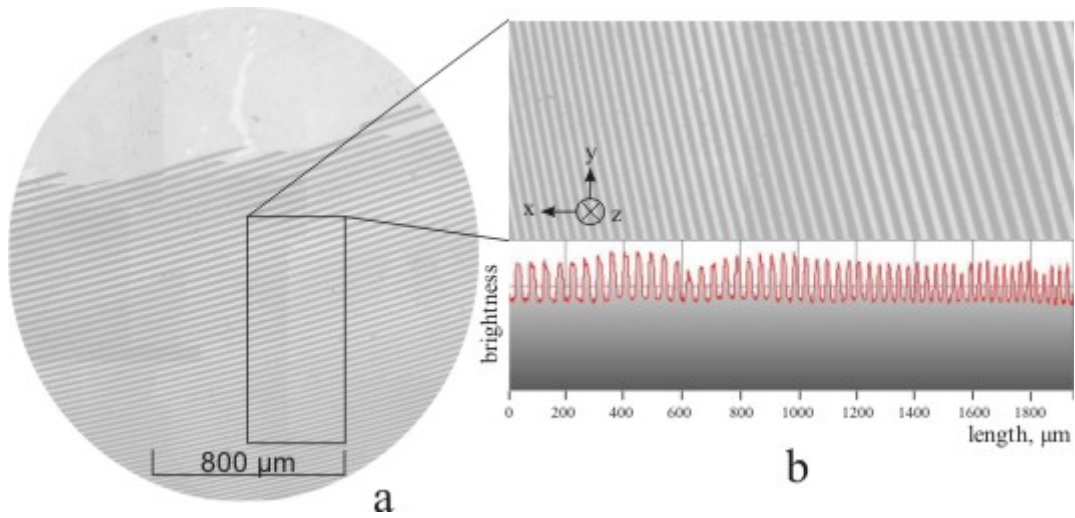


Рис. 15. Наноразмерные регулярные доменные структуры в кристалле  $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$  (0.44 вес. %)



В кристаллах ниобата лития можно варьировать процессы получения периодически поляризованных доменных структур с плоскими границами в зависимости от типа и концентрации редкоземельных и переходных элементов, от ориентации кристалла и условий его выращивания, осуществлять вариации периода доменной структуры. Подробно эти вопросы рассмотрены в работе [1]. Получены первые обнадеживающие результаты, указывающие на то, что при определенных условиях в легированных РЗЭ кристаллах, могут формироваться периодически поляризованные структуры с шагом около 50 нм, рис. 15. Обычно этот шаг бывает не менее 2 мкм.

*6. Периодическая структура лазерного луча в монокристалле ниобата лития стехиометрического состава.*

При распространении лазерного излучения в стехиометрическом монокристалле ниобата лития, выращенном из расплава с 58,6 мол. %  $\text{Li}_2\text{O}$ , вдоль полярной оси  $Z$  нами была впервые обнаружена периодическая структура лазерного луча вдоль направления его распространения (рис. 16). Величина периода  $t$  составляла примерно 0,33 мм. Причем в начальный момент времени вышеупомянутая периодичность отсутствовала. Данный эффект не наблюдался также при распространении лазерного излучения в направлении кристаллографических осей  $x$  и  $y$ . Аналогичные исследования проводились и на номинально чистых и легированных монокристаллах ниобата лития конгруэнтного состава, выращенных из конгруэнтного расплава, на номинально чистых монокристаллах стехиометрического состава, выращенных из конгруэнтного расплава с добавлением  $\text{K}_2\text{O}$ , из расплава, близкого к стехиометрическому. В данных кристаллах периодическая структура лазерного луча вне зависимости от его направления распространения отсутствовала. Необходимо отметить, что аналогичный эффект, обнаруженный в других кристаллах, впервые был описан в работах [32–34]. Наиболее подробное описание механизма данного явления (эффекта гиротропии) дано в работе [34]. Периодическая структура лазерного луча в ниобате лития может быть обусловлена наличием эффекта гиротропии. Но монокристалл ниобата лития, в том числе стехиометрического состава, не является оптически активным. Проявление эффекта гиротропии в монокристалле ниобата лития стехиометрического состава, выращенном из расплава с 58,6 мол. %  $\text{Li}_2\text{O}$ , может быть связано со спецификой процесса роста данных кристаллов [1, 3]. При таком способе выращивания монокристаллы обладают значительной неоднородностью состава вдоль оси роста. В то же время, как показывают наши исследования, для монокристаллов ниобата лития состава, близкого к стехиометрическому, выращенных из конгруэнтного расплава с добавлением  $\text{K}_2\text{O}$  и отличающихся более высокой однородностью показателя преломления вдоль оси роста, эффект гиротропии отсутствует. Необходимо отметить, что способ выращивания монокристаллов ниобата лития из расплава с  $\text{K}_2\text{O}$  не позволил получить монокристаллы строго стехиометрического состава [1].

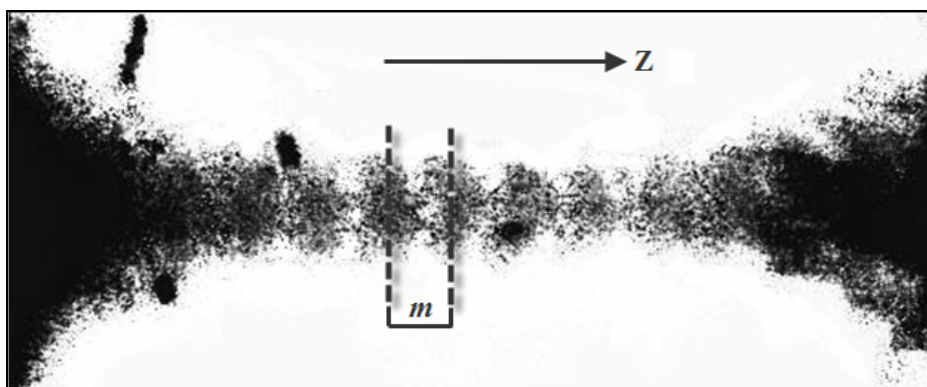


Рис. 16. Периодическая структура лазерного луча ( $\lambda = 514,5$  нм,  $P = 200$  мВт) в монокристалле  $\text{LiNbO}_3$  стех., выращенном из расплава с 58,6 мол. %  $\text{Li}_2\text{O}$ . Лазерный луч направлен вдоль полярной оси  $Z$ .

Таким образом, можно предположить, что наличие периодической структуры при распространении лазерного луча вдоль полярной оси свидетельствует о соответствии состава монокристалла ниобата лития стехиометрическому составу. Данный факт может быть использован для оценки степени стехиометричности монокристалла. Как показывают наши исследования, периодическая структура лазерного луча в видимом диапазоне отсутствует в монокристаллах ниобата лития, близких к стехиометрическому составу, выращиваемых из расплава конгруэнтного состава с добавлением  $\text{K}_2\text{O}$ .

#### 7. Наведенная лазерным излучением подрешетка микро- и наноструктур в фоторефрактивном монокристалле ниобата лития и ее проявление в спектре КР

На рис. 17 приведена фотография прохождения лазерного луча с длиной волны 514,5 нм в монокристалле ниобата лития стехиометрического состава. Отчетливо видно рассеяние излучения на индуцированной лазерным излучением объемной подрешетке микро- и наноструктур с измененными физическими параметрами в виде локальных неоднородностей показателя преломления, возникших в кристалле вследствие наличия эффекта фоторефракции. Наведенные микроstructures отсутствуют при освещении кристалла лазерным излучением в ИК-области ( $\lambda_{\text{в}} = 1064$  нм), поскольку в этом случае эффект фоторефракции практически не проявляется. Размер наиболее крупных микроstructures составляет около 0,08 мкм.

На рис. 18 представлены фрагменты спектров монокристаллов ниобата лития стехиометрического и конгруэнтного составов в геометрии рассеяния  $Y(ZX)\bar{Y}$  в области колебания кислородных октаэдров при возбуждении в видимой и ближней ИК областях. В табл. 6 представлены основные параметры линий, соответствующих колебаниям кислородных октаэдров  $\text{NbO}_6$  спектра КР монокристаллов ниобата лития разного состава. В зависимости от состава монокристалла и от частоты возбуждающей линии в спектрах обнаружены существенные различия.

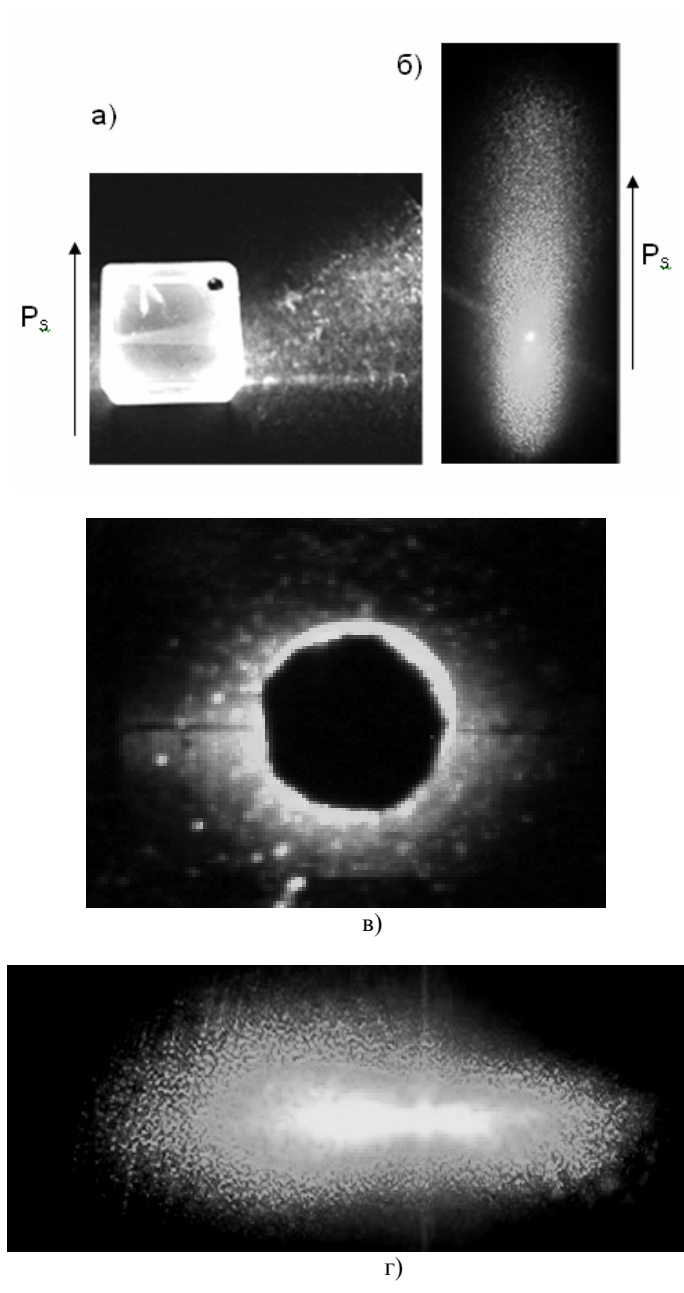
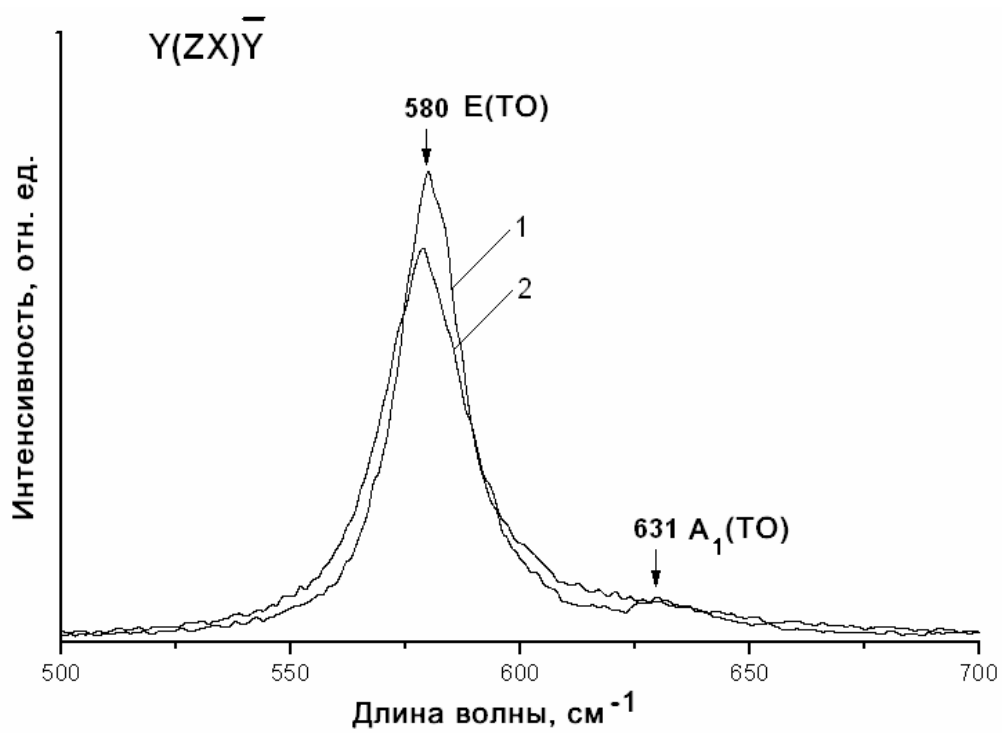
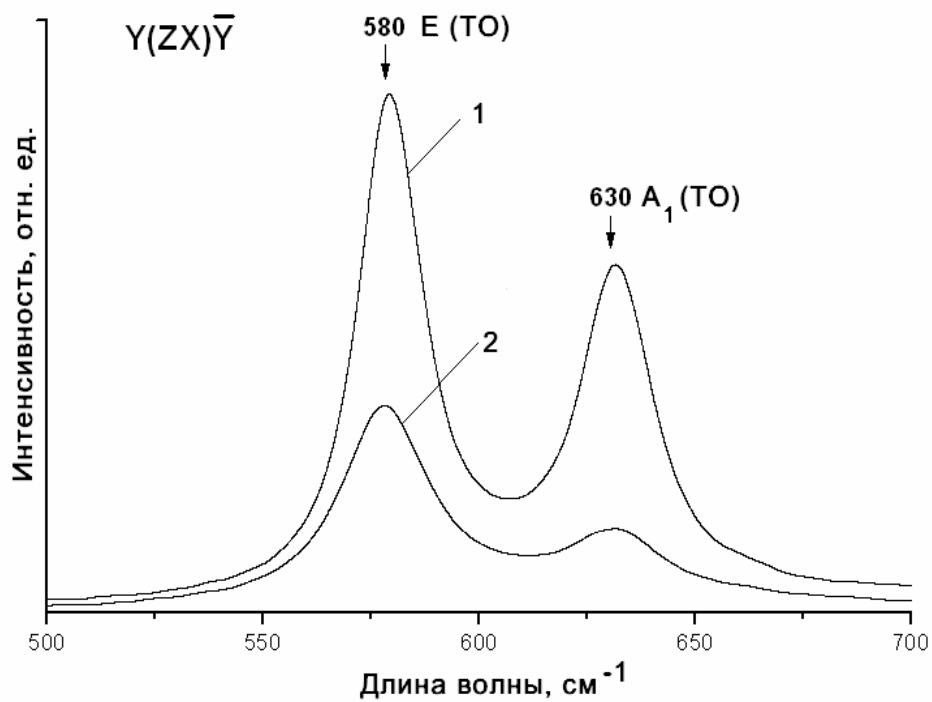


Рис. 17. Прохождение лазерного излучения через фоторефрактивный кристалл НЛ конгруэнтного состава (а); сечение конуса прошедшего через кристалл излучения (ФРРС) (б); фотографии освещенной области вблизи лазерного луча (в) и спекл структура ФРРС (г) в фоторефрактивном монокристалле ниобата лития стехиометрического состава.



а)



б)

Рис. 18. Фрагменты спектров КР монокристаллов ниобата лития стехиометрического (1) и конгруэнтного (2) составов в геометрии рассеяния  $Y(ZX)\bar{Y}$  в области колебаний кислородных октаэдров  $NbO_6$  при возбуждении в видимой ( $\lambda_0 = 514,5$  нм) (а) и ближней ИК ( $\lambda_0 = 1064$  нм) (б) областях.

Таблица 6. Основные параметры некоторых линий спектра КР монокристаллов ниобата лития разного состава в области колебаний кислородных октаэдров NbO<sub>6</sub> при возбуждении спектров в видимой и ИК областях.

Кристалл	$\lambda_{\text{в}} = 514.5 \text{ нм}$		$\lambda_{\text{в}} = 1064 \text{ нм}$	
	$Y(ZX)\bar{Y}$		$Y(ZX)\bar{Y}$	
	$\nu, \text{см}^{-1}$	$S, \text{см}^{-1}$	$\nu, \text{см}^{-1}$	$S, \text{см}^{-1}$
LiNbO <sub>3</sub> стех	578	17	578	18
	632	27	632	22
LiNbO <sub>3</sub> конг	579	22	578	25
	614	79	632	37

Из табл. 6 видно, что при возбуждении спектров как лазерной линией  $\lambda_{\text{в}} = 514.5 \text{ нм}$ , так и лазерной линией  $\lambda_{\text{в}} = 1064 \text{ нм}$  частота линии  $578 \text{ см}^{-1}$ , соответствующей фундаментальным колебаниям  $E(\text{TO})$  симметрии, разрешенным в КР правилами отбора для геометрий рассеяния  $Y(ZX)\bar{Y}$  [3], во всех спектрах остается постоянной. Ширина этой линии незначительно выше в образце конгруэнтного состава при возбуждении спектров как в видимой, так и ИК области.

Это, вероятно, обусловлено тем, что в исследованном ряду кристаллов увеличивается степень разупорядочения структурных единиц катионной подрешетки и деформаций кислородных октаэдров NbO<sub>6</sub> от более упорядоченного стехиометрического кристалла к более разупорядоченному конгруэнтному кристаллу [3]. При этом ширина линии с частотой  $578 \text{ см}^{-1}$  в спектре каждого кристалла при возбуждении лазерными линиями  $\lambda_{\text{в}} = 514,5 \text{ нм}$  и  $\lambda_{\text{в}} = 1064 \text{ нм}$  отличается весьма незначительно.

Наиболее сильную зависимость от состава кристалла при возбуждении спектров в видимой области имеет ширина линии с частотой  $632 \text{ см}^{-1}$ , соответствующая фундаментальным колебаниям кислородных октаэдров  $A_1(\text{TO})$  типа симметрии, табл. 6.

Ширина этой линии значительно выше в монокристалле ниобата лития конгруэнтного состава. Эта линия запрещена правилами отбора в геометрии рассеяния  $Y(ZX)\bar{Y}$ , но проявляется в ней вследствие наличия эффекта фоторефракции [3]. Линия с частотой  $632 \text{ см}^{-1}$  в литературе обычно используется в качестве аналитической при определении по спектрам КР величины эффекта фоторефракции в монокристалле ниобата лития. Необходимо отметить также, что линия  $632 \text{ см}^{-1}$  испытывает наиболее сильную дисперсионную зависимость частоты по сравнению с остальными линиями колебательного спектра ниобата лития [3]. При возбуждении спектров в ИК области ширина линии с частотой  $632 \text{ см}^{-1}$  увеличивается при переходе от стехиометрического образца к конгруэнтному гораздо менее существенно, чем в видимой области (табл. 6), поскольку фоторефрактивный эффект в этом случае значительно слабее.

Особенно интересны отличия в поведении ширины линии с частотами 614–632 см<sup>-1</sup> при возбуждении спектров лазерными линиями в видимой ( $\lambda_{\text{в}} = 514.5$  нм) и ИК-области ( $\lambda_{\text{в}} = 1064$  нм), табл. 6. Ширины этих линий существенно больше при возбуждении спектров лазерной линией  $\lambda_{\text{в}} = 514.5$  нм, чем при возбуждении спектров линией  $\lambda_{\text{в}} = 1064$  нм. Это характерно для монокристалла конгруэнтного состава и не имеет места в кристалле стехиометрического состава, где различие незначительно, что, по-видимому, связано с высокой степенью упорядочения катионной подрешетки этого кристалла.

Обнаруженные различия в значениях ширины линий при возбуждении спектров в видимой и ИК-области, на наш взгляд, можно объяснить следующим. При освещении кристалла лазерным излучением в видимой области вследствие фоторефрактивного эффекта в освещенной области в кристалле возникает дополнительная объемная подрешетка статических и флуктуирующих микро- и наноструктур с измененными физическими параметрами в виде неоднородностей показателя преломления, диэлектрической проницаемости, проводимости и другими параметрами, отличными от соответствующих параметров монокристалла ниобата лития в отсутствие эффекта фоторефракции, рис. 17. На этой подрешетке статических и флуктуирующих дефектов, наведенных лазерным излучением, происходит фоторефрактивное рассеяние света (ФРРС), представляющее собой особый случай голографических эффектов. Образование наведенной лазерным излучением объемной подрешетки микро- и наноструктур с измененными структурными и физическими параметрами вносит дополнительное разупорядочение в структуру кристалла и дополнительный (к вкладу, обусловленному беспорядком в расположении структурных единиц основной решетки кристалла) вклад в уширение линий КР в видимой области спектра. Подобная подрешетка микроструктур практически отсутствует при освещении кристалла лазером в ИК-области вследствие отсутствия или наличия существенно меньшего эффекта фоторефракции. Совершенно очевидно, что дополнительное разупорядочение структуры, вызванное фоторефрактивным эффектом и связанное с образованием объемной подрешетки микро- и наноструктур с измененными физическими параметрами, будет гораздо сильнее выражено в более разупорядоченной в целом среде со сверхравновесным количеством заряженных структурных дефектов.

### **Заключение**

По спектрам КР при возбуждении спектров в УФ, видимой и ИК области исследовано влияние дефектов и тонких особенностей структуры на фоторефрактивный эффект в номинально чистых и легированных монокристаллах ниобата лития разного состава. При этом основное внимание было уделено установлению корреляций между основными параметрами линий в спектре и структурными, сегнетоэлектрическими и фоторефрактивными свойствами монокристаллов.

Показано, что методы приготовления шихты и выращивания заметно влияют на состояние дефектности монокристалла и его фоторефрактивные

свойства. Выращивание кристаллов из расплава конгруэнтного состава, близких по составу к стехиометрическим, с использованием флюса  $K_2O$  позволяет получать монокристаллы более дефектные по сравнению с кристаллами, выращенными обычным способом из расплава с 58,6 мол. %  $Li_2O$ . Обнаружено, что с возрастанием упорядочения структурных единиц катионной подрешетки фоторефрактивный эффект снижается. По спектрам КР показано, что в конгруэнтном кристалле, легированных  $Zn^{2+}$ , существует область повышенного упорядочения структуры, когда в катионной подрешетке повышен (по сравнению с конгруэнтным кристаллом) порядок чередования основных, примесных катионов и вакансий вдоль полярной оси. При этом ширины линий спектра КРС кристалла приближаются к ширинам линий в спектре высокоупорядоченного стехиометрического Катионы  $Zn^{2+}$  могут быть эффективными и тонкими регуляторами количества дефектов  $Nb_{Li}$  в структуре кристалла ниобата лития и его оптического качества, что важно для целенаправленного создания оптических материалов с заданными характеристиками кристалла. Результаты интересны с экономической точки зрения и имеют значение для промышленного выращивания оптически высокосовершенных кристаллов ниобата лития, поскольку технологические режимы выращивания кристаллов в данном случае практически не отличаются от режимов выращивания номинально чистых конгруэнтных кристаллов, которые в промышленности хорошо отработаны.

Методами спектроскопии КР, полнопрофильного РСА и моделированием с использованием вакансионных моделей показано, что примесные катионы  $Zn^{2+}$ ,  $Y^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$  и др., замещая в конгруэнтном кристалле  $Nb^{5+}$  в ниобиевом положении, вынуждают  $Nb^{5+}$  внедряться не только в литиевые, но и в вакантные октаэдры, тем самым, увеличивая разупорядочение катионов и вакансий вдоль полярной оси и искажая кислородные октаэдры  $NbO_6$ .

Обнаружено, что коноскопические картины, спектры КР кристаллов ниобата лития разного состава ( $LiNbO_3_{стех.}$ ,  $LiNbO_3_{конгр.}$  и  $LiNbO_3:Zn$ ) заметно отличаются друг от друга. Отличия в коноскопических картинах кристаллов можно объяснить особенностью кристаллов ниобата лития (номинально чистых и легированных), как фаз переменного состава. Следствием этого является неравномерное распределение дефектов в объеме кристалла и неравномерное вхождение примесного катиона в решетку, что приводит к появлению в кристалле локальных изменений его упругих характеристик и к появлению механических напряжений, локально искажающих оптическую индикатрису и, соответственно, коноскопическую картину. Причем максимальное искажение коноскопических картин должно наблюдаться на границах полос роста, где концентрации структурных дефектов и градиенты концентраций легирующей добавки максимальны.

Обнаружено, что при освещении стехиометрического монокристалла ниобата лития лазерным излучением видимого диапазона в освещенной области, вне лазерного трека, в кристалле возникают наведенные лазерным излучением статические микро- и наноструктуры с физическими параметрами,

отличными от соответствующих параметров монокристалла в отсутствие эффекта фоторефракции. Подобная объемная подрешетка микро- и наноструктур отсутствует при освещении кристалла лазерным излучением в ближней ИК-области вследствие отсутствия эффекта фоторефракции. Впервые установлено, что фоторефрактивный эффект является одним из факторов, вызывающих уширение линий в спектре КР. Образование в сегнетоэлектрическом кристалле объемной подрешетки микро- и наноструктур, индуцированных лазерным излучением видимого диапазона, вносит дополнительное разупорядочение в структуру кристалла и дополнительный (к вкладу, обусловленному беспорядком в расположении структурных единиц основной решетки кристалла) вклад в уширение линий в спектре КРС. Показано, что ширины некоторых линий при возбуждении спектров в видимой области больше, чем при возбуждении спектров в ближней инфракрасной области.

В монокристалле ниобата лития стехиометрического состава впервые обнаружена периодическая структура лазерного луча вдоль направления его распространения. Установлено, что малейшее отклонение состава монокристалла от стехиометрического приводит к периодической структуре. Наличие периодической структуры лазерного луча может быть использовано в качестве экспресс-метода определения соответствия состава монокристалла ниобата лития стехиометрическому составу.

Работа выполнена при поддержке грантом Президента РФ на поддержку ведущих научных школ НШ-1937.2012.3., а также грантом РФФИ 12-03-00515-а.

### Литература

1. Палатников М. Н. Материалы электронной техники на основе сегнетоэлектрических монокристаллов и керамических твердых растворов ниобатов-танталатов щелочных металлов с микро- и наноструктурами. Дисс. ... д.т.н. Апатиты. 2010. 488 с.
2. Максименко В. А., Сюй А. В., Карпец Ю. М. Фотоиндуцированные процессы в кристаллах ниобата лития. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008.– 96 с.
3. Сидоров Н. В., Волк Т. Р., Маврин Б. Н. и др. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны. М.: Наука, 2003.
4. Volk T., Wohlecke M. Lithium niobate. Defects, photorefractive and ferroelectric switching // Berlin. Springer, 2008. – 250 P.
5. Gunter P. Photorefractive Materials and Their Applications 1/ Peter Gunter, Jean-Pierre Huidnard. Springer, 2007. – 365 P.
6. Жижин Г. Н., Маврин Б. Н., Шабанов В. Ф. *Оптические* колебательные спектры кристаллов. М.: Наука. (1984) – 232 с.
7. Антонычева Е. А., Сюй А. В., Сидоров Н. В., Яничев А. А. Фоторефрактивное рассеяние света в кристалле  $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}$  // Журнал технической физики – 2010. – Т. 80. – № 6. – С. 125–127.



8. Сидоров Н. В., Маврин Б. Н., Чуфырев П. Г., Палатников М. Н. Фононные спектры монокристаллов ниобата лития. Ред. В.Т.Калинников. Изд-во КНЦ РАН. Апатиты. 2012. 214 с.
9. Сидоров Н. В., Антонычева Е. А., Сюй А. В., Палатников М. Н. Фоторефрактивные свойства монокристаллов ниобата лития стехиометрического состава // Кристаллография, 2010, том 55, № 6, с. 1079–1084.
10. Антонычева Е. А., Сюй А. В., Сидоров Н. В., Чуфырев П. Г., Яничев А. А. Рассеяние света в нелинейно-оптических фоторефрактивных монокристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}$  и  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  // Журнал прикладной спектроскопии. 2010. Т. 77. № 1. С. 89–94.
11. Сидоров Н. В., Палатников М. Н., Калинин В. Т. Микроструктурные дефекты и проявление эффекта фоторефракции в сегнетоэлектрическом монокристалле ниобата лития // ДАН. 2011. Т. 441, № 2. С. 209–213.
12. Чуфырев П. Г., Сидоров Н. В., Палатников М. Н., Яничев А. А. Проявление особенностей структуры монокристаллов ниобата лития разного состава в спектрах комбинационного рассеяния света // Оптика и спектроскопия. – 2008. – Т.105. – №6. – С. 994–1000.
13. Семенов А. Е., Филиппов И. В. Временные изменения спектров КР кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$  // Оптика и спектроскопия. – 1984. – Т. 56, № 5. – С. 833–835.
14. Сидоров Н. В., Палатников М. Н., Калинин В. Т. Спектры комбинационного рассеяния света и особенности строения кристаллов ниобата лития // Оптика и спектроскопия. – 1997. – Т. 82, № 1. – С. 38–45.
15. Сидоров Н. В., Палатников М. Н., Серебряков Ю. А. и др. Особенности структуры, свойства и спектры комбинационного рассеяния света кристаллов ниобата лития различного химического состава // Неорганические материалы. – 1997. – Т. 33, № 4. – С. 496–506.
16. Кострички С. М., Семенов А. Е., Филиппов И. В. Учет угловой дисперсии фононов при изучении фоторефракции в  $\text{LiNbO}_3\text{-Fe}$  методом КРС// Опт. и спектр. – 1984. – Т. 57, № 4. – С. 759–761.
17. Сидоров Н. В., Чуфырев П. Г., Палатников М. Н. и др. Спектры комбинационного рассеяния света и фоторефрактивный эффект кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  (чистого и легированного) // Неорганические материалы. – 2005. – Т 41, № 2. – С. 210–218.
18. Сидоров Н. В., Чуфырев П. Г., Палатников М. Н. и др. Дефекты, фоторефрактивные свойства и колебательный спектр кристаллов ниобата лития разного состава // Нано и микросистемная техника. – 2006. – №3. – С. 12 – 17.
19. Кузьминов Ю. С. Электрооптический и нелинейнооптический кристалл ниобата лития.– М.: Наука, 1987.– 264 с.
20. Баласанян Р. Н., Вартамян Э. С., Габриелян В. Т., Казарян Л. М. Способ выращивания кристаллов ниобата лития. А. с № 845506 СССР. Заявл. 29.03.1979. Оpubл. 27.02.2000.

21. Баласанян Р. Н., Габриелян В. Т., Коканян Э. П. // Кристаллография. 1990. Т. 35. № 6. С. 1540.
22. Палатников М. Н., Сидоров Н. В., Бирюкова И. В., Щербина О. Б., Калинин В. Т. Гранулированная шихта для выращивания монокристаллов ниобата лития. // Перспективные материалы – 2011. – № 2. – С. 93–97.
23. Pikoul O. Y. Determination of optical sign of a crystal by conoscopic method // J. Appl. Cryst. – 2010. – 43. – P. 949–954.
24. Пикуль О. Ю., Алексеева Л. В., Повх И. В., Строганов В. И., Рудой К. А., Толстов Е. В., Криштоп В. В. Особенности оптической системы для создания коноскопических фигур больших размеров // ИВУЗ. Приборостроение – 2004. – № 12. – С. 53–55.
25. Черная Т. С., Максимов Б. А., Волк Т. Р., Рубинина Н. М., Симонов В. И. Атомы Zn в ниобате лития и механизмы их вхождения в кристалл / Письма в ЖЭТФ. 2003. Т. 73, вып. 2. С. 110–113
26. Черная Т. С., Волк Т. Р., Верин И. А., Симонов В. И. Пороговые концентрации в допированных цинком кристаллах ниобата лития и их структурная обусловленность. Кристаллография. 2008. Т. 53. № 4. С. 612–617.
27. Гороновский И. Т., Назаренко Ю. П., Некряг Е. Ф. Краткий справочник по химии. Киев, Наукова думка, 1987. 829 с.
28. Федорова Е. П., Алешина Л. А., Сидоров Н. В., Чуфырев П. Г., Яничев А. А., Палатников М. В., Воскресенский В. М., Калинин В. Т. Упорядочение катионов в кристаллах  $\text{LiNbO}_3$  и твердых растворах на его основе. Неорганические материалы. 2010. Т. 46. № 2. С. 247–252.
29. Zotov N., Boysen H., Frey F. et. al. Cation substitution models of congruent  $\text{LiNbO}_3$  investigated by X-ray and neutron powder diffraction // J. Phys. Chem. Solids. – 1994. – V. 55, № 2. – P. 145–147.
30. Wilkinson A. P., Cheetham A. K., Jarman R. H. The defect structure of congruently melting lithium niobate // J. Appl. Phys. – 1993. – V. 74. – P. 3080–3085.
31. Антонычева Е. А., Сидоров Н. В., Суй А. В., Суй Н. А., Чуфырев П. Г., Яничев А. А. Кинетика фоторефрактивного рассеяния света в кристаллах ниобата лития стехиометрического состава // Перспективные материалы. 2010. № 5. С. 36–40.
32. Коробков В. С., Сидоров Н. В., Хассанов Н. Я. Структура лазерного луча в кристалле гидрохинона. В кн.: Синтез, анализ и структура органических соединений / Тула: ТГПИ. – 1974. – № 6. – С. 89–90.
33. Кондиленко И. И., Коротков П. А., Клименко В. А. Особенности возбуждения комбинационного рассеяния в анизотропных средах // Ж. прикладной спектроскопии. – 1975. – Т. 23. – № 1. – С. 174–176.
34. Воронцова Е. Ю., Гречишкин Р. М., Каплунов И. А. и др. Проявление гиротропии при рассеянии света в кристаллах парателлурита // Оптика и спектроскопия. – 2008. – Т. 104, № 6. – С. 976–979.

# СТРУКТУРНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ И ИХ ПРОЯВЛЕНИЕ В СПЕКТРАХ КР

Сидоров Н. В., Теплякова Н. А., Палатников М. Н.,  
Обрядина Е. Ю., Ефремов В. В.

ФБГУН Институт химии и технологии редких элементов и минерального  
сырья КНЦ РАН, Апатиты, 184209, Россия  
*E-mail: sidorov@chemy.kolasc.net.ru*

## Введение

Керамические твердые растворы (ТР)  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$  (LNTN) принадлежат к классу сегнетоэлектрических (СЭ) сложных перовскитов с общей формулой  $(\text{A}'_{1-x}\text{A}''_x)(\text{B}'_{1-y}\text{B}''_y)\text{O}_3$  [1, 2]. Данные ТР перспективны как экологически чистые (бессвинцовые) сегнетопьезоэлектрические материалы электронной техники и могут быть использованы для создания пьезопреобразователей и тепловых датчиков [2]. Сложные перовскиты являются фазами переменного состава, отличаются глубокодефектной структурой, многообразием процессов упорядочения структурных единиц и фазовых переходов (ФП), что позволяет создавать материалы с хорошо регулируемыми физическими характеристиками. ТР  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$  выделяются среди перовскитов высокой чувствительностью физических свойств к способам получения. В них обнаружены морфотропные области (МО) и многообразие ФП, связанных с изменением вида дипольного упорядочения при изменении состава и температуры.

Важнейшими из ТР LNTN являются сегнетоэлектрические твердые растворы на основе ниобата натрия ( $\text{NaNbO}_3$ ). Исследования последних лет показывают, что на основе этих ТР могут быть получены материалы с кросс-эффектами, обладающие полупроводниковыми (ПП) и суперионными (СИ) свойствами, что сильно расширяет диапазон их практических применений [1].

В структуре ТР  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$  катионы  $\text{Nb}^{5+}$  и  $\text{Ta}^{5+}$  расположены в кислородных октаэдрах  $\text{BO}_6$ , а катионы  $\text{Li}^+$  и  $\text{Na}^+$  - в гораздо больших по размеру кубооктаэдрических пустотах  $\text{AO}_{12}$ . При структурных фазовых переходах вследствие изменения концентрации и упорядочения структурных единиц катионных подрешеток ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  и  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Ta}^{5+}$ ), а также из-за несоответствия размеров катионов объему занимаемых ими пустот происходят искажения кислородного каркаса и деформации и развороты кислородных октаэдров как целого [1, 2]. При определенных соотношениях компонентов позиции, свободные от катионов  $\text{Na}^+$ , могут образовывать своеобразные каналы проводимости, по которым могут перемещаться легкие катионы  $\text{Li}^+$ , что делает данные материалы перспективными в качестве литиевых проводников. В ТР LNTN возможны ФП в суперионное состояние [1], исследование структурных условий перехода в которое представляет несомненный интерес.

Высокая чувствительность спектров КР к изменению взаимодействий между структурными единицами и, следовательно, к процессам разупорядо-

чения структуры делает их незаменимым инструментом при изучении различных аспектов структурных ФП, динамики и устойчивости кристаллической решетки. Процессы разупорядочения приводят к нарушению правил отбора в спектре, к изменению таких спектральных параметров как частота и ширина линий, их интенсивность и форма, состояние поляризации, мультиплетность расщепления. Анализируя эти изменения, можно получать надежные данные о взаимодействиях между структурными единицами кристалла, о ФП, о предпереходных явлениях, о структуре и образовании МО и метастабильных модификаций, подвижности, упорядоченности структурных единиц и их фрагментов в системе.

В данной работе по спектрам КР исследованы структурные концентрационные и термические фазовые переходы, изучен параметр порядка ФП и влияние условий синтеза на физические характеристики, а также ионная подвижность и проводимость в ТР  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$  ( $x = 0 \div 0,25$ ;  $y = 0 \div 1$ ), синтезированных при высоком и нормальном давлении.

### Методика эксперимента

Все керамические ТР получены методом твердофазного синтеза смеси  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  с последующим спеканием керамики. Подробно методика синтеза образцов описана в [1, 2]. Фазовый состав ТР контролировался методами рентгенофазового анализа, а также по спектрам КРС и ИК-поглощения.

Для регистрации спектров КР использовался спектрометр Ramanor U-1000. В качестве источника возбуждения спектров применялся аргоновый лазер фирмы Spectra Physics ( $\lambda_{\text{в}} = 488.0$  и  $514.5$  нм). Мощность возбуждающего излучения на образце не превышала 100 мВт. Спектры регистрировались в геометрии «на отражение». Обработка спектров производилась с использованием программ Bomem Grames и Origin. Точность измерения частоты, ширины и интенсивности линий составляла, соответственно,  $\pm 1 \text{ см}^{-1}$ ,  $\pm 3 \text{ см}^{-1}$  и 5 %.

Для изучения объемной статической проводимости исследовалась дисперсия комплексного адмиттанса керамических образцов ТР (геометрия плоского конденсатора, электроды Ag) в диапазоне частот  $25\text{--}10^6$  Гц в режиме ступенчатого нагрева. Используемая методика позволяет корректно разделить вклады различных физико-химических процессов (в нашем случае ионного транспорта) в измеряемые параметры и рассчитать значения статической удельной проводимости.

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

#### *Концентрационные фазовые переходы*

По спектрам КР были исследованы концентрационные ФП в ТР  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_3$ ,  $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$  и  $\text{NaTa}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$  ( $x = 0 \div 0,16$ ,  $y = 0 \div 1$ ). Изменение концентрации катионов  $\text{Li}^+$  и  $\text{Na}^+$  и  $\text{Nb}^{5+}$  и  $\text{Ta}^{5+}$  приводит к существенным изменениям во всем спектре КР: в области полносимметричных либраций кислородных октаэдров как целого ( $50 \div 100 \text{ см}^{-1}$ ); в области колебаний катионов  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  и  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Ta}^{5+}$ , находящихся, соответст-

венно, в кубооктаэдрах и октаэдрах структуры ( $100\div 400\text{ см}^{-1}$ ); в области внутренних колебаний кислородных октаэдров ( $450\div 700\text{ см}^{-1}$ ); в области валентных мостиковых колебаний (ВМК) атомов кислорода ( $850\div 950\text{ см}^{-1}$ ) [3].

В спектрах КР ТР  $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$  при варьировании значений  $y = 0\div 1$  происходят существенные изменения (см. рис. 1б, 2б). При  $y = 0\div 0.8$  при комнатной температуре данный ТР является сегнетоэлектриком, о чем свидетельствует наличие линии ВМК атомов кислорода в области  $850\div 950\text{ см}^{-1}$ , запрещенной правилами отбора для centrosymmetric октаэдра [1, 2] (см. рис. 2б). По мере замещения атомов ниобия атомами тантала в октаэдрах рядом с линией  $873\text{ см}^{-1}$ , соответствующей ВМК атомов кислорода в мостике  $\text{Nb-O-Nb}$ , постепенно появляется широкая линия с частотой  $905\text{ см}^{-1}$ , соответствующая ВМК атомов кислорода в мостике  $\text{Ta-O-Ta}$ . При этом в спектре в области либраций кислородных октаэдров как целого ( $50\div 100\text{ см}^{-1}$ ) наблюдается одна линия с частотой  $80\text{ см}^{-1}$  (см. рис. 2б), которая с увеличением содержания тантала заметно «смягчается».

При  $y > 0.8$  происходит ФП в антисегнетоэлектрическое (АСЭ) состояние [1, 2]: линия ВМК атомов кислорода исчезает, а в области либраций кислородных октаэдров возникает дополнительная линия с частотой  $90\text{ см}^{-1}$  (см. рис. 2б).

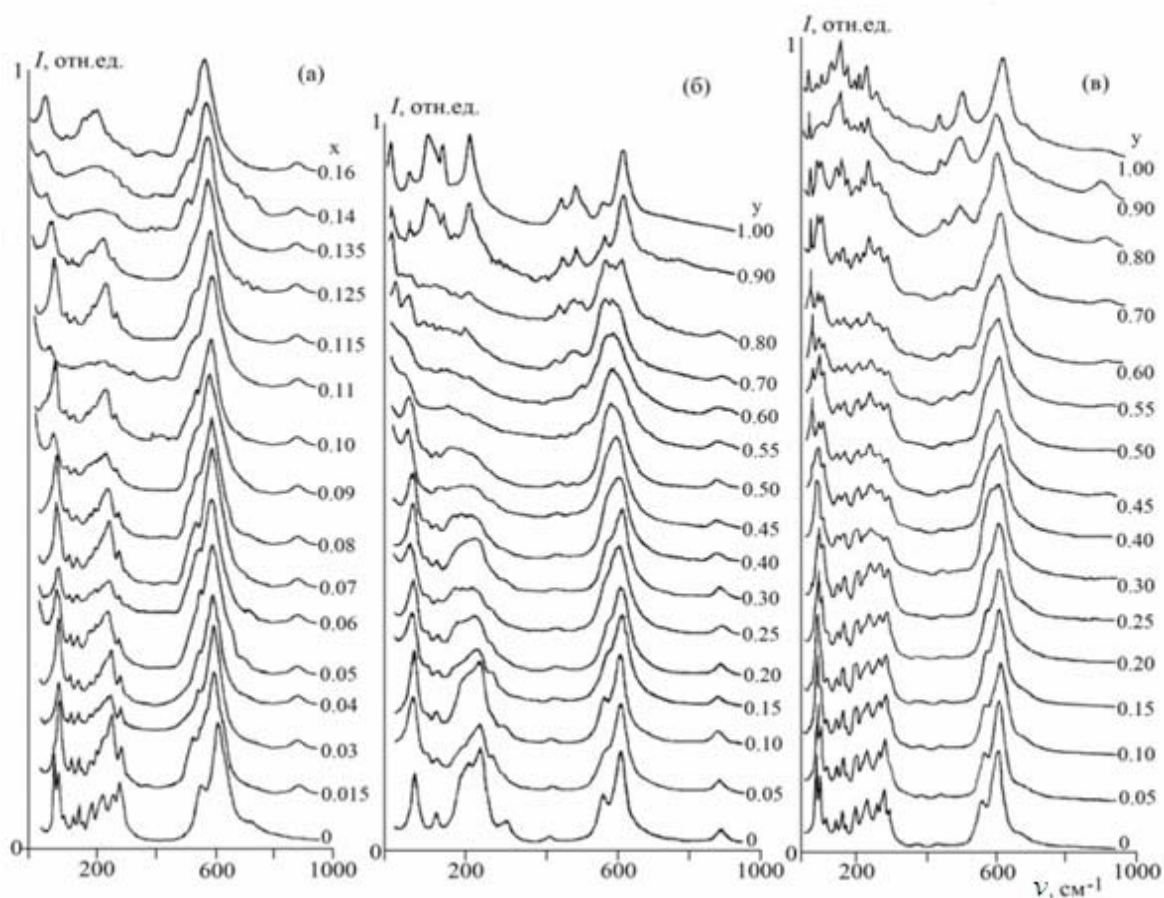


Рис. 1. Фононные спектры КР ТР: (а)  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_3$ , (б)  $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ , (в)  $\text{NaTa}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ .

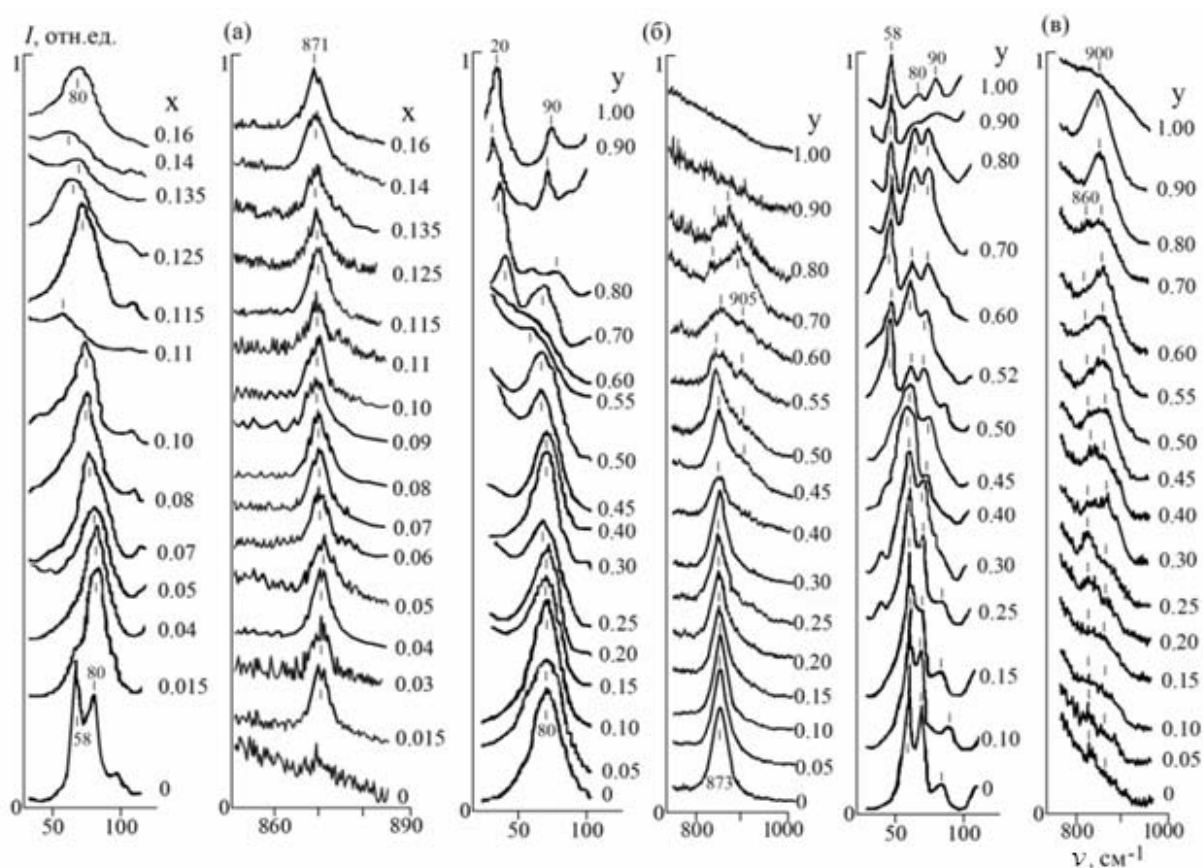


Рис. 2. Фрагменты спектров КР ТР: (а)  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_3$ , (б)  $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ , (в)  $\text{NaTa}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$  в областях либраций кислородных октаэдров как целого ( $0\div 100\text{ см}^{-1}$ ) и ВМК атомов кислорода ( $850\div 950\text{ см}^{-1}$ ).

Можно предположить, что расщепление и появление новых линий в области  $50\div 100\text{ см}^{-1}$  связаны с удвоением элементарной ячейки и, соответственно, с удвоением спектра КР в АСЭ фазе. Это предположение подтверждается результатами рентгеноструктурного анализа – в работе [4] было обнаружено удвоение параметра  $c$  элементарной ячейки при ФП СЭ-АСЭ для ТР  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_3$ .

При  $y \approx 0.55$  (концентрации  $\text{Nb}^{5+}$  и  $\text{Ta}^{5+}$  равны) достигается полное разупорядочение подрешетки  $\text{Nb}^{5+}$  и  $\text{Ta}^{5+}$ , которое проявляется в спектре КР в размытии линий трансляционных колебаний катионов в крыло линии Рэлея (см. рис. 1б). При этом частоты некоторых линий претерпевают разрывы либо аномально уменьшаются, что указывает на наличие концентрационного структурного ФП (см. рис. 3) [5]. Об этом также свидетельствует понижение симметрии октаэдрических анионов  $\text{VO}_6$  ( $V = \text{Nb}^{5+}, \text{Ta}^{5+}$ ), проявляющееся в изменениях в области внутренних колебаний кислородных октаэдров ( $450\text{--}650\text{ см}^{-1}$ ) (см. рис. 1б). Кроме того, происходит скачкообразное изменение ширины и параметра формы линий спектра, соответствующих колебаниям кислородных октаэдров, что также свидетельствует о значительном разупорядочении октаэдров в структуре (см. рис. 4). В точке ФП интенсивность линии с частотой  $80\text{ см}^{-1}$  становится равной нулю, что свидетельствует о полном нарушении корреляционного либрационного движения кислородных октаэдров, облегчающего концентрационный ФП СЭ-АСЭ [5].

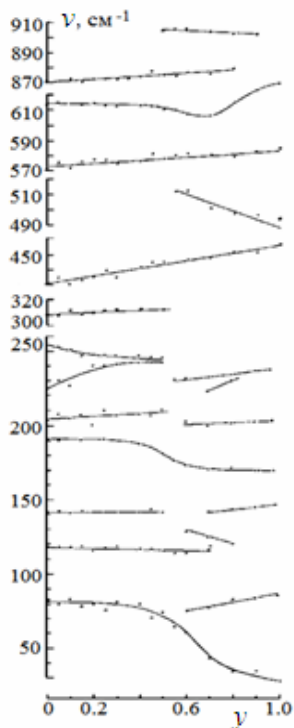


Рис. 3. Концентрационные изменения частот спектров КР системы ТР  $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ .

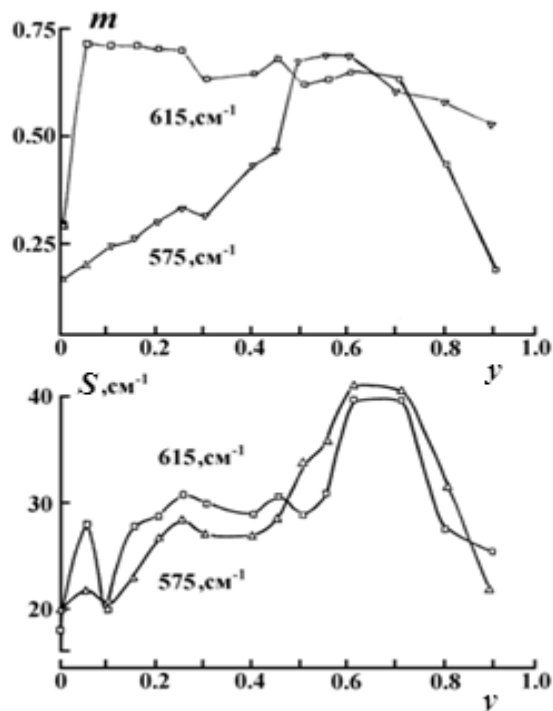


Рис. 4. Концентрационные зависимости ширины ( $S$ ) и параметра формы ( $m$ ) линий с частотами 575 и 615  $\text{cm}^{-1}$  спектра КР ТР  $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ . Для гауссова контура  $m = 1$ . Для лоренцева контура  $m = 0$ .

Появление в области ВМК атомов кислорода двух линий с частотами 873 и 905  $\text{cm}^{-1}$  (см. рис. 2б), отвечающих за ВМК Nb–O–Nb и Ta–O–Ta, соответственно, а также рост интенсивности линии с частотой 905  $\text{cm}^{-1}$  по мере увеличения содержания тантала свидетельствуют о наличии в целом centrosymmetric кристалле полярных микрообластей, обогащенных катионами  $\text{Nb}^{5+}$  либо  $\text{Ta}^{5+}$ . Увеличение частоты линии ВМК, по-видимому, связано с изменением степени ковалентности связи по мере замещения ниобия танталом, имеющим меньшее количество валентных  $d$ -электронов. Поэтому можно констатировать, что в этом случае дипольные моменты октаэдрических ионов  $\text{VO}_6$  ( $V = \text{Nb}^{5+}, \text{Ta}^{5+}$ ) в системе ТР  $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$  при разных значениях  $y$  неравноценны [1].

По спектрам КР для ТР  $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$  уверенно прослеживается еще один структурный ФП при  $y=0.8$  (см. рис. 1 б) [5]. При возрастании  $y$  от 0.55 катионные подрешетки начинают упорядочиваться, а при  $y = 0.8$  спектр вновь приобретает вид крыла линии Рэля в области 150–300  $\text{cm}^{-1}$ , причем уже при  $y = 0.9$  опять появляется отчетливо выраженный спектр КР. В области внутренних колебаний кислородных октаэдров (450–650  $\text{cm}^{-1}$ ) при этом происходит заметное увеличение интенсивностей линий с частотами 450, 500, 580, 615  $\text{cm}^{-1}$ , что свидетельствует о значительной деформации кислородного каркаса структуры. Линия с частотой 900  $\text{cm}^{-1}$  при  $y = 0.9$  исчезает полностью [5].



В ТР  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_3$  ФП СЭ–АСЭ происходит при введении катиона лития в структуру ( $x = 0 \div 0.015$ ) [1, 2]. В спектрах данный ФП уверенно проявляется в появлении линии ВМК атомов кислорода с частотой  $871 \text{ см}^{-1}$  (см. рис. 1а, 2а). При этом в области либраций кислородных октаэдров ( $50 \div 100 \text{ см}^{-1}$ ) в АСЭ состоянии происходит расщепление линии с частотой  $80 \text{ см}^{-1}$  на два компонента (см. рис. 2а), что можно объяснить, как и появление новой линии с частотой  $90 \text{ см}^{-1}$  в ТР  $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$  при ФП СЭ–АСЭ, удвоением элементарной ячейки и спектра КР в этой области. Наиболее существенные изменения в спектрах КР данного ТР наблюдаются в области  $0 \div 400 \text{ см}^{-1}$ . Важно отметить, что эти изменения происходят скачкообразно, что свидетельствует о концентрационных ФП, связанных с перестройкой катионных подрешеток. При увеличении  $x$  линии в области внутренних колебаний кислородных октаэдров уширяются, но появление новых линий, указывающее на изменение симметрии кислородных октаэдров, наблюдается только при  $x \geq 0.14$  [5].

Наиболее интересные изменения происходят в ТР  $\text{NaTa}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$  при изменении  $y$ . В диапазоне  $y = 0 \div 0.2$  данный ТР является классическим антисегнетоэлектриком, centrosymmetric состояние которого подтверждается отсутствием линии ВМК атомов кислорода и расщеплением линии с частотой  $80 \text{ см}^{-1}$  на два компонента (см. рис. 1в, 2в). Состав при  $y = 1$  не является ни сегнетоэлектриком, ни антисегнетоэлектриком. Так,  $\text{NaNbO}_3$  – АСЭ с температурой Кюри  $\sim 643 \text{ К}$ . В ТР  $\text{NaTa}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$  по мере увеличения концентрации ионов тантала температура Кюри понижается и у чистого  $\text{NaTaO}_3$  она должна лежать ниже абсолютного нуля. Таким образом, танталат натрия является виртуальным параэлектриком (ПЭ) [6]. Интересные изменения в спектрах КР происходят для данного ТР в диапазоне значений  $y = 0.25 \div 0.9$  (см. рис. 2в). Линия ВМК атомов кислорода присутствует, но в области либраций кислородных октаэдров как целого наблюдается появление новых линий, что свидетельствует об удвоении элементарной ячейки, характерном для АСЭ состояния. Кроме того, с увеличением содержания тантала в структуре линия с частотой  $860 \text{ см}^{-1}$  постепенно исчезает и вместо нее появляется линия с частотой  $900 \text{ см}^{-1}$ . Этот факт объясняется, как и для ТР  $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ , наличием полярных кластеров, обогащенных ионами  $\text{Nb}^{5+}$  либо  $\text{Ta}^{5+}$ , в целом centrosymmetric среде и различием дипольных моментов октаэдрических анионов  $\text{NbO}_6$  и  $\text{TaO}_6$ . Концентрационные фазовые переходы в ТР  $\text{NaTa}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ , происходящие в рамках АСЭ состояния, обусловлены нарушением трансляционного порядка в расположении  $\text{Nb}^{5+}$  и  $\text{Ta}^{5+}$  в октаэдрах  $\text{BO}_6$ .

### *Термические фазовые переходы*

Составы ТР  $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$  и  $\text{Li}_{0.03}\text{Na}_{0.97}\text{Ta}_{0.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_3$  интересны наличием ФП в суперионное (СИ) состояние [1, 2]. При ФП в СИ состояние в спектрах КР должно наблюдаться уширение, уменьшение интенсивности и полное размытие в крыло линии Рэлея линий, соответствующих колебаниям катионов  $\text{Li}^+$  и  $\text{Na}^+$  в кубооктаэдрах, что свидетельствует о «плавлении» подрешетки щелочного металла, и линии с частотой  $80 \text{ см}^{-1}$ , отвечающей полносимметрич-





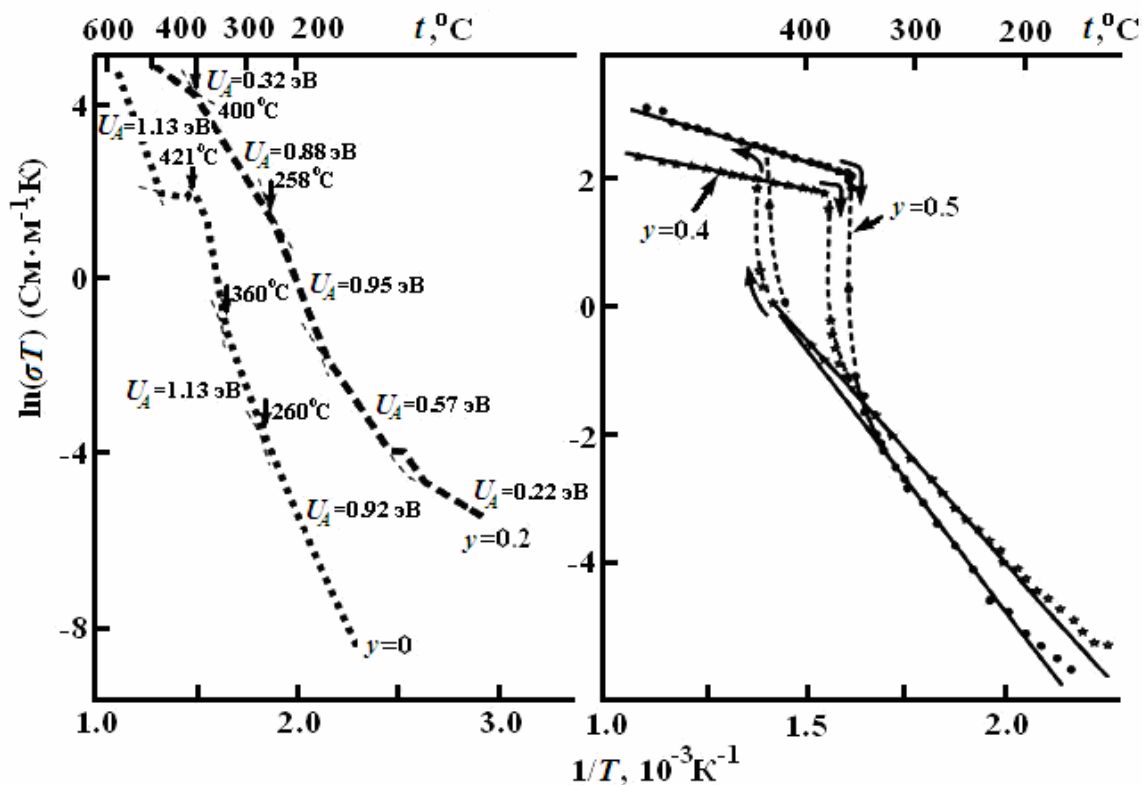


Рис. 6. Температурные зависимости проводимости ( $\sigma$ ) TP  $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ :  $y = 0; 0.2; 0.4; 0.5$ .

В температурных спектрах TP  $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$  ( $y = 0.2, 0.4$ ), отличающихся более сильным беспорядком в подрешетке  $\text{Nb}^{5+}$  и  $\text{Ta}^{5+}$ , линия с частотой  $80 \text{ см}^{-1}$  размыта уже при температурах 250 и 422 °C, соответственно. С повышением температуры из спектров исчезают линии в области  $100\div 160 \text{ см}^{-1}$ , отвечающие колебаниям катионов  $\text{Li}^+$  и  $\text{Na}^+$  в кубооктаэдрах, т. е. происходит «плавление» подрешетки щелочного металла [10, 11]. Частоты линий, соответствующих полностью симметричным либрациям кислородных октаэдров как целого и колебаниям ионов  $\text{Li}^+$  и  $\text{Na}^+$  понижаются с повышением температуры (см. рис. 5б, в), что связано с изменением силовых постоянных связей при ФП в состоянии с высокой ионной проводимостью [23].

В области температур  $t < 380^\circ\text{C}$  для TP  $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$  ( $y = 0.3\div 0.8$ ) выполняется закон Аррениуса с энергией активации  $W = 0.95\div 1.07 \text{ эВ}$  ( $91,6\div 103 \text{ кДж/моль}$ ), а выше  $400\div 460^\circ\text{C}$  – с  $W = 0.22\div 0.34 \text{ эВ}$  ( $21\div 33,8 \text{ кДж/моль}$ ) [1, 2]. Такое поведение зависимости  $\sigma(T)$  весьма характерно для СИ ФП. Проводимость TP  $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.8}\text{O}_3$  значительно отличается от проводимости остальных TP. В области СИ ФП не наблюдается скачка проводимости, а при  $t \approx 390^\circ\text{C}$  на зависимости  $\ln(\sigma T) = f(T^{-1})$  имеется излом, означающий изменение энергии активации. Ниже  $390^\circ\text{C}$   $W = 0.88 \text{ эВ}$  ( $85 \text{ кДж/моль}$ ), а выше –  $0.32 \text{ эВ}$  ( $30,9 \text{ кДж/моль}$ ). Вероятно, это можно объяснить близостью этого состава ( $y = 0.2$ ) к одной из особых концентрационных точек  $y_i = 0.125, 0.25, 0.5, 0.75$ , в которых присутствуют определенные эффекты ближнего и дальнего порядка и аномалии физических свойств, в том числе и проводимости [1, 2].

Различие в свойствах ТР, содержащих и не содержащих тантал, объясняется, по-видимому, тем, что внедренные в В-подрешётку ионы  $Ta^{5+}$  действуют изотропно, подобно тепловым колебаниям, разрушая ориентационное и электрическое упорядочение. При этом симметрия перовскитовой подъячейки повышается и улучшаются геометрические условия для осуществления быстрого ионного транспорта через грани полиэдров  $AO_{12}$ . Кроме того, с увеличением содержания в структуре СЭ ТР  $Li_{0.12}Na_{0.88}Ta_yNb_{1-y}O_3$  тантала до 0.5 происходит некоторое снижение температуры СИ ФП, что вероятно связано с увеличением структурного беспорядка в подрешетке Nb и Ta [1, 2].

Как было указано выше, составы ТР  $Li_{0.12}Na_{0.88}Ta_yNb_{1-y}O_3$  с  $y = 0.2 \div 0.8$  интересны наличием ФП в суперионное состояние. При этом суперионному ФП предшествует переход СЭ – АСЭ, происходящий для состава  $Li_{0.12}Na_{0.88}Ta_{0.4}Nb_{0.6}O_3$  при температуре  $\sim 315^\circ C$ , а для состава  $Li_{0.12}Na_{0.88}Ta_{0.2}Nb_{0.8}O_3$  при температуре  $\sim 350^\circ C$  [5]. Этот переход, прежде всего, проявляется в спектрах КР в исчезновении линии ВМК атомов кислорода вдоль полярной оси, запрещенной правилами отбора для centrosymmetric octahedron (см. рис. 7а, б). При этом частота этой линии практически не изменяется с приближением к точке фазового перехода. То есть валентное мостиковое колебание атомов кислорода в кислородных октаэдрах  $BO_6$  является «жестким» колебанием [5]. Представляло интерес выяснить, насколько интенсивность этой линии, чувствительной к нарушению centrosymmetricity структуры, может служить мерой параметра порядка при фазовом переходе в АСЭ состояние в ТР  $Li_{0.12}Na_{0.88}Ta_yNb_{1-y}O_3$ .

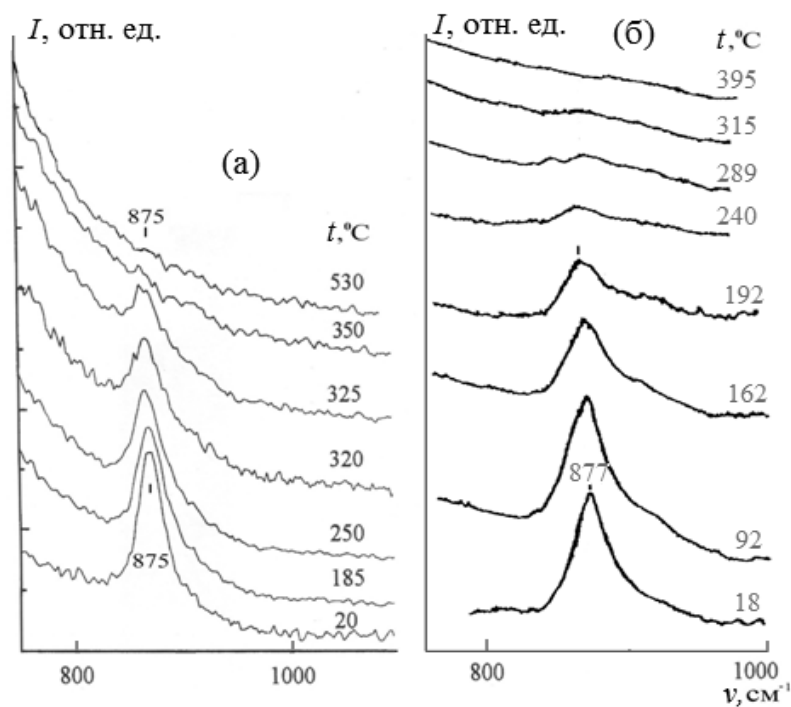


Рис. 7. Температурные изменения в спектрах КР керамических ТР  $Li_{0.12}Na_{0.88}Ta_{0.2}Nb_{0.8}O_3$  (а) и  $Li_{0.12}Na_{0.88}Ta_{0.4}Nb_{0.6}O_3$  в области ВМК атомов кислорода (В–О–В).

Поскольку в ближайшей окрестности ФП частота линии, соответствующей ВМК атомов кислорода остается неизменной, ее нельзя считать «мягкой модой», однако в качестве функции параметра порядка фазового перехода ( $\eta$ ) в данном случае, очевидно, можно использовать интенсивность этой линии, исчезающей из спектра КР в результате обретения октаэдрическим анионом  $\text{VO}_6$  центра симметрии при ФП СЭ-АСЭ. Интенсивность этой линии в окрестности ФП СЭ-АСЭ для исследованных составов ТР  $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$  изменяется по закону [12–16]:

$$I \sim (T_C - T)^\beta$$

$$\eta \sim \sqrt{I} = (T_C - T)^{\beta/2} \quad (1)$$

Функция параметра порядка  $\eta$ , определенная по температурной зависимости интенсивности линии  $875 \text{ см}^{-1}$  для ТР с  $y = 0.2$  в окрестности перехода СЭ-АСЭ достаточно хорошо описывается приведенной формулой (см. рис. 8).

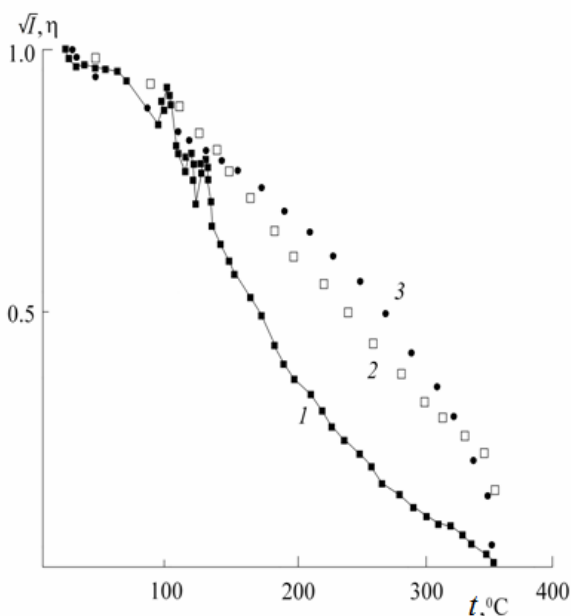


Рис. 8. Экспериментальные зависимости температурного поведения:

1 – интенсивности ( $I$ ) линии с частотой  $875 \text{ см}^{-1}$ , соответствующей ВМК атомов кислорода в кислородных октаэдрах, в окрестности фазового перехода СЭ – АСЭ в твердом растворе  $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.8}\text{O}_3$ ; 2 – параметра порядка ( $\eta$ ), рассчитанный из экспериментальной зависимости интенсивности линии  $875 \text{ см}^{-1}$  по формуле:  $\eta = \sqrt{I} = (T_C - T)^{\beta/2}$ , ( $\beta = 1.0 \pm 0.2$ ); 3 – параметра порядка ( $\eta$ ) для фазового перехода II рода в теории Ландау,  $\beta = 1$ .

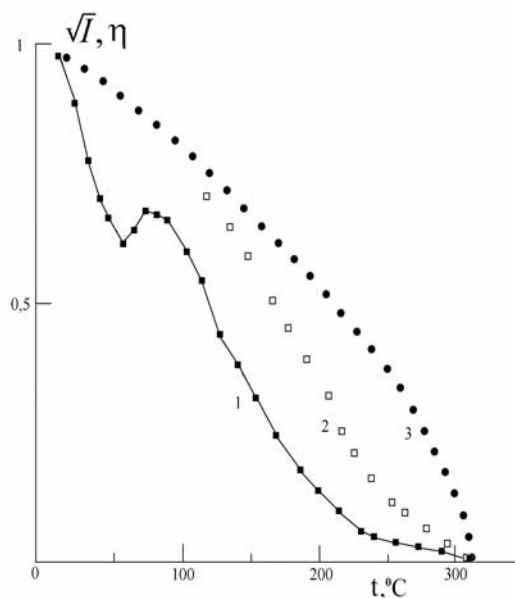


Рис. 9. Экспериментальные зависимости температурного поведения в окрестности ФП СЭ – АСЭ в ТР  $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_{0.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_3$  интенсивности ( $I$ ) линии с частотой  $877 \text{ см}^{-1}$  (1), соответствующей ВМК атомов кислорода; функции параметра порядка  $\eta$ , рассчитанной из экспериментальной зависимости интенсивности линии  $877 \text{ см}^{-1}$  от температуры по формуле:  $\eta = \sqrt{I} = (T_C - T)^{\beta/2}$ , ( $\beta = 1.6 \pm 0.4$ ) (2); функции параметра порядка для ФП II рода в теории Ландау (3).

В теории Ландау, для фазового перехода II рода  $\beta = 1$ . Однако наличие температурного гистерезиса и факт выделения тепла образцом при переходе [1, 2] дают основание заключить, что исследованный сегнетоэлектрический ФП в ТР  $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.8}\text{O}_3$  является ФП первого рода, близким ко второму [5].

Аналогичные результаты для ТР  $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_{0.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_3$  (рис. 9) дают значение  $\beta = 1.6 \pm 0.4$ , что существенно отличается от значения  $\beta = 1$  для ФП второго рода. Это однозначно свидетельствует о принадлежности исследованного ФП СЭ – АСЭ к переходам I рода [5].

Таким образом, статическое разупорядочение структурных единиц в подрешетке ниобия и тантала, происходящее с увеличением  $y$  от 0 до 0.4, понижает род ФП СЭ – АСЭ, происходящего при температурах  $\sim 315 \div 350^\circ\text{C}$ , в исследованных ТР  $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ .

В спектре ТР  $\text{Li}_{0.03}\text{Na}_{0.97}\text{Ta}_{0.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_3$  с повышением температуры линии в низкочастотной области сильно уширяются, уменьшаются по интенсивности и размываются в крыло линии Рэлея (см. рис. 5г). Наблюдается исчезновение из спектра линии с частотой  $78 \text{ см}^{-1}$ , отвечающей либрациям кислородных октаэдров как целого, а также линий в области  $100 \div 160 \text{ см}^{-1}$ . Последнее свидетельствует о «плавлении» подрешетки щелочного металла и может указывать на возникновение при температурах выше  $320^\circ\text{C}$  состояния с высокой ионной проводимостью, близкой к суперионной. Частоты линий  $78$  и  $141 \text{ см}^{-1}$  существенно понижаются с повышением температуры, в то время как частота линии  $117 \text{ см}^{-1}$ , наоборот, аномально увеличивается (см. рис. 11б). Необходимо отметить, что размытие линий в области  $100 \div 160 \text{ см}^{-1}$  в крыло линии Рэлея для данного ТР происходит при более низких температурах, чем для ТР  $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_{0.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_3$ , см. рис. 5 в, г [5].

Из температурной зависимости ширин линий (рис. 10в, 11б) видно, что ширины линий с частотами  $123 \text{ см}^{-1}$  (для ТР  $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_{0.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_3$ ) и  $117 \text{ см}^{-1}$  (для ТР  $\text{Li}_{0.03}\text{Na}_{0.97}\text{Ta}_{0.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_3$ ) зависят от температуры экспоненциально, а ширины линий с частотами  $143 \text{ см}^{-1}$  (для ТР  $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_{0.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_3$ ) и  $141 \text{ см}^{-1}$  (для ТР  $\text{Li}_{0.03}\text{Na}_{0.97}\text{Ta}_{0.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_3$ ) – линейно. Существуют три основных вклада в уширение линий в фоновом спектре КР: структурные дефекты, ангармонизм колебаний и активационный механизм (перескоки или переориентации структурных единиц между равновесными положениями, описываемые моделью Френкеля) [7–9]. В последнем случае температурная зависимость ширины линии в колебательном спектре должна быть экспоненциальной, а параметр формы линий описываться функцией Гаусса. Линейная зависимость частоты линии свидетельствует об отсутствии активационного механизма в колебательном движении ионов, а ее уширение обусловлено только ангармонизмом соответствующих колебаний. Для исследованных ТР  $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_{0.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_3$  и  $\text{Li}_{0.03}\text{Na}_{0.97}\text{Ta}_{0.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_3$  ширина линии, соответствующей колебаниям ионов  $\text{Li}^+$  в кубооктаэдрах  $\text{AO}_{12}$  структуры, должна испытывать экспоненциальную зависимость от температуры, а ширина линии, соответствующей колебаниям ионов  $\text{Na}^+$  – линейную зависимость. Ширины линий, соответствующих колебаниям ионов  $\text{Nb}^{5+}$  и  $\text{Ta}^{5+}$  в кислородных октаэдрах, для которых перескоки

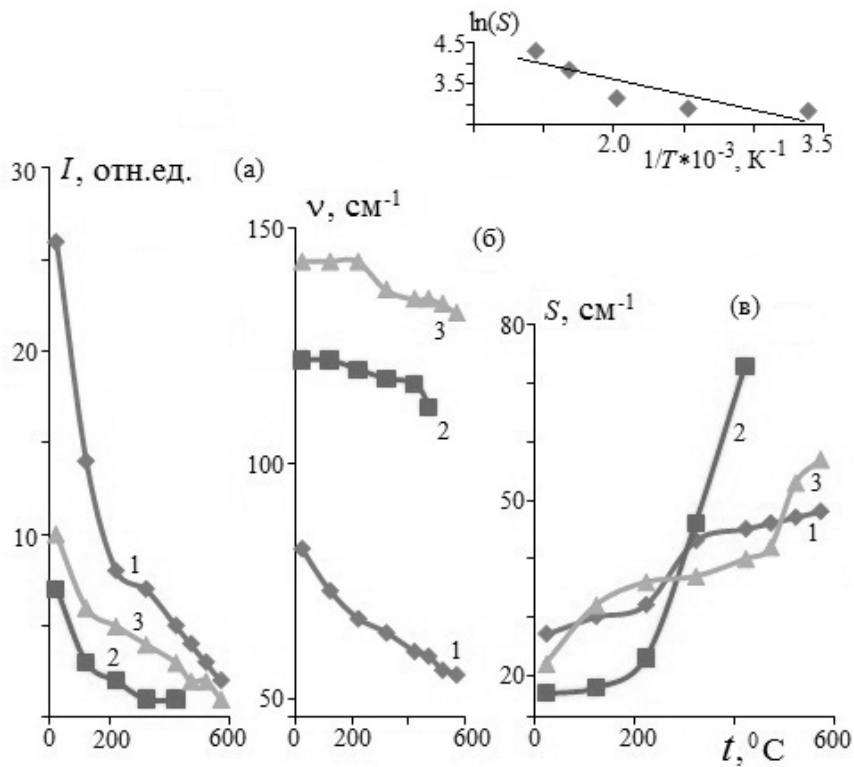


Рис. 10. Температурные зависимости а) интенсивностей ( $I$ ), б) частот ( $\nu$ ), в) ширины ( $S$ ) (на вставке – зависимость  $\ln$  ширины линии с  $\nu = 123$  см<sup>-1</sup> от температуры) линий спектра КР

ТР  $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_{0.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_3$ :

1.  $\nu = 80$  см<sup>-1</sup>. 2.  $\nu = 123$  см<sup>-1</sup>. 3.  $\nu = 143$  см<sup>-1</sup>.

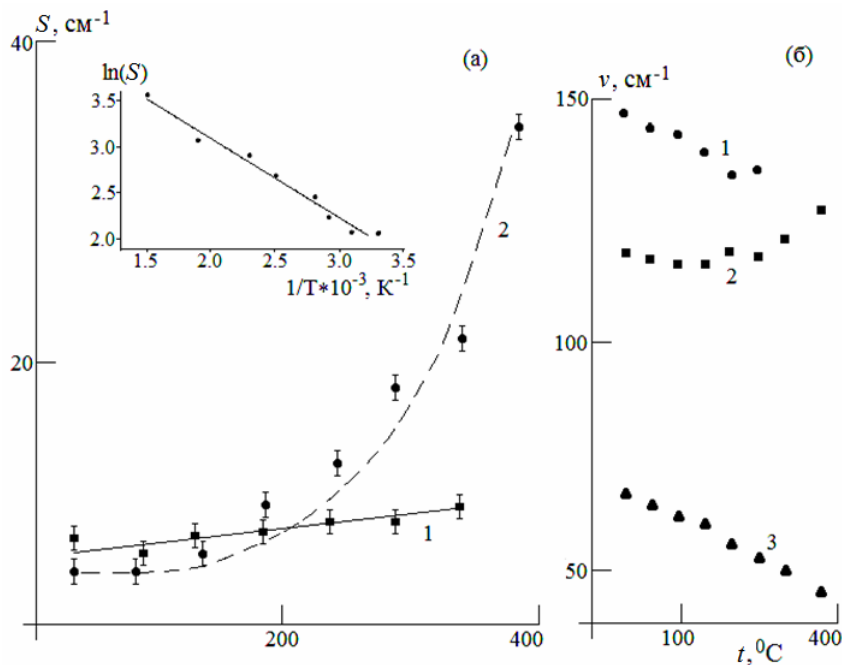


Рис. 11. Температурная зависимость а) ширины ( $S$ ) (на вставке – зависимость логарифма ширины линии с  $\nu = 117$  см<sup>-1</sup> от температуры) и б) частот ( $\nu$ ) линий низкочастотного спектра КР ТР  $\text{Li}_{0.03}\text{Na}_{0.97}\text{Ta}_{0.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_3$ :

1.  $\nu = 141$  см<sup>-1</sup>. 2.  $\nu = 117$  см<sup>-1</sup>. 3.  $\nu = 78$  см<sup>-1</sup>.

невозможны, также должны испытывать линейную зависимость. Таким образом исследование ширины линий позволяет уточнить интерпретацию спектров КР ТР  $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_{0.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_3$  и  $\text{Li}_{0.03}\text{Na}_{0.97}\text{Ta}_{0.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_3$ . Точная интерпретация спектров КР такой сложной и дефектной структуры, какой является система керамических ТР  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ , в настоящее время невозможна, ввиду невозможности расчетов динамики кристаллической решетки. В литературе не существует точного отнесения экспериментально наблюдаемых линий в спектре к определенным типам колебаний. В работе [24] при исследовании спектров КР ТР на основе ниобата натрия  $(1-x)\text{NaNbO}_3-x\text{PbTiO}_3$  с колебаниями ионов  $\text{Na}^+$  были связаны линии с частотами 60 и 74  $\text{см}^{-1}$ . Однако полученные нами экспериментальные данные позволяют однозначно отнести линию с частотой  $117\div 123\text{ см}^{-1}$  к колебаниям ионов  $\text{Li}^+$  в кубооктаэдрах  $\text{Li}(\text{Na})\text{O}_{12}$ . Линия с частотой  $141\div 143\text{ см}^{-1}$ , очевидно, может быть отнесена к колебаниям  $\text{Na}^+$ .

Согласно представлениям, развитым в работах Я. И. Френкеля, при наличии активационного механизма структурная единица кристалла большую часть времени совершает колебательное движение в одной из существующих потенциальных ям и время от времени скачком переходит в другую [8, 9]. Скачки обусловлены тепловыми флуктуациями, когда некоторое число фононов с определенной амплитудой, поляризацией и фазой сообщают структурной единице энергию, достаточную для преодоления потенциального барьера. Среднее время жизни структурной единицы в положении равновесия при определенной температуре можно оценить из уравнения:

$$\Delta S = 1/\pi c \tau = A \cdot \exp(-U_0/RT), \quad (2)$$

где  $S$  – ширина линии спектра КР;  $\tau$  – среднее время жизни структурной единицы в положении равновесия,  $U_0$  – потенциальный барьер [9].

Величину барьера можно оценить экспериментально из температурной зависимости ширины линий в спектре КР или ИК-поглощения, ширины линий ЯМР или температурной зависимости электропроводности [1, 9, 17]. ФП в состояние с высокой ионной проводимостью обнаруживается как исчезновение линии из колебательного спектра или резкий скачок ширины линии в спектрах ЯМР при одновременном существенном уменьшении энергии активации проводимости [1, 9, 17]. Выполненные нами оценки величины среднего времени жизни иона  $\text{Li}^+$  в положении равновесия и величины потенциального барьера для ТР  $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_{0.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_3$  и  $\text{Li}_{0.03}\text{Na}_{0.97}\text{Ta}_{0.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_3$  составили  $\sim 3.9 \cdot 10^{-13}$  и  $\sim 8 \cdot 10^{-12}$  с,  $\sim 16$  и  $\sim 20$  кДж/моль ( $\sim 0.16$  и  $\sim 0.2$  эВ), соответственно. Измерение температурной зависимости статической ионной проводимости в ТР  $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_{0.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_3$  дают значения величины барьера перескока  $\sim 21$  кДж/моль ( $\sim 0.2$  эВ), что хорошо согласуется с результатами, полученными при обработке спектров КР. Эти результаты, также как и данные по статической ионной проводимости, указывают на существование при достаточно высоких температурах ( $\sim 400^\circ\text{C}$ ) в ТР  $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$  ( $y = 0, 0.2, 0.4$ ) и  $\text{Li}_{0.03}\text{Na}_{0.97}\text{Ta}_{0.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_3$  состояния с высокой ионной проводимостью.

Определенное влияние на проводимость может оказывать синтез при высоком давлении. Проводимость образцов, синтезированных под высоким давлением несколько выше, чем проводимость образца, полученного по классической технологии. Это, вероятно, можно объяснить тем, что синтез при высоком давлении привел к образованию ромбической *P*-фазы, связанной с более высоким локальным упорядочением и однородностью распределения катионов  $\text{Li}^+$  и  $\text{Na}^+$  в подрешетке щелочного металла. Когда становится возможным такое упорядочение катионов, при котором позиции, свободные от катионов натрия, выстраиваются в каналы, наблюдается проводимость по иону лития [1]. На рис. 12 приведены спектры КР ТР  $\text{Li}_{0.125}\text{Na}_{0.875}\text{NbO}_3$ , полученных при нормальном и высоком давлениях при разных температурах синтеза. Относительные интенсивности отдельных линий в спектре КР при изменении условий синтеза образцов заметно меняются. При этом частоты линий остаются практически постоянными, что свидетельствует о том, что силовые постоянные связей не изменяются.

Как известно, полносимметричные колебания вызывают наибольшие изменения поляризуемости элементарной ячейки и наиболее интенсивны в спектрах КР [18]. Поэтому можно предположить, что наиболее интенсивные линии в спектрах исследованных нами ТР соответствуют полносимметричным колебаниям.

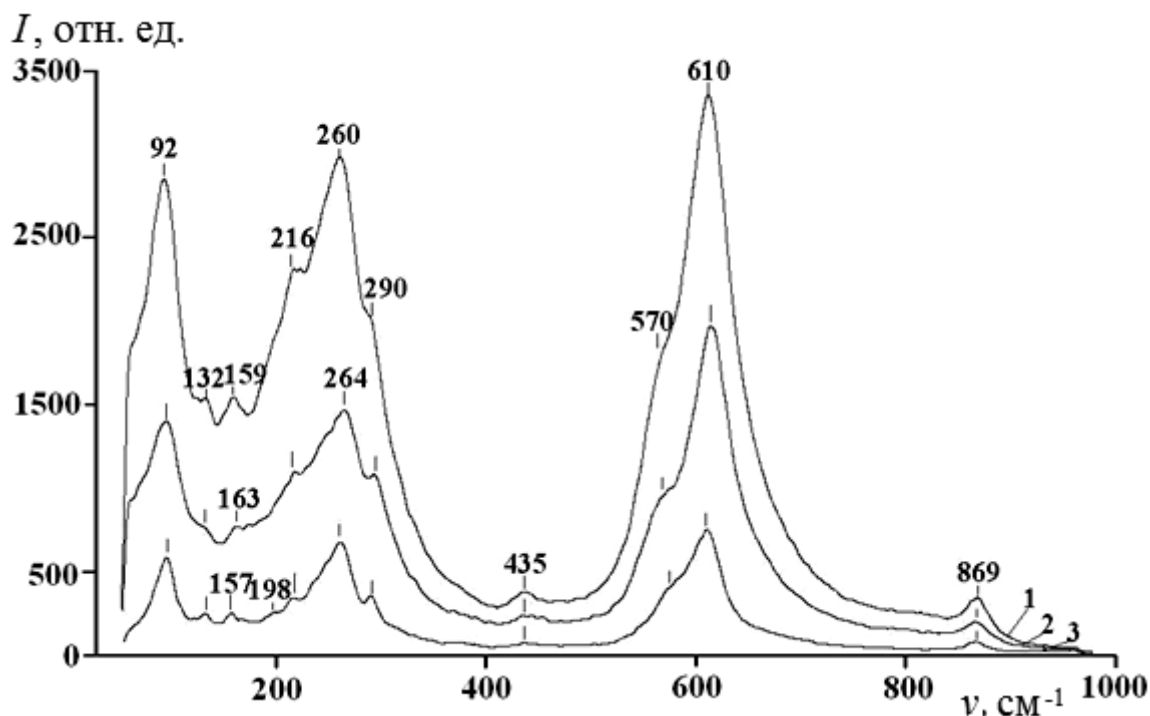


Рис. 12. Спектры КР ТР  $\text{Li}_{0.125}\text{Na}_{0.875}\text{NbO}_3:1$  –  $\text{Li}_{0.125}\text{Na}_{0.875}\text{NbO}_3$ , синтезированный при нормальном давлении ( $T_c = 1100^\circ\text{C}$ ); 2 –  $\text{Li}_{0.125}\text{Na}_{0.875}\text{NbO}_3$ , синтезированный при высоком давлении ( $T_c = 1500^\circ\text{C}$ ); 3 –  $\text{Li}_{0.125}\text{Na}_{0.875}\text{NbO}_3$ , синтезированный при высоком давлении ( $T_c = 1100^\circ\text{C}$ ).



Спектр КР СЭ ТР  $\text{Li}_{0.125}\text{Na}_{0.875}\text{NbO}_3$  в области колебаний кислородных октаэдров ( $400\text{--}900\text{ см}^{-1}$ ) практически полностью соответствуют спектру анти-сегнетоэлектрика  $\text{NaNbO}_3$ , кислородные октаэдры  $\text{NbO}_6$  в структуре которого близки к идеальным [19]. В спектре  $\text{NaNbO}_3$  в этой области присутствуют линии с частотами  $572$  и  $608\text{ см}^{-1}$ , отвечающие дважды вырожденным и полносимметричным колебаниям кислородных октаэдров  $E$  и  $A_1$  типа симметрии, соответственно, которые, однако, существенно уже, чем в спектре ТР  $\text{Li}_{0.125}\text{Na}_{0.875}\text{NbO}_3$ . Это говорит об идентичности точечных групп симметрии, характеризующих кислородные октаэдры в структурах СЭ ТР  $\text{Li}_{0.125}\text{Na}_{0.875}\text{NbO}_3$  и  $\text{NaNbO}_3$  и большем отличии октаэдров от идеальных в структуре  $\text{Li}_{0.125}\text{Na}_{0.875}\text{NbO}_3$ . Нецентросимметричность октаэдров в структуре СЭ ТР  $\text{Li}_{0.125}\text{Na}_{0.875}\text{NbO}_3$  подтверждается присутствием в спектре КР линии с частотой  $869\text{ см}^{-1}$ , соответствующей ВМК атомов кислорода вдоль полярной оси, запрещенной правилами отбора в КР для центросимметричных октаэдров  $\text{NbO}_6$ . Необходимо отметить, что ширина некоторых линий спектра КР СЭ ТР  $\text{Li}_{0.125}\text{Na}_{0.875}\text{NbO}_3$ , синтезированного при нормальном давлении, больше в сравнении с шириной линий спектра СЭ ТР  $\text{Li}_{0.125}\text{Na}_{0.875}\text{NbO}_3$ , синтезированных при высоком давлении. Так, ширина линии с частотой  $570\text{ см}^{-1}$ , отвечающей дважды вырожденным колебаниям кислородных октаэдров, во всех трех образцах ТР  $\text{Li}_{0.125}\text{Na}_{0.875}\text{NbO}_3$  одинакова, в то время как ширина линии с частотой  $610\text{ см}^{-1}$ , отвечающей полносимметричным колебаниям кислородных октаэдров, заметно меньше для образцов, синтезированных при высоких давлениях (см. табл. 1). Значительное уменьшение ширины наблюдается, также, для этих ТР для линий с частотами  $91\text{ см}^{-1}$ ,  $290\text{ см}^{-1}$ ,  $869\text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует, на наш взгляд, о большем локальном упорядочении кислородных октаэдров в СЭ ТР  $\text{Li}_{0.125}\text{Na}_{0.875}\text{NbO}_3$  высокого давления (см. табл. 1). Данные спектроскопии КР подтверждают более высокую степень упорядочения структуры и однородность распределением катионов  $\text{Li}^+$  и  $\text{Na}^+$  в А-подрешетке в ромбической  $P$ -фазе СЭ ТР  $\text{Li}_{0.125}\text{Na}_{0.875}\text{NbO}_3$ , синтезированного при высоком давлении.

Таблица 1. Значение частот ( $\nu$ ) и ширин ( $S$ ) линий в спектрах КР керамических образцов СЭ ТР  $\text{Li}_{0.125}\text{Na}_{0.875}\text{NbO}_3$ , синтезированных при нормальном и высоком давлениях.

$\text{Li}_{0.125}\text{Na}_{0.875}\text{NbO}_3$ нормальное давление, $T_c = 1150^\circ\text{C}$		$\text{Li}_{0.125}\text{Na}_{0.875}\text{NbO}_3$ высокое давление, $T_c = 1500^\circ\text{C}$		$\text{Li}_{0.125}\text{Na}_{0.875}\text{NbO}_3$ высокое давление, $T_c = 1100^\circ\text{C}$	
$\nu, \text{см}^{-1}$	$S, \text{см}^{-1}$	$\nu, \text{см}^{-1}$	$S, \text{см}^{-1}$	$\nu, \text{см}^{-1}$	$S, \text{см}^{-1}$
91	50	92	45	95	29
132	23	132	20	132	21
159	35	163	63	157	43
216	87	216	69	216	69
260	36	264	36	264	34
290	89	290	55	290	12
435	20	435	16	435	34
570	30	570	30	570	30
610	67	610	57	610	40
869	30	869	29	869	19

В [20, 21] была рассмотрена проводимость ТР  $\text{Li}_{0.17}\text{Na}_{0.83}\text{NbO}_3$  и  $\text{Li}_{0.25}\text{Na}_{0.75}\text{NbO}_3$  нормального и высокого давления. Для данных образцов во всей исследованной области температур выполняется закон Аррениуса. По температурной зависимости проводимости были установлены значения энергии активации: уже вблизи температуры 400 К образцы высокого давления имеют высокие величины проводимости и низкие энергии активации (порядка 0.2 – 0.3 эВ). Причем состояние с высокой ионной проводимостью наблюдается в области сравнительно низких температур  $T > 400$  К, что почти на 300 К ниже, чем для ТР нормального давления [22]. Таким образом, синтез в условиях высокого давления оказывает весьма существенное влияние на физические характеристики ТР. Наличие состояния с высокой ионной проводимостью для твердого раствора  $\text{Li}_{0.17}\text{Na}_{0.83}\text{NbO}_3$  показывает, что термобарическая обработка обеспечивает определенную степень упорядочения в *A*-подрешетке даже для составов далеких от особых концентрационных точек ( $y_i = 0.125, 0.25, 0.5, 0.75$ ).

### Заключение

По спектрам КР изучены концентрационные и термические ФП в ТР  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$  ( $x = 0 \div 1, y = 0 \div 1$ ) и структурные перестройки, предшествующие СИ ФП. Была уточнена интерпретация спектров КР ТР  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_{0.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_3$  ( $x = 0.12, 0.03$ ). Произведено отнесение линий с частотами  $117 \div 123 \text{ см}^{-1}$  и  $141 \div 143 \text{ см}^{-1}$  к колебаниям  $\text{Li}^+$  и  $\text{Na}^+$  в кубооктаэдрах  $\text{Li}(\text{Na})\text{O}_{12}$ , соответственно. Для ТР  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_{0.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_3$  ( $x = 0.12, 0.03$ ) оценены величины среднего времени жизни ионов  $\text{Li}^+$  в положении равновесия и величины барьеров перескока:  $\sim 3.9 \cdot 10^{-13}$  и  $\sim 8 \cdot 10^{-12}$  с,  $\sim 16$  и  $\sim 20$  кДж/моль (0.16 и 0.21 эВ), соответственно. Рассмотрено влияние термобарической обработки образцов на величину проводимости. Показано, что структура ТР  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$  ( $x = 0.125, 0.17, 0.25$ ) высокого давления обладает более высоким локальным упорядочением и однородностью распределения катионов  $\text{Li}^+$  и  $\text{Na}^+$  в подрешетке щелочного металла, при которых проводимость по иону лития увеличивается. Обнаружено, что интенсивность линии, соответствующей ВМК атомов кислорода в октаэдрах  $\text{Nb}(\text{Ta})\text{O}_6$  чувствительна к дипольному упорядочению структурных единиц катионной подрешетки. Это позволяет по интенсивности линии оценивать тип дипольного упорядочения кристаллов, величину спонтанной поляризации, а также температурный ход зависимости параметра порядка сегнетоэлектрического фазового перехода.

### Литература

1. Палатников М. Н. Дис. ... д-ра техн. наук. Апатиты, ИХТРЭМС КНЦ РАН. (2011) – 471 с.
2. Палатников М. Н., Сидоров Н. В., Калинин В. Т. *Сегнетоэлектрические твердые растворы на основе оксидных соединений ниобия и тантала: синтез, исследование структурного упорядочения и физических характеристик*. СПб: Наука. (2001) – 350 с.
3. Сидоров Н. В., Палатников М. Н., Калинин В. Т. // Неорган. материалы, 35, вып. 2, 213 (1998).
4. Сидоров Н. В., Палатников М. Н., Теплякова Н. А., Обрядина Е. Ю., Алёшина Л. А., Евдокимова Н. А., Феклистова Е. П. // Кристаллография, 58, вып. 4, 548 (2013).

5. Теплякова Н. А. Автореф. дис.... канд. физ.- мат. наук. Петрозаводск. (2012) – 24 с.
6. Луцевич А. Б., Исупова Е. Н., Исупов В. А., Урбан Т. П. // Неорган. материалы, 22, вып. 3, 464 (1986).
7. Жижин Г. Н., Маврин Б. Н., Шабанов В. Ф. *Оптические колебательные спектры кристаллов*. М.: Наука. (1984) – 232 с.
8. Френкель Я. И. Собрание избранных трудов. Т. 3. *Кинетическая теория жидкостей*. М. –Л.: АН СССР. (1959) – 459 с.
9. Раков А. В. Труды ФИАН им. П. Н. Лебедева, 37, 111 (1964).
10. Сидоров Н. В., Палатников М. Н., Теплякова Н. А., Обрядина Е. Ю, Ефремов В. В. // Неорган. материалы, 49, вып. 6, 635 (2013).
11. Сидоров Н. В., Палатников М. Н., Теплякова Н. А., Обрядина Е. Ю.// Конденсированные среды и межфазные границы, 15, вып. 1, 41 (2013).
12. Сидоров Н. В. Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Апатиты: ИХТРЭМС КНЦ РАН (1999) – 356 с.
13. *Комбинационное рассеяние света – 80 лет исследований: коллективная монография* / ред. В. С. Горелик. М.: Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН. (2008) – 604 с.
14. Парсонидж Н. *Беспорядок в кристаллах*. М.: Мир. (1982) Т. 1.– 34 с.; Т. 2. – 335 с.
15. Сандлер В. А., Сидоров Н. В., Палатников М. Н. *Диэлектрические кристаллы: симметрия и физические свойства*. Уч. Пособие. Апатиты, (2010). – Ч. 1. – 204 с., Ч. 2. – 176 с.
16. Sidorov N. V., Palatnikov M. N., Golubiatnik (Tepljakova) N. A., Bormanis K., Kholkin A., Sternberg A. // *Ferroelectrics*, 294, 221 (2003).
17. Bloembergen N., Purcell E. M., Pound R. V. // *Phys.Rev.* 73, № 7, 679 (1948).
18. Сидоров Н. В., Волк Т. Р., Маврин Б. Н., Калинин В. Т. *Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны*. М.: Наука. (2003) – 255 с.
19. Hardiman V., Henson R. M., Peeves C. P., Zeyfand R. R. // *Ferroelectrics*, 12, 157 (1976).
20. Ефремов В. В. Дис. ... канд. техн. Наук. Апатиты: ИХТРЭМС КНЦ РАН (2010) – 136 с.
21. Палатников М. Н., Сидоров Н. В., Ефремов В. В., Громов О. Г., Радюш Ю. В. // Неорган. материалы, 44, № 11, 1375 (2008).
22. Палатников М. Н., Раевский И. П., Сидоров Н. В., Щербина О. Б., Кравченко О. Э., Бирюкова И. В., Ефремов В. В., Калинин В. Т. // Неорган. материалы, 43, № 3, 330 (2007).
23. Горелик В. С., Вдовин А. В., Моисеенко В. Н. *Комбинационное и гиперрэлеевское рассеяние света в кристаллах тетрабората лития* / Препринт ФИАН. (2003) – 99 с.
24. Резниченко Л. А., Шилкина Л. А., Гагарина Е. С., Юзюк Ю. И., Разумовская О. Н., Козинкин А. В. // *Кристаллография*,– 2004. – 49, № 5, – С. 909.

## ТОНКИЕ ПЛЕНКИ И СВЕРХРЕШЕТКИ МУЛЬТИФЕРРОИКОВ

Юзюк Ю. И.<sup>1</sup>, Анохин А. С.<sup>2</sup>, Головки Ю. И.<sup>2</sup>, и Мухортов В. М.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, 344090, Россия

<sup>2</sup>Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, 344090, Россия

*E-mail: yuzuuk@rambler.ru*

### Введение

Феррит висмута  $\text{BiFeO}_3$  (BFO) является практически единственным материалом как с сегнетоэлектрическим, так и антиферромагнитным упорядочением уже при комнатной температуре, что очень важно для практического применения мультиферроиков в устройствах спинтроники и элементов памяти, которые могут управляться как магнитным так и электрическим полем. Ниже температуры сегнетоэлектрического перехода ( $T_c = 1083$  К) кристаллическая структура монокристалла BFO описывается пространственной группой  $R3c$ . Ромбоэдрическая элементарная ячейка содержит две формульные единицы и при комнатной температуре имеет параметры  $a = 0.562$  нм и  $\alpha = 59.35^\circ$ . Спонтанная поляризация ориентирована в направлении  $[111]$  псевдокубической перовскитной ячейки. Антиферромагнитное упорядочение G-типа возникает ниже  $T_N = 643$  К так, что магнитные моменты ионов железа, сохраняя локально антипараллельную ориентацию, поворачиваются по спирали, ориентированной вдоль направления  $[10\bar{1}]$  и период этой циклоиды составляет 62 нм. Наличие такой циклоиды приводит к тому, что в среднем по объему линейный магнитоэлектрический эффект и спонтанная намагниченность равны нулю [1].

Высокие значения электрической поляризации ( $\sim 130 \pm 5$  мкКл/см<sup>2</sup>), магнитоэлектрического коэффициента (3 В/см·Э) эффекта и гигантской магнитоемкости удалось достичь в тонких пленках  $\text{BiFeO}_3$  за счет сильных эпитаксиальных напряжений, в пленках BFO на подложках (001)  $\text{LaAlO}_3$ , разрушающих магнитное циклоидальное упорядочение [2]. Очевидно, что вариация эпитаксиальных напряжений в пленках за счет выбора подложки или создания промежуточного буферного слоя между пленкой и подложкой позволяет управлять магнитными и электрическими свойствами таких гетероструктур. Наиболее перспективным путем оптимизации функциональных свойств BFO является создание сверхрешеток, в которых толщины чередующихся слоев составляют несколько нанометров. Недавно [3] возрастание намагниченности наблюдалось в многослойных структурах  $\text{BiFeO}_3/\text{BaTiO}_3$  на подложках  $\text{SrTiO}_3$  при увеличении числа слоев. Намагниченность почти на порядок больше ( $50\text{--}60$  едн/см<sup>3</sup>) наблюдалась в многослойных гетероструктурах  $(\text{Bi},\text{Nd})\text{FeO}_3/(\text{Ba},\text{Sr})\text{TiO}_3$  выращенных на подложках MgO [4].

В данной работе методом ВЧ катодного распыления были изготовлены многослойные гетероструктуры содержащие от 1 до 20 слоев  $(\text{Bi}_{0.98}\text{Nd}_{0.02})\text{FeO}_3$  (BNFO) и  $(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3)$  (BST) на подложках (100) MgO. Толщины слоев варьировались от 3 до 200 нм. Проведены систематические структурные ис-

следования методами рентгенографии, динамика решетки исследована методами спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС).

### Синтез пленок и структурные исследования

Для получения многослойной гетероструктуры BNFO/BST на (001) срезах монокристаллов MgO использовались две ВЧ распылительных системы «Плазма 50 СЭ», где в качестве мишеней применялись стехиометрические керамические диски диаметром 50 мм. Параметры решетки керамики BNFO в гексагональной установке определялись рентгенографически  $a_{hex} = 0.558$  нм and  $c_{hex} = 1.390$  нм. Для керамики BST были определены следующие параметры тетрагональной решетки  $a = 0.3977$  нм и  $c = 0.3988$  нм. Основное отличие используемой методики осаждения от известных аналогов состоит в использовании сильноточного высокочастотного разряда. Подводимая ВЧ мощность ( $80 \text{ Вт/см}^2$ ), высокое давление кислорода (0.6 тор) и специальная геометрия электродов позволяли распылять оксид на кластерном уровне с последующим образованием в плазме динамически стабильных наночастиц сложного оксида, которые служили паровой фазой для осаждаемой пленки. При осаждении слоев BNFO и BST температура подложки поддерживалась при температурах 613 К и 870 К соответственно. При изготовлении многослойных структур первым наносился всегда слой BST.

Морфология поверхности синтезированных образцов исследовалась методами атомно-силовой микроскопии. Сканирование поверхности эпитаксиальной пленки показали, что шероховатость монокомпонентной пленки BST составляет 2 нм. После осаждения слоя BNFO толщиной 80 нм шероховатость поверхности увеличивается до 30–50 нм, что связано с блочным механизмом роста слоя BNFO. При осаждении слоя BST на BNFO блочный механизм роста сохраняется, размеры блоков составляют от 100 до 300 нм. По материалам данного исследования готовится статья для публикации в ФТТ.

Структурное совершенство пленок, параметры элементарной ячейки в направлении нормали к плоскости подложки и в плоскости подложки, а также ориентационные соотношения между пленкой и подложкой при комнатной температуре устанавливались рентгенографированием на дифрактометре Rigaku Ultima IV (конфигурация высокого разрешения для исследования тонких пленок, германиевый монохроматор на первичном пучке,  $\text{Cu K}\alpha_1$  излучение). При проведении рентгеноструктурных исследований использовались методы  $\theta - 2\theta$  сканирования,  $2\theta - \omega$  сканирования,  $\varphi$ -сканирования, метод скользящего падения рентгеновского пучка, съемка симметричных и асимметричных брэгговских отражений. Для всех исследованных пленок независимо от толщины монокристаллического подслоя BST наблюдалась параллельная ориентация осей пленки BNFO и подложки MgO в плоскости срастания. Измерение состава полученных пленок проверялось с использованием анализатора COMEBAX-micro. В качестве эталона использовался монокристалл BFO.

На первом этапе были проведены систематические рентгеноструктурные исследования монокомпонентных пленок BNFO и BST на подложках

MgO, двухслойные гетероструктуры и несколько многослойных композитных пленок толщины слоев в которых превышали 60 нм. Параметры решетки, величины микродеформаций и размеры областей когерентного рассеяния для одно- и двухслойных гетероструктур приведены в табл. 1. Параметры по нормали к подложке для 3-, 5- и 7-слойных гетероструктур приведены в табл. 2. На дифрактограммах таких многослойных гетероструктур, наблюдаются рефлексы каждого из слоев в отдельности. На рентгенограммах присутствуют только отражения (00*l*) примитивной перовскитной ячейки BNFO и BST, что свидетельствует об ориентации оси [001] пленки параллельно оси [001] подложки MgO. Обнаруженные изменения параметров решетки указывают на наличие сжатия слоев BST при увеличении числа слоев, в то время как слои BNFO испытывают растяжение.

Таблица 1. Параметры решетки *a*, *c*; области когерентного рассеяния *D* и микродеформации для гетероструктур BFO/BST на MgO.

Образец	<i>c</i> , Å	<i>a</i> , Å	ε	<i>D</i> , Å
BNFO				
BFO_900 нм	3.968(2)	3.88(1)	0.002	308
2 слоя_200 нм	3.976(2)	3.93(1)	0.004	710
2 слоя_100 нм	3.971(2)	3.95(3)		
2 слоя_80 нм	3.955(1)	3.99(2)	0.004	758
Керамика	3.964	3.964		
BST s				
BST_900 нм	4.011(2)	3.95(2)	0.004	342
BST_80 нм	4.011(2)	4.01(1)	0.003	607
2 слоя_200 нм	4.009(2)	3.93(1)	0.003	739
2 слоя_100 нм	4.013(6)	3.95(3)		
2 слоя_80 нм	4.005(2)	3.99(2)	0.002	670
Керамика	3.988	3.977		

Таблица 2. Параметры ячейки по нормали к подложке для слоев BST и BNFO в многослойных гетероструктурах на подложках MgO.

Число слоев BNFO/BST	Толщина слоя BNFO (нм)	Толщина слоя BST (нм)	out-of-plane параметр слоя BST (нм)	out-of-plane параметр слоя BNFO (нм)
3	63	63	0.4000	0.3944
5	84	84	0.4003	0.3970
7	105	105	0.4014	0.3975

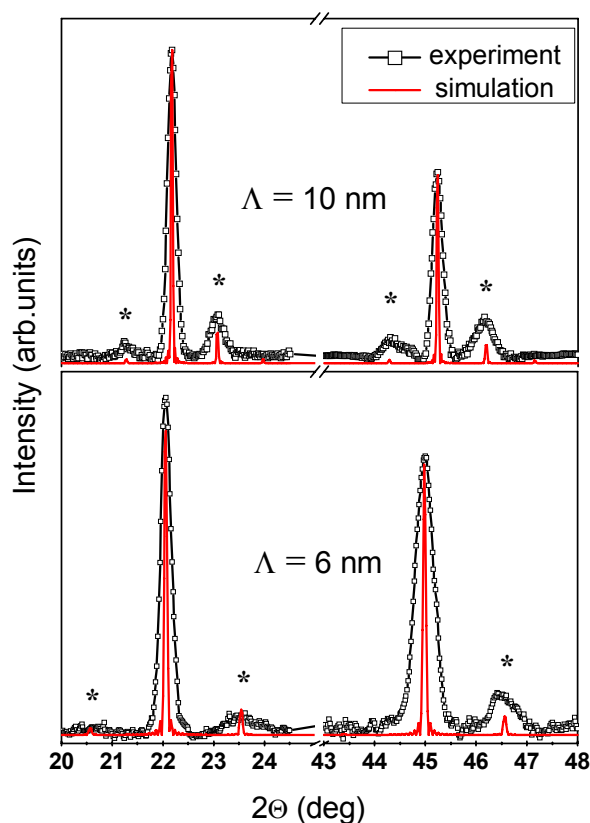
В гетероструктурах с толщинами слоев менее 30 нм наблюдались совсем иного вида дифрактограммы. Типичные дифрактограммы гетероструктур содержащих 20 относительно тонких бислоев BNFO/BST приведены на рис. 1. Вместо двух рефлексов типа (00*l*) наблюдался один центральный рефлекс, а слева и справа от него – так называемые «сателлиты», характерные для модулированных структур – сверхрешеток.

На основании результатов  $\varphi$ -сканирования рефлексов (103), (113), (114), (024) был установлен факт эпитаксиального роста слоев сверхрешеток BNFO/BST на подложках MgO и их полная параллельная ориентация относительно подложек. Вертикальная разориентировка пленок не превышала 2°. Исходя из углового положения сателлитов в рефлексе, по соотношению [5] был определен период модуляции  $\Lambda$ :

$$\Lambda = \lambda/2(\sin\theta_{n+1} - \sin\theta_n), \quad (1)$$

где  $\lambda$  – длина волны  $\text{CuK}\alpha_1$  излучения;  $\theta_{n+1}$  и  $\theta_n$  – угловые положения соседних максимумов в рефлексе.  $\Lambda = L_{\text{BST}} + L_{\text{BNFO}}$  где  $L_{\text{BST}}$  и  $L_{\text{BNFO}}$  – толщины слоев BST и BNFO, соответственно.

Рис. 1. Дифрактограммы  $\Theta$ – $2\Theta$  многослойных гетероструктур, содержащих 20 относительно тонких бислоев BNFO/BST. Звездочками отмечены сателлитные рефлексы. Красными линиями показаны результаты моделирования.



Параметры решетки составных слоев сверхрешеток определялись при помощи подгонки расчетных интегральных интенсивностей рефлексов к экспериментальным. В соответствии с процедурой, описанной в [6], использовалась модель, основанная на идеальной структуре сверхрешетки. Определение параметров элементарных ячеек слоев в сверхрешетках  $c_1$  (BST) и  $c_2$  (BNFO) в направлении [001] проводилось путем подгонки расчетных соотношений интегральных интенсивностей компонент в рефлексах (00 $l$ ) к экспериментальным значениям.

Распределение интенсивностей в рефлексах (00 $l$ ) рассчитывалось в кинематическом приближении, возможные вариации параметров вблизи интерфейса между слоями не рассматривался. Относительные интенсивности сателлитов и основного пика, а также асимметрия в распределении интенсивностей сателлитов в рефлексе определяются параметрами  $c_1$ ,  $c_2$  и структурными факторами слоев сверхрешетки. Результаты подгонки расчетных профилей (размытие расчетных профилей аппаратной функцией не учитывалось) приведены на рис. 1. Различия между экспериментальными данными и подгоночными кривыми могут быть обусловлены несовершенством межслоевых интерфейсов, которые не включены в модель подгонки.

По результатам моделирования определено, что в сверхрешетке с периодом  $\Lambda = 10$  нм толщина слоя BST составляет 6 нм, а слоя BNFO – 4 нм. Параметр решетки по нормали к подложке для слоев BST и BNFO составляет 0.4032 и 0.3970 нм соответственно. Параметр решетки в плоскости подложки одинаков для обоих слоев и составляет 0.3972 нм. Следовательно, слои BST сжаты, а слои BNFO наоборот растянуты. В сверхрешетке с периодом  $\Lambda = 6$  нм толщина слоя BST составляет 3.2 нм, а слоя BNFO – 2.8 нм. Параметр решетки по нормали к подложке для слоев BST и BNFO составляет 0.4061 и 0.3989 нм соответственно.

### **Спектры комбинационного рассеяния многослойных гетероструктур**

Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) возбуждались поляризованным излучением аргонового лазера ( $\lambda = 514.5$  нм) и регистрировались однопроходным спектрометром Renishaw, оснащенный фильтром NExT (Near-Excitation Tuneable filter) для анализа низкочастотной области спектров. Возбуждающее излучение фокусировалось на образец с помощью оптического микроскопа Leica, диаметр сфокусированного пучка на образце составлял 2 мкм.

Поляризованные спектры КРС гетероструктуры BNFO/BST/MgO были получены на образцах, точно ориентированных в соответствии с кристаллографическими осями подложки MgO так что  $X$ ||[100],  $Y$ ||[010] и  $Z$ ||[001]. Спектры КРС были получены как в геометрии нормального обратного рассеяния, когда волновые вектора возбуждающего и рассеянного света направлены нормально к поверхности пленки вдоль оси  $Z$ , так и в геометрии обратного рассеяния от торца пленки (side-view backscattering), когда волновые вектора падающего и рассеянного света параллельны оси  $Y$ , а поляризация падающего/рассеянного света параллельна оси  $X$ , либо оси  $Z$ . Важно подчеркнуть, что кристалл MgO не имеет

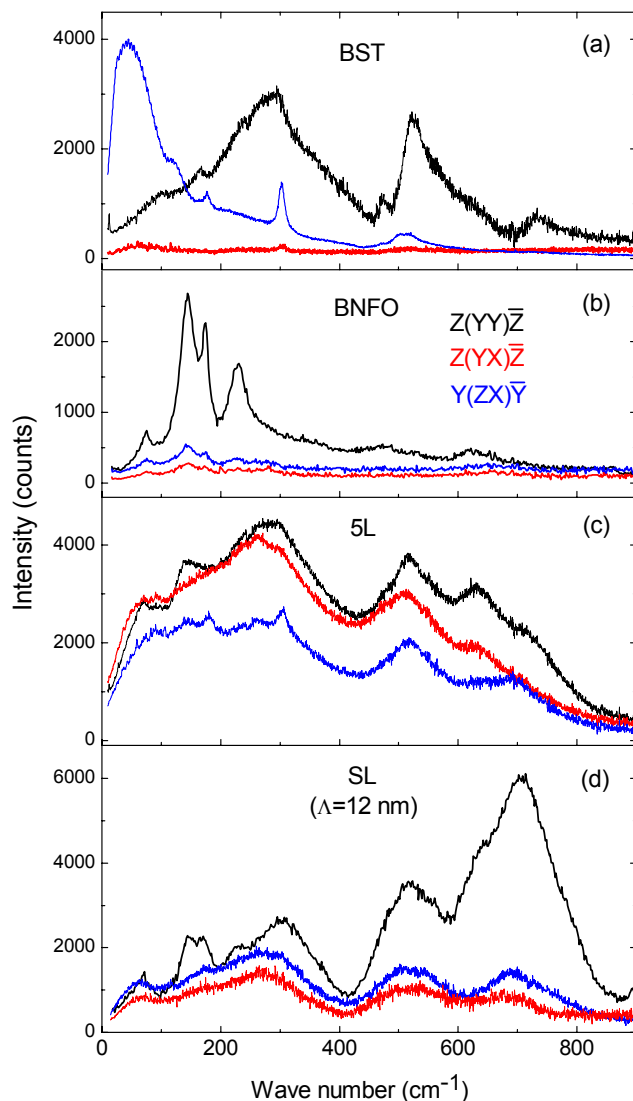


КРС активных линий в частотном интервале ниже  $800 \text{ cm}^{-1}$ , поэтому наблюдаемые спектры относятся к исследуемым пленкам.

Поляризованные спектры КРС пленки BST толщиной 80 нм для трех геометрий рассеяния приведены на рис. 2а. Детальное отнесение всех мод такой пленки обсуждалось ранее [7]. Отметим лишь, что частоты большинства линий в спектрах КРС незначительно отличаются от частот аналогичных линий в спектрах объемных образцов, в то время как E(TO) мягкая мода в спектре  $Y(ZX)\bar{Y}$  наблюдается как недодемпфированная линия с частотой  $45 \text{ cm}^{-1}$  в результате двумерного зажатия со стороны подложки. Отсутствие спектра в геометрии рассеяния  $Z(YX)\bar{Z}$  согласуется с правилами отбора для с-доменной пленки с полярной осью, перпендикулярной подложке.

Поляризованные спектры КРС пленки BNFO толщиной 90 нм, осажденной на подложку MgO, предварительно покрытую тонким буферным слоем BST ( $\sim 5 \text{ nm}$ ) показаны на рис. 2б. Спектры КРС пленки BNFO содержат все характерные для этого материала линии, наблюдавшиеся ранее в монокристаллах и керамике [8–10].

Рис. 2. Спектры КРС в различных геометриях рассеяния:  
 (а) пленка BST толщиной 80 нм;  
 (б) пленка BNFO толщиной 90 нм;  
 (с) многослойная гетероструктура, состоящая из 5 чередующихся слоев BST и BNFO  
 (д) сверхрешетка BNFO/BST с периодом модуляции 12 нм.  
 Цвет линии соответствует определенной геометрии рассеяния, указанной на панели (б).



Как было показано ранее [11], независимо от толщины монокристаллического подслоя BST наблюдалась параллельная ориентация осей пленки BNFO и подложки MgO в плоскости срастания. Следует отметить, что полуширины линий в спектре пленки BNFO/BST/MgO существенно больше, чем в монокристалле BFO, поэтому линии выше  $200\text{ см}^{-1}$  сильно перекрываются.

Разделение спектров на составляющие контуры в модели аддитивных осцилляторов позволило определить частоты линий в спектрах гетероструктуры BNFO/BST/MgO. В спектрах диагональных геометрий рассеяния  $Z(Y\bar{Y})\bar{Z}$  и  $Z(X\bar{X})\bar{Z}$ , которые практически эквивалентны, наблюдаются линии с частотами 73, 144, 174, 228, 270, 350, 476, 525 и  $633\text{ см}^{-1}$ . В спектрах недиагональных геометрий рассеяния  $Y(X\bar{Z})\bar{Y}$  и  $Z(X\bar{Y})\bar{Z}$  наблюдаются линии с частотами 74, 143, 175, 229, 272, и  $658\text{ см}^{-1}$ . Частоты линий и их разделение по поляризациям в спектрах гетероструктуры BNFO/BST/MgO существенно отличаются от экспериментальных результатов, полученных на пленках BFO и BNFO на других подложках. Анализ поляризационных характеристик спектров КРС позволил предположить моноклинную симметрию такой пленки BNFO [11].

Спектры КРС многослойных гетероструктур состоящих из 3, 5 и 7 чередующихся слоев содержат линии, характерные как для BST так и для BNFO и выглядят как их суперпозиция. Тем не менее, имеет место частичная деполяризация и сдвиг некоторых линий. Спектры этих многослойников аналогичны, поэтому подробно остановимся только на одном примере. Поляризованные спектры гетероструктуры, содержащей 5 слоев (5L), приведены на рис. 2с. В спектрах этой гетероструктуры частота  $E(\text{TO})$  мягкой моды повышается так, что она перекрывается с низкочастотной модой слоя BNFO  $\sim 70\text{ см}^{-1}$ . Согласно рентгеноструктурным данным, слои BST в гетероструктуре 5L сжимаются соседними слоями BNFO, что и приводит к повышению частоты мягкой моды. Следует отметить, что  $E(\text{TO})$  мягкая мода в пленке BST наблюдается исключительно в спектре  $Y(X\bar{Z})\bar{Y}$ , в образце 5L она видна геометриях  $Z(X\bar{Y})\bar{Z}$ ,  $Z(X\bar{Y})\bar{Z}$  и  $Y(Z\bar{X})\bar{Y}$ . Появление мягкой моды в диагональных и недиагональных геометриях, а также её активация в  $Z(Y\bar{X})\bar{Z}$  возможно только в случае понижения симметрии в слое BST. Отметим также, что в спектрах гетероструктуры 5L все линии широкие, что может быть обусловлено небольшой длиной когерентности слоев, либо наличием неоднородных механических напряжений в чередующихся слоях.

Типичные спектры КРС BST/BNFO сверхрешетки (СР), состоящей из 20-ти бислоев каждый из которых имеет толщину 12 нм (т. е. период модуляции  $\Lambda = 12\text{ нм}$ ) приведены на рис. 2d. Отметим, что интенсивность мягкой моды во всех геометриях рассеяния (как диагональной, так и недиагональных) примерно одинакова. Спектр в геометрии рассеяния  $Z(Y\bar{Y})\bar{Z}$  значительно отличается от спектров  $Z(Y\bar{X})\bar{Z}$  и  $Y(Z\bar{X})\bar{Y}$ , т. к. в нем наблюдается доминирующая полоса  $705\text{ см}^{-1}$ . В твердых растворах BST в этом частотном интервале ( $720\text{--}725\text{ см}^{-1}$ ) наблюдается  $A_1(\text{LO})$ , однако её частота никогда не смещается в исследованных нами ранее [7] сверхрешетках BT/ST и BT/BST. Поэтому мы относим данную особенность к спектрам КРС слоев BNFO, хотя в спектрах монокристаллов такой линии нет. Отметим, что высокочастотная мода  $685\text{--}$

691  $\text{см}^{-1}$  наблюдается в спектрах псевдотетрагональных пленок ВFO на подложках  $\text{LaAlO}_3$  [12]. В перовскитах  $\text{ABO}_3$  в этом частотном интервале обычно наблюдаются симметричные валентные колебания  $\text{VO}_6$  октаэдров. Ни в ВFO, ни в BST объемных образцах интенсивной моды, соответствующей валентным колебаниям не наблюдается. В ромбоэдрической  $R3c$  фазе ВFO октаэдры  $\text{FeO}_6$  развернуты одинаково вокруг трех осей и наблюдаются только деформационные и ротационные моды. Согласно теоретико-групповому анализу нормальных колебаний, валентных мод октаэдра  $\text{FeO}_6$  в ромбоэдрической фазе нет. Скорее всего, в тонких слоях BNFO, растянутых окружающими их слоями BST, в CP реализуется другая схема разворотов октаэдров.

Мы полагаем, что искажения слоев BNFO в CP приводят к появлению разных Fe–O длин связей, что и приводит к значительному изменению поляризуемости и возрастанию интенсивности валентных колебаний. Высокочастотная полоса в CP на рис. 2d состоит из трех компонент: наиболее интенсивная линия имеет частоту 705  $\text{см}^{-1}$ , выше и ниже по частоте лежат линии с частотами 631  $\text{см}^{-1}$  и 740  $\text{см}^{-1}$ . Последняя, по-видимому, и относится к  $A_1(\text{LO})$  моде BST. Две компоненты 631  $\text{см}^{-1}$  и 705  $\text{см}^{-1}$  могут появляться образования двух разных по длине Fe–O связей в слоях BNFO CP.

Выполненные ранее рентгенографические исследования двухслойной гетероструктуры BST/BNFO на (001)MgO [11], показали, что элементарная ячейка BNFO удваивается вдоль всех трех направлений и является орторомбической (хотя не исключено и слабое моноклинное искажение). В спектрах КРС такой гетероструктуры значительных изменений по сравнению с объемным аналогом не наблюдалось. Очевидно дополнительные искажения кристаллической решетки BNFO, возникающие в CP с периодом модуляции менее 30 нм, приводят к активации симметричного валентного колебания в спектрах КРС.

Следует отметить, что искажение октаэдра  $\text{FeO}_6$ , при котором квадрат, образованный кислородами, лежащими в плоскости, превращается в ромб, приводит к активации симметричного валентного колебания в  $\text{CaMnO}_3$  [13]. Аналогичная мода с частотой 707  $\text{см}^{-1}$  наблюдалась в орторомбическом  $\text{CaFeO}_3$  принадлежащем к группе симметрии  $Pnma$ . В [14] наблюдались два типа спектров КРС в орторомбических соединениях семейства  $\text{RMnO}_3$ . В кристаллах с кооперативным ян–теллеровским искажением доминирует линия соответствующая валентному колебанию, а в кристаллах без такого искажения её нет. Поскольку в BNFO ионы железа трехвалентны, то ян–теллеровского искажения нет. Тем не менее, наличие интенсивной линии 704  $\text{см}^{-1}$  предполагает наличие такого искажения в CP BNFO/BST/MgO. Возможно, в гетероструктуре наряду с ионами  $\text{Fe}^{3+}$  присутствует некоторое количество  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{4+}$ , что вполне возможно при наличии кислородных вакансий.

Мы полагаем, что в CP BNFO/BST/MgO имеют место сильные искажения слоев BNFO, приводящие к развороту октаэдров  $\text{FeO}_6$  и формированию орторомбической ячейки. Искажения октаэдров в тонких эпитаксиальных слоях, по-видимому, и являются причиной появления магнитных свойств в CP BNFO/BST/MgO, наблюдавшихся недавно экспериментально [4].

## Литература

1. Wang K. F, Liu J-M and Ren Z. F. *Adv. Phys.* 58, 321 (2009).
2. Wang J et al *Science.* 299, 1719 (2003).
3. Toupet H., Shvartsman V. V., Le Marrec F., Borisov P., Kleemann W., and Karkut M. *Integrated Ferroelectrics.* 100, 165 (2008).
4. Ivanov M. S., Sherstyuk N. E., Mishina E. D., Sigov A. S., Mukhortov V. M., and Moshnyaga V. T. *Ferroelectrics* 433, 158 (2012).
5. Le Marrec F., Farhi R., El Marssi M., Dellis J. L., Karkut M. G., and Ariosa D. *Phys. Rev. B.* 61, R6447 (2000).
6. Guerville F. D., Marssi M. E., Raevski I. P., Karkut M. G., Yuzyuk Yu. I. *Phys. Rev. B.* 74, 064107 (2006).
7. Юзюк Ю. И. *Физика твердого тела.* 54, 963 (2012).
8. Fukumura H., Matsui S., Harima H., Takahashi T., Itoh T., Kisoda K., Tamada M., Noguchi Y., and Miyayama M. *J. Phys.: Condens. Matter* 19, 365224 (2007).
9. Palai R., Schmid H., Scott J. F., and Katiyar R. S. *Phys. Rev. B.* 81, 064110 (2010).
10. Hlinka J., Pokorny J., Karimi S., and Reaney I. M. *Phys. Rev. B.* 83, 020101(R) (2011).
11. Головки Ю. И., Мухортов В. М., Бунина О. А., Захарченко И. Н., Анохин А. С., Широков В.Б., Юзюк Ю. И. *Физика твердого тела.* 52, 1336 (2010).
12. Iliev M. N., Abrashev M. V., Mazumdar D., Shelke V., and Gupta A. *Phys. Rev. B.* 82, 014107 (2010).
13. Abrashev M. V., Bäckström J., Börjesson L., Popov V. N., Chakalov R. A., Kolev N., Meng R.-L., and Iliev M. N. *Phys. Rev. B* 65, 184301 (2002).
14. Martín-Carrón L., De Andrés A., Martínez-Lope M. J., Casais M. T., and Alonso J. A. *Phys. Rev. B* 66, 174303 (2002).

## ПАРАФОТОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА

Горелик В. С.

Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН, Москва, 119991, Россия

*E-mail: gorelik@sci.lebedev.ru*

Возможность существования парафотонов – низкоэнергетических скалярных частиц в вакууме (голдстоуновских бозонов) – была высказана в работе Л. Б. Окуня [1] на основании анализа астрофизических данных и закономерностей элементарных частиц высоких энергий. В дальнейшем было предсказано также существование псевдоскалярных низкоэнергетических бозонов – аксионов [2]. Парафотоны и аксионы являются кандидатами на роль элементарных частиц тёмной материи, свойства которой активно анализируются в последние годы. Согласно теории [3,4] масса покоя парафотонов и аксионов находится в диапазоне  $10^{-6}$ – $10^{-3}$  эВ, что соответствует далёкой инфракрасной области спектра ( $0,01$ – $10$  см<sup>-1</sup>). К настоящему времени выдвинута гипотеза о том, что на раннем этапе существования Вселенной в вакууме произошёл фазовый переход с образованием сверхструктуры с периодом порядка  $10^{-15}$  см (характерная длина проявления слабых взаимодействий). В результате такого фазового перехода в вакууме сформировались кластеры конечных размеров, совершающие осцилляции трансляционного, дыхательного и либрационного типов. Соответственно в вакууме должны присутствовать аналоги акустических и оптических мод кристаллических структур, т. е. квазичастицы с бозе–статистикой – бозоны.

В данной работе анализируются свойства поперечных и продольных волн, связанных с осцилляциями вакуумных кластеров. Такие моды являются аналогами известных в спектроскопии комбинационного рассеяния мягких мод, индуцирующих структурные фазовые переходы в сегнетоэлектриках, сегнетоэластиках и мультиферроиках. Исследуются процессы фотон-бозонной конверсии и закономерности неупругого рассеяния света на поперечных и продольных поляритонах, парафотонах и аксионах в материальных средах с использованием в качестве источников возбуждающего излучения современных лазеров.

### **Бозе-возбуждения в материальных средах**

Известными бозе-возбуждениями в кристаллах являются акустические и оптические фононы, спектр которых определяется характером упругих взаимодействий между частицами, формирующими кристаллическую решётку. Полярные колебания кристаллических решёток приводят к формированию гибридных электромагнитно–механических волн. Соответствующие бозе-возбуждения называются решёточными поляритонами [5, 6].

Закон дисперсии поляритонов в диэлектрических кристаллах следует из анализа уравнения Максвелла:

$$\begin{aligned} \operatorname{rot}\mathbf{E} &= -\frac{\partial\mathbf{B}}{\partial t}; & \operatorname{rot}\mathbf{H} &= \frac{\partial\mathbf{D}}{\partial t}; \\ \operatorname{div}\mathbf{B} &= 0; & \operatorname{div}\mathbf{D} &= 0. \end{aligned} \quad (1)$$

Решение (1) ищется в виде плоских поперечных и продольных электромагнитных волн:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \exp i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t). \quad (2)$$

В случае кубических немагнитных двухатомных кристаллов для поперечных поляритонов имеет место:

$$\begin{aligned} \varepsilon_0 \varepsilon(\omega) i(\mathbf{k}\mathbf{E}) = 0; \quad \varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\perp}(\omega) = \varepsilon_{\infty} \frac{\omega_l^2 - \omega^2}{\omega_0^2 - \omega^2}; \quad \varepsilon_{\perp} \neq 0, \quad \mathbf{E} \perp \mathbf{k}; \\ \omega^2 = \frac{c_0^2 k^2 (\omega_0^2 - \omega^2)}{\varepsilon_{\infty} (\omega_l^2 - \omega^2)}; \quad \omega_{\pm}^2 = \frac{\omega_l^2 + c^2 k^2}{2} \left[ 1 \pm \sqrt{1 - \frac{4\omega_0^2 c^2 k^2}{(\omega_l^2 + c^2 k^2)^2}} \right]; \quad c^2 = \frac{c_0^2}{\varepsilon_{\infty}}. \end{aligned} \quad (3)$$

Для продольных электромагнитных волн из соотношения

$$\operatorname{div}\mathbf{D} = \operatorname{div}\varepsilon_0 \varepsilon_{\perp}(\omega) \mathbf{E} = \varepsilon_0 \varepsilon_{\perp}(\omega) \mathbf{k}\mathbf{E} = \varepsilon_0 \varepsilon_{\infty} \frac{\omega_l^2 - \omega^2}{\omega_0^2 - \omega^2} \mathbf{k}\mathbf{E} = 0. \quad (4)$$

следует, что закон дисперсии и диэлектрическая проницаемость в этом случае имеют вид:

$$\omega = \omega_l = \text{Const}; \quad \varepsilon_{\perp}(\omega_l) = 0; \quad \varepsilon_{\parallel}(\omega_l) = \frac{1}{\varepsilon_{\perp}(\omega_l)} = \infty. \quad (5)$$

Спектр поляритонных волн экспериментально может быть исследован методом спонтанного комбинационного рассеяния (КР). Выбором геометрии рассеяния и поляризационных установок могут быть выявлены поперечные (ТО) и продольные (ЛО) полярные моды. Рис. 1 [5] иллюстрирует вид спектров комбинационного рассеяния на ТО- и ЛО-полярных фононах при определённых поляризационных геометриях в монокристалле фосфида галлия с плоскостями (100), (010) и (001). Малоугловое спонтанное КР для образца фосфида галлия с плоскостью (111), перпендикулярной направлению распространения луча возбуждающего излучения, позволяет вычислить частоты поляритонов нижней ветви и построить участок дисперсионной кривой поляритонов в этом кристалле. Таким образом, методом КР в нецентросимметричных кристаллах может быть реализована конверсия фотонов в поперечные и продольные решёточные возбуждения материальных сред. В случае спонтанного КР коэффициент преобразования при такой конверсии очень мал (составляет  $\sim 10^{-6}$ ).

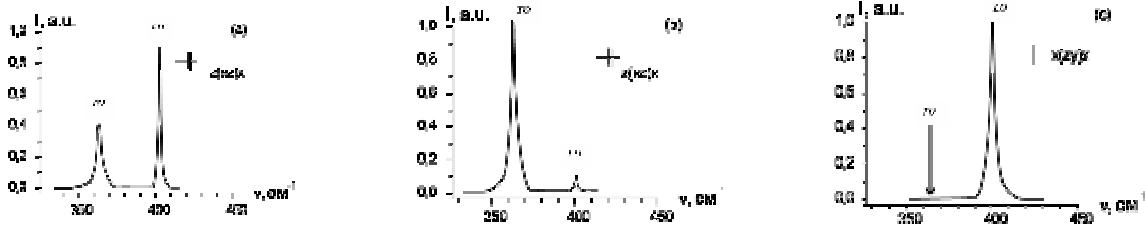


Рис. 1. Спектр комбинационного рассеяния на поперечных и продольных полярных модах в кристалле фосфида галлия.

В экситонной области спектра в диэлектрических и полупроводниковых кристаллах формируются так называемые светоэкситоны или поперечные и продольные экситонные поляритоны (TE, LE). В простейшей модели учёт как решёточных, так и экситонных поляритонов приводит к закону дисперсии для поперечных волн, в виде:

$$\omega^2 = \frac{c_0^2 k^2}{\varepsilon_{\perp}(\omega)} = \frac{c_0^2 k^2 (\omega_{01}^2 - \omega^2)(\omega_{02}^2 - \omega^2)}{(\omega_{l1}^2 - \omega^2)(\omega_{l2}^2 - \omega^2)}. \quad (6)$$

Схематически закон дисперсии решёточных и экситонных поляритонов иллюстрируется рис. 2. С учётом эффекта пространственной дисперсии параметры в (2) зависят от волнового вектора, т. е. имеют вид функций:

$$\omega_{01} = \omega_{01}(k), \omega_{02} = \omega_{02}(k), \omega_{l1} = \omega_{l1}(k), \omega_{l2} = \omega_{l2}(k), \quad (7)$$

Отметим, что на поляритонных кривых (см. рис. 2) присутствуют особые точки, соответствующие так называемым унитарным поляритонам, для которых имеет место  $\omega = c_0 k$ , т. е. соответствующий показатель преломления  $n = 1$ .

Наряду с полярными (векторными) бозонами в материальных средах присутствуют скалярные бозоны, соответствующие полносимметричным («дыхательным») модам. Согласно правилам отбора КР на скалярных бозонах разрешено для многих молекулярных структур как в нецентросимметричных, так и в центросимметричных средах. Скалярные бозоны соответствуют как полносимметричным осцилляциям атомов (ионов) в молекулах и кристаллах, так и колебательным движениям среды микрочастиц, из которых построена материальная среда. Присутствие таких мод обнаруживается в спектрах неупругого

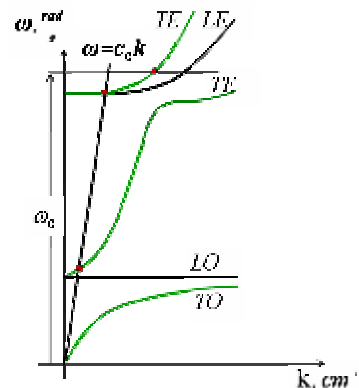


Рис. 2. Схематический вид поляритонных кривых в решёточной и экситонной областях спектра.

рассеяния света в виде дополнительных сателлитов, обусловленных микрочастичным (в частности, глобулярным) рассеянием света.

В настоящее время большой интерес для исследований представляют фотонные кристаллы [7, 8], характеризующиеся наличием сверхструктуры с периодом, сравнимым с длиной волны электромагнитного излучения видимого диапазона. В частности, глобулярные фотонные кристаллы могут быть сформированы при плотной упаковке диэлектрических шариков (глобул) одинакового размера в диапазоне 200–800 нм (см. рис. 3) В спектре элементарных возбуждений фотонного кристалла возникают дополнительные частоты, соответствующие дыхательным осцилляциям глобул, из которых построен фотонный кристалл. В спектре КР такие осцилляции приводят к появлению так называемого бозонного пика. Анализ спектров КР, обусловленных осцилляциями глобул (спектра бозонного рассеяния света), позволяет установить частоты таких колебаний, их затухание и распределение глобул по размерам.

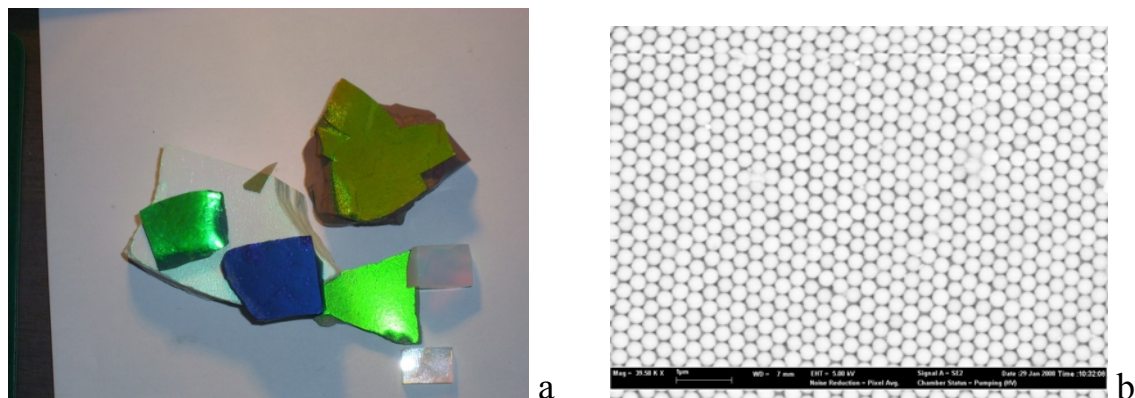


Рис. 3. Общий вид глобулярных фотонных кристаллов, созданных на базе искусственных опалов (а) и фотография поверхности (111) глобулярного фотонного кристалла, полученная с помощью электронного микроскопа (б).

На рис. 4 приведены дисперсионные кривые (1–3) электромагнитных волн, рассчитанные для глобулярного фотонного кристалла с диаметром глобул 250 нм. Как видно из этого рисунка закон дисперсии электромагнитных волн в фотонном кристалле существенно отличается от вакуумного.

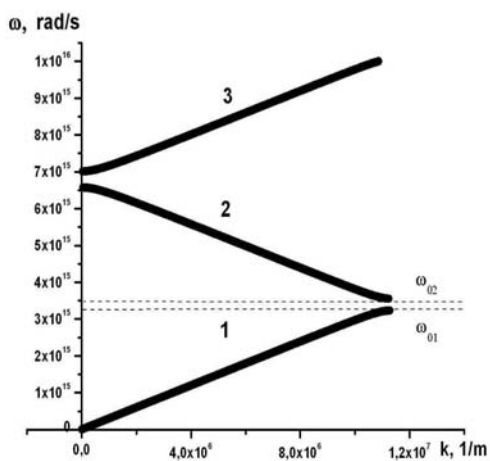


Рис. 4. Дисперсионные кривые электромагнитных волн в глобулярном фотонном кристалле;  $\omega_{01}$ ,  $\omega_{02}$  – края стоп-зоны этого кристалла.



Дисперсионным кривым 1–3 соответствуют фотонно-подобные бозоны. При этом в области малых волновых векторов и вблизи границы зоны Бриллюэна закон дисперсии таких бозонов третьей и второй дисперсионных ветвей аппроксимируется квазирелятивистскими зависимостями:

$$\omega_3^2 = \omega_0^2 + S^2 k^2; \omega_2^2 = \omega_0^2 - S^2 k^2; \omega_2^2 = \omega_{2b}^2 + c^2 \chi^2; \chi = \frac{\pi}{a} - k. \quad (8)$$

При этом ветвь 2 характеризуется отрицательным показателем преломления, так как направления групповой и фазовой скоростей в этом случае оказываются взаимно противоположными. Таким образом, фотоны в фотонных кристаллах имеют отличную от нуля эффективную массу покоя, положительную или отрицательную. Для унитарных фотонов, соответствующих второй дисперсионной ветви (см. рис. 4) показатель преломления оказывается отрицательным:  $n = -1$ .

Ранее в работах автора [9–11], было установлено, что при наличии фотон-фотонного ангармонизма, проявляющегося в нелинейно-оптических средах, возможно образование связанных пар фотонов – чётных парафотонов материальной среды. В результате сложения спина двух фотонов спин парафотона чётного типа может быть равен или нулю, что соответствует скалярным бозонам, или двум, что соответствует тензорным бозонам. Вероятность образования чётных парафотонов в материальной среде существенно возрастает при выполнении условий резонанса Ферми. В этом случае в области удвоенной частоты возбуждающего излучения должны существовать экситоны чётного типа.

### Бозе-возбуждения в физическом вакууме

В работах [12–15] физический вакуум на ранней стадии существования Вселенной моделируется квазикристаллической структурой, построенной из плотно упакованных микрочастиц (максимонов) с массой  $m_0 \sim 10^{-5}$  г и размером  $a_0 \sim 10^{-33}$  см, притягивающихся друг к другу по закону гравитации. Одномерная модель такого рода структуры имеет вид кристаллической цепочки, совершающей поперечные и продольные осцилляции в трёхмерном пространстве (см. рис. 5). Уравнения движения для поперечных ( $t$ ) и продольных ( $l$ ) акустических волн такой цепочки с учётом ближайших соседей имеют вид:

$$\begin{aligned} m\ddot{u}_t(p) &= -\gamma_t [2u_t(p) - u_t(p-1) - u_t(p+1)], \\ m\ddot{u}_l(p) &= 0; \quad p = 0, 1, 2, \dots \end{aligned} \quad (9)$$

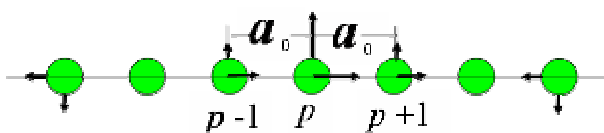


Рис. 5. Модель одномерной гравитационной кристаллической цепочки, неустойчивой относительно продольных акустических волн.

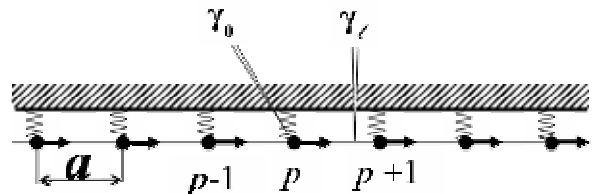


Рис. 6. Сверхструктура в виде глобулярной гравитационной кристаллической цепочки.

Для решений этих уравнений в виде плоских монохроматических волн

$$\begin{aligned} u_i(p) &= u_{i0}(p)\exp(ikpa_0 - \omega t), \\ u_l(p) &= u_{l0}(p)\exp(ikpa_0 - \omega t), \\ p &= 0, 1, 2, \dots \end{aligned} \quad (10)$$

получаем законы дисперсии соответствующих волн:

$$\begin{aligned} \omega_l^2 &= 4 \frac{\gamma_l}{m} \sin^2 \frac{ka_0}{2} = 4 \frac{c_0^2}{a_0^2} \sin^2 \frac{ka_0}{2}; \quad c_0^2 = \frac{\gamma_l}{m} a_0^2; \\ \omega_l &= 0; \quad (\gamma_l = 0). \end{aligned} \quad (11)$$

При малых волновых векторах  $k$  для поперечных акустических волн физического вакуума закон дисперсии аппроксимируется известной в теории относительности дисперсионной зависимостью для поперечных электромагнитных волн в вакууме:  $\omega_l = c_0 k$ , где  $c_0 = c_l$  – скорость поперечных электромагнитных волн (скорость света) в вакууме. Относительно продольных акустических волн исходная фаза физического вакуума (прафаза) оказалась неустойчивой ( $\omega_l = 0$ ). В результате при охлаждении Вселенной произошёл структурный фазовый переход с образованием сверхструктуры с периодом  $a \gg a_0$  (см. рис. 5, 6). Закон дисперсии для поперечных волн высокотемпературной фазы физического вакуума (прафазы) приведен на рис. 7.

Уравнения движения для трансляционных продольных осцилляций кластеров в новой (низкотемпературной) фазе принимают вид:

$$\begin{aligned} M\ddot{u}_l(p) &= -\gamma_0 u_l(p) - \gamma_l [2u_l(p) - u_l(p-1) - u_l(p+1)] \\ p &= 0, 1, 2, \dots; \quad \gamma_l < 0, \quad \gamma_0 > 0; \end{aligned} \quad (12)$$

Решение этих уравнений в виде плоских монохроматических волн приводит к закону дисперсии для продольных оптических электромагнитных волн:

$$\omega_l^2 = \omega_0^2 - 4 \frac{c^2}{a^2} \sin^2 \frac{ka}{2}; \quad \omega_0^2 = \frac{\gamma_0}{M}; \quad \frac{c^2}{a^2} = -\frac{\gamma_l}{M}. \quad (13)$$

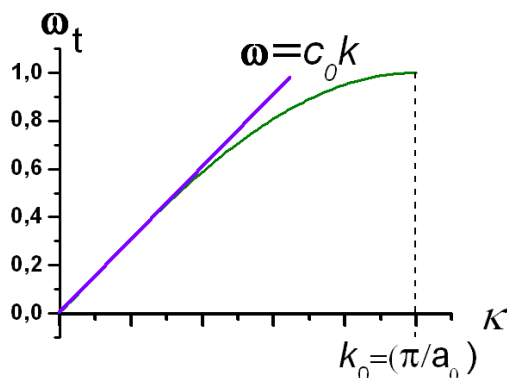


Рис. 7. Закон дисперсии для поперечных акустических волн в исходной фазе вакуума (прафазе).

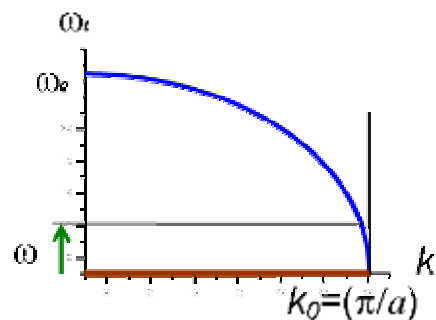


Рис. 8. Закон дисперсии для продольных акустических и оптических волн вакуума после сверхструктурного фазового перехода.

Соответственно в области малых волновых векторов (приближение континуума) этот закон дисперсии принимает вид, показанный на рис. 8:

$$\omega_l^2 = \omega_0^2 - c^2 k^2. \quad (14)$$

Групповая скорость волн, соответствующих закону дисперсии (14), может быть представлена следующим образом:

$$\frac{d\omega}{dk} = -\frac{c^2 k}{\omega} = -\frac{c^2 k}{\sqrt{\omega_0^2 - c^2 k^2}}. \quad (15)$$

Как видно из соотношения (15), направления фазовой и групповой скоростей в этом случае взаимно противоположны. Эффективная масса  $m$  и масса покоя  $m_0$  продольных фотонов в соответствии с выражениями (14) и (15) является отрицательной:

$$m = \hbar \left( \frac{d^2 \omega}{dk^2} \right)^{-1} = -\frac{\hbar(\omega_0^2 - c^2 k^2)^{3/2}}{c^2 \omega^2}; \quad m_0 = m(0) = -\frac{\hbar \omega_0}{c^2}. \quad (16)$$

Наряду с трансляционными степенями свободы, кластеры низкотемпературной фазы имеют дыхательные и либрационные степени свободы. Это приводит к двум дополнительным дисперсионным ветвям, соответствующим парафотонам и аксионам. Законы дисперсии для парафотонов и аксионов соответственно имеют релятивистский вид:

$$\begin{aligned} \omega^2 &= \omega_{par}^2 + c_0^2 k^2; \\ \omega^2 &= \omega_{ax}^2 + c_0^2 k^2. \end{aligned} \quad (17)$$

### Фотон–бозонная конверсия.

#### Генерация парафотонов, аксионов и продольных фотонов в лаборатории

Квантовое описание процессов фотон-бозонной конверсии в материальных средах и в физическом вакууме осуществляется на основе введения в гамильтониан ангармонических добавок:

$$\begin{cases} H = H_{01} + H_{02} + V; \\ V = f_1 [a(a')^\dagger b^\dagger + ab(a')^\dagger] + f_2 [a(a')^\dagger b^\dagger + ba^\dagger (a')^\dagger]. \end{cases} \quad (18)$$

Здесь  $H_{01}$  и  $H_{02}$  – гамильтонианы фотонного и бозонного полей в гармоническом приближении;  $V$  – оператор возмущения;  $a, a', b, b^\dagger, (a')^\dagger, (a')^\dagger, b^\dagger$  – соответствующие операторы уничтожения и рождения фотонного и бозонного полей. Вероятность протекания соответствующих процессов фотон-бозонной конверсии задаётся выражениями:

$$\begin{cases} W_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} f_1^2 [n_0 (n' + 1)(m_b + 1) + n_0 m_b (n' + 1)], \\ W_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} f_2^2 n_0^2 [(m_b + 1) + m_b (n_0 + 1)(n_0 + 1)]. \end{cases} \quad (19)$$

Здесь  $n_0$ ,  $n'$ ,  $m_b$  – числа заполнения для соответствующих полей. Законы сохранения энергии и квазиимпульса для различных элементарных процессов фотон-бозонной конверсии имеют вид:

$$\begin{cases} \hbar\omega_0 = \hbar\omega' + \hbar\omega; & \hbar\omega_0 + \hbar\omega = \hbar\omega'; & \hbar\omega_0 = \hbar\omega'(para) + \hbar\omega(\gamma); & \hbar\omega_0 + \hbar\omega = \hbar\omega'(para); \\ \hbar\mathbf{k}_0 = \hbar\mathbf{k}' + \hbar\mathbf{k}. & \hbar\mathbf{k}_0 + \hbar\mathbf{k} = \hbar\mathbf{k}'. & \hbar\mathbf{k}_0(\gamma) = \hbar\mathbf{k}'(para) + \hbar\mathbf{k}(\gamma). & \hbar\mathbf{k}_0(\gamma) + \hbar\mathbf{k}(\gamma) = \hbar\mathbf{k}'(para). \end{cases} \quad (20)$$

$$\begin{cases} \hbar\omega_0 = \hbar\omega'(axi) + \hbar\omega; & \hbar\omega_0 + \hbar\omega = \hbar\omega'(axi); & \hbar\omega'(axi) = \hbar\omega_0; & \hbar\omega_0 = \hbar\omega'(axi); \\ \hbar\mathbf{k}_0(\gamma) = \hbar\mathbf{k}'(axi) + \hbar\mathbf{k}(m). & \hbar\mathbf{k}_0(\gamma) + \hbar\mathbf{k}(m) = \hbar\mathbf{k}'(axi). & \hbar\mathbf{k}'(axi) = \hbar\mathbf{k}_0. & \hbar\mathbf{k}_0(\gamma) = \hbar\mathbf{k}'(axi). \end{cases} \quad (21)$$

$$\begin{cases} \hbar\omega_0 + \hbar\omega_0 = \hbar\omega'(para); & \hbar\omega'(para) = \hbar\omega_0 + \hbar\omega_0; \\ \hbar\mathbf{k}_0(\gamma) + \hbar\mathbf{k}_0(\gamma) = \hbar\mathbf{k}'(para). & \hbar\mathbf{k}'(para) = \hbar\mathbf{k}_0(\gamma) + \hbar\mathbf{k}_0(\gamma). \end{cases} \quad (22)$$

При малой интенсивности возбуждающего излучения ( $n_0 \ll 1$ ) реализуются процессы спонтанной фотон-бозонной конверсии. При больших интенсивностях накачки ( $n_0 \gg 1$ ) могут происходить вынужденные (индуцированные процессы).

В частности, при достаточно большой интенсивности возбуждающего излучения в материальных средах наблюдается вынужденное комбинационное рассеяние ВКР, при котором происходит конверсия фотонов возбуждающего излучения в скалярные бозоны материальной среды с высоким коэффициентом преобразования ( $\sim 0,1$ ). Схемы экспериментальных установок, применявшихся для исследований ВКР в работах [11, 16, 17], иллюстрируются рис. 9а, б.

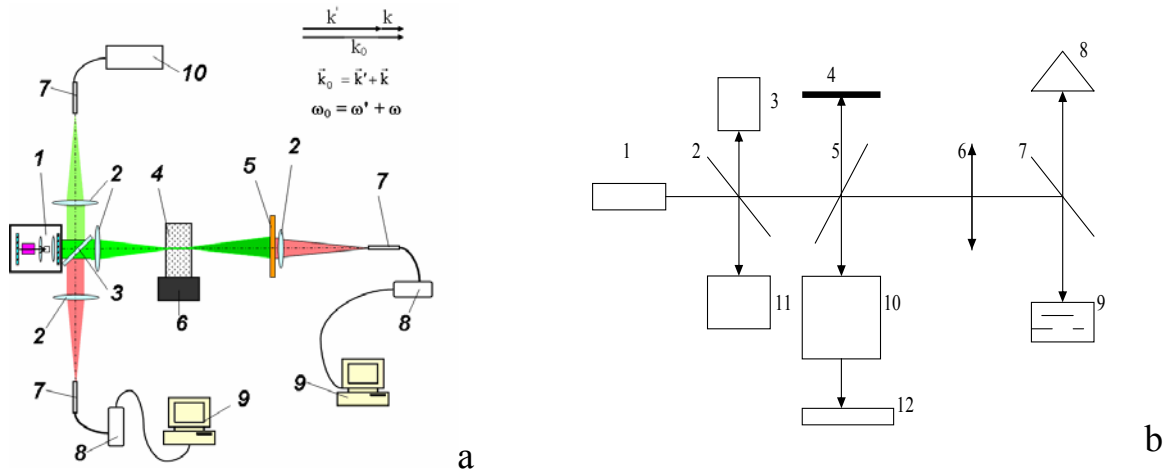


Рис. 9. Схемы установок для исследований ВКР света в конденсированных средах; а – ВКР на молекулярных модах (1 – лазер; 2 – линзы; 3 – полупрозрачная пластина; 4 – исследуемый образец; 5 – светофильтр; 6 – держатель; 7 – зонд световода; 8 – миниспектрометр; 9 – компьютер; 10 – измеритель мощности), б – схема для наблюдения вынужденного глобулярного рассеяния в фотонных кристаллах (1 – лазер; 2, 5 – полупрозрачные пластины; 6 – линза; 3, 8, 11 – измерители мощности; 9 – исследуемый образец; 10 – интерферометр; 11 – детектор).

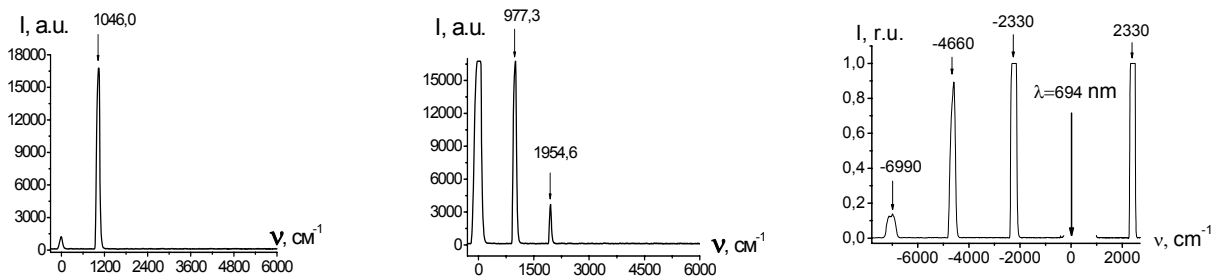


Рис.10. Спектры вынужденного комбинационного рассеяния света на полносимметричных модах в монокристалле кальцита (а), поликристалле РОРОР(б) и жидком азоте N<sub>2</sub> (с). В последнем случае осуществляется многочастичный процесс конверсии и проявляются как стоксовы, так и антистоксовы процессы.

Спектры ВКР в монокристаллах кальцита, в порошке органического соединения РОРОР и в жидком азоте (молекулы N<sub>2</sub>) при импульсном лазерном возбуждении приведены на рис. 10а–10с соответственно. На рис. 11 приведены интерферограммы спектров вынужденного бозонного рассеяния света на осцилляциях кварцевых глобул фотонного кристалла (b) и, для сравнения, спектр генерации лазера на рубине (а) с шириной линии излучения  $\sim 0,01 \text{ см}^{-1}$ , полученные с использованием экспериментальной схемы, представленной на рис. 11b. Как видно из сравнения этих спектров (см. рис. 11а, b), в спектре вынужденного бозонного рассеяния света обнаруживается дополнительная система колец, соответствующая стоксову сдвигу  $\Delta\nu \approx 0,3 \text{ см}^{-1}$ .

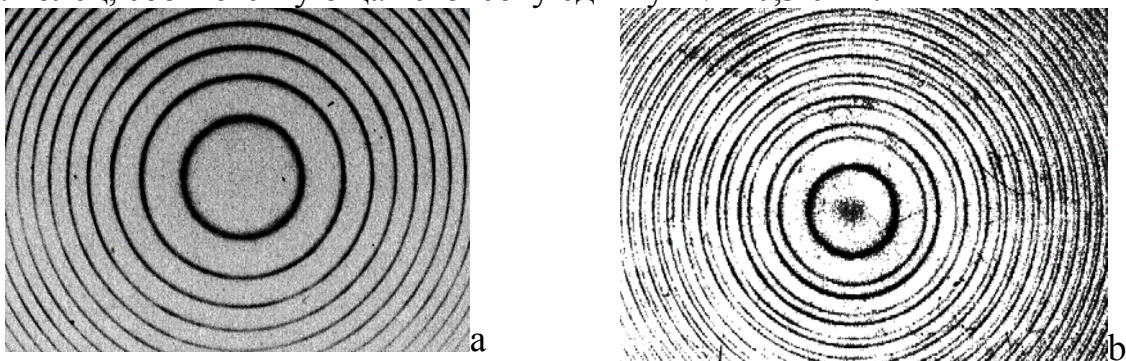


Рис. 11. Интерферограммы спектра лазера на рубине (а) и вынужденного глобулярного рассеяния света в искусственном опале с диаметром глобул 250 нм (b).

Отметим, что в результате процессов ВКР на полносимметричных модах (скалярных бозонах) возможен дальнейший распад скалярного механического бозона два «запутанных» (entangled) фотона (динамический эффект Казимира). Такой процесс разрешён как в центросимметричных, так и в нецентросимметричных средах и удовлетворяет законам сохранения (22).

Рис. 12 иллюстрирует спектры ВКР на поперечных и продольных модах сегнетоэлектрического кристалла ниобата лития, помещённого в резонатор лазера на рубине, генерирующего гигантские импульсы большой пиковой интенсивности ( $\sim 100 \text{ МВт/см}^2$ ). В одном случае полярная ось кристалла была направлена перпендикулярно направлению распространения лазерного импульса (см. рис. 12, нижний спектр), а в другом – вдоль направления лазерного луча (см. рис. 12, верхний спектр).

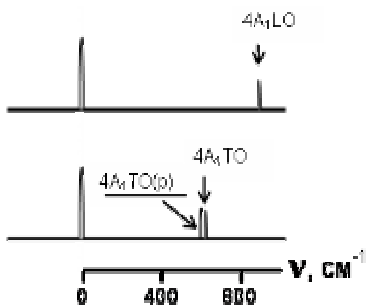


Рис. 12. Вид спектра ВКР в ниобате лития на продольных (вверху) и поперечных (внизу) поляритонах при двух геометриях рассеяния.

Как видно из этого рисунка, интенсивность ВКР оказывается сравнимой с интенсивностью накачки. В случае «продольного» ВКР (верхний спектр) частотный сдвиг соответствует проявлению продольного (LO) фона, а в случае «поперечного» ВКР (нижний спектр) наблюдается два спутника, один из которых соответствует ТО-фону (рассеяние назад), а другой поперечно-поляритону (рассеяние вперёд).

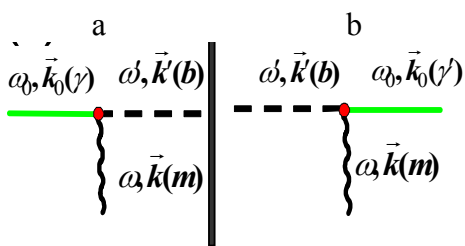
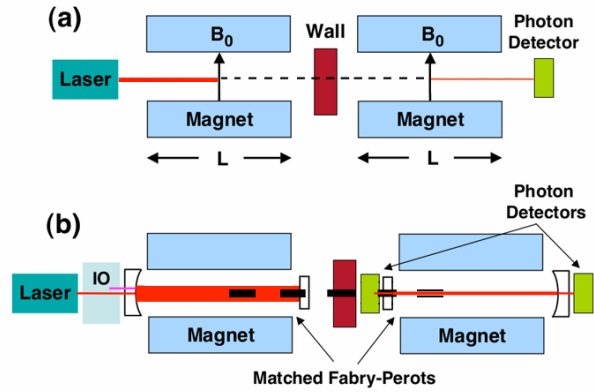


Рис. 13. Диаграмма процесса «Проникновение света сквозь стенку» из области (a) в область (b) в магнитном поле. Пунктир соответствует аксионам, волнистая линия – магнитному полю.

Рис. 13 иллюстрирует диаграмму процесса фотон-аксионной конверсии в магнитном поле из области (a) в область (b). Пунктир соответствует аксионам, волнистая линия – магнитному полю. Такой процесс (эффект Примакова) классифицируется как «Проникновение света сквозь стенку». На рис. 14 приведена принципиальная схема для реализации процесса фотон-аксионной конверсии в вакууме в сильном магнитном поле, законы сохранения для которого соответствуют уравнению (21). Экспериментальные исследования возможности наблюдения такого эффекта в вакууме в последнее время проводились несколькими научными коллективами [18–27]. Правила отбора разрешают прямой процесс конверсии фотона в аксион в постоянном магнитном в вакууме, но вероятность спонтанного процесса такого вида невелика. Детали экспериментальных установок, использованных в работах [18–27], иллюстрируются рис. 14а, б). Следует отметить, что использование мощных лазеров непрерывного действия, сильного магнитного поля (10 Тл), достаточно большой длины резонаторов в виде интерферометров (см. рис. 14б) не обеспечило надёжный уровень сигнала на детекторах, используемых в работах [18–27]. К настоящему времени не было получено также экспериментального подтверждения эффекта «Проникновение света сквозь стенку» за счёт процессов фотон-парафотонной конверсии в вакууме, разрешённой правилами отбора даже при отсутствии магнитного поля.



Рис. 14. Принципиальные схемы для осуществления фотон-аксионной конверсии в магнитном поле;  
 а – без дополнительного резонатора,  
 б – с интерферометром Фабри-Перо.



В связи с этим в наших работах предлагается осуществлять процессы фотон-аксионной и фотон-парафотонной конверсии не в вакууме, а в материальной среде. Для обеспечения соответствующих условий синхронизма (законов сохранения энергии и квазиимпульса) для таких процессов конверсии в материальной среде в качестве возбуждающего излучения предлагается использовать унитарные поляритоны, для которых имеет место:  $n^2 = 1$ . Как отмечалось выше, унитарные поляритоны присутствуют для определённых частот в диэлектрических средах и в фотонных кристаллах. Примеры возможных экспериментальных схем для осуществления различных процессов фотон-бозонной конверсии в материальных средах иллюстрируются рис. 15–20. Можно полагать, что в материальных средах вероятность процессов фотон-бозонной конверсии должна существенно возрасти за счёт вклада фотон-фононных и фотон-фотонных взаимодействий в диэлектрических средах, а также с учётом локализации возбуждающего лазерного излучения в дисперсных структурах и в глобулярных фотонных кристаллах

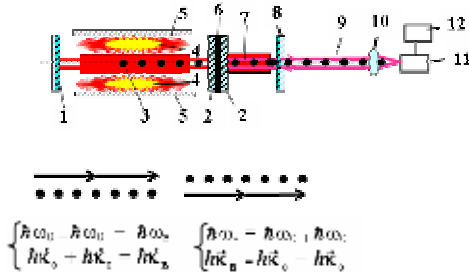


Рис. 15. Предлагаемая схема для фотон-парафотонной конверсии в резонаторе рубинового лазера;  
 1, 2, 8 – зеркала; 3 – активный элемент лазера на рубине; 4 – лампы накачки, 5 – отражатель; 6 – непрозрачная стенка; 7 – рубин; 9 – излучение; 10 – линза; 11, 12 – детектор.

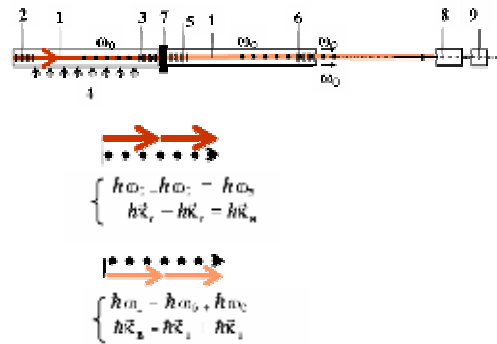


Рис. 16. Предлагаемая схема для фотон-парафотонной конверсии в резонаторе эрбиевого лазера;  
 1 – кварцевый световод, легированный эрбием; 2, 3, 5, 6 – брэгговские зеркала; 4 – накачка; 7 – непрозрачная стенка; 8, 9 – детектор.

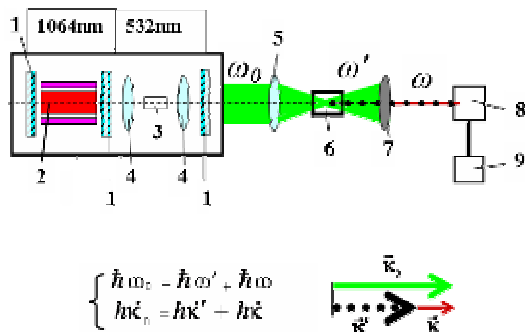


Рис. 17. Предлагаемая схема для парафотонного рассеяния света в щелочно-галогидных кристаллах; 1 – зеркала; 2 – активный элемент; 3 – нелинейный кристалл; 4, 5, 7 – линзы; щелочногалогидный кристалл; 8, 9 – детектор.

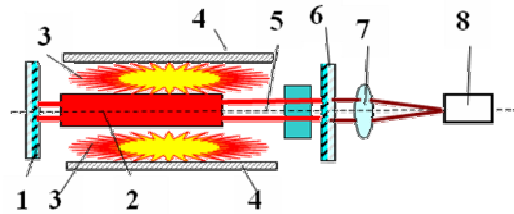


Рис. 18. Предлагаемая схема для регистрации инфракрасного излучения при ВКР на поперечных поляритонах в нецентросимметричном кристалле; 1, 6 – зеркала; 2 – активный элемент; 3 – лампы; 4 – отражатель; 7 – линза; 8 – детектор.

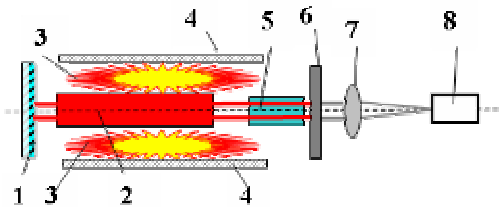


Рис. 19. Предлагаемая схема для регистрации инфракрасного излучения при ВКР на продольных поляритонах в нецентросимметричном кристалле; 1 – зеркало; 2 – активный элемент; 3 – лампы; 4 – отражатель; 5 – кристалл; 6 – кремний; 7 – линза; 8 – детектор.

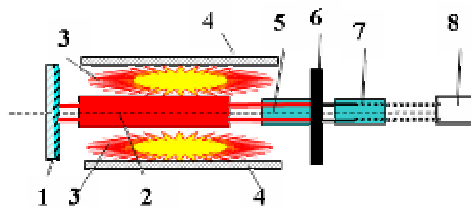


Рис. 20. Предлагаемая схема для регистрации инфракрасного излучения при ВКР на продольных поляритонах в нецентросимметричном кристалле; 1 – зеркало; 2 – активный элемент; 3 – лампы; 4 – экран; 5 – кристалл; 6 – непрозрачная стенка; 7 – кристалл; 8 – детектор.

## Выводы

Таким образом, в данной работе установлены условия для наблюдения процессов фотон-парафотонной конверсии в материальных средах и в физическом вакууме. Показано, что условия синхронизма для фотон-парафотонной конверсии в материальной среде могут быть выполнены при использовании в качестве возбуждающего излучения унитарных поляритонов, для которых квадрат показателя преломления равен единице. Предсказана возможность наблюдения динамического эффекта Казимира при процессах вынужденного комбинационного рассеяния на полностью симметричных колебаниях молекул и кристаллов, а также при вынужденном бозонном рассеянии света в глобулярных фотонных кристаллах.

Работа выполнена при поддержке РФФИ; гранты № 11-02-00164, 12-02-00491, 12-02-90422, 12-02-90021, 13-02-90420, 13-02-00449.



## Литература

1. Okun L. B. Sov. Phys. JETP 56, 502 (1982); ЖЭТФ 83(3), 892 (1982).
2. Hoffmann S. Phys. Lett. B 193, 117 (1986).
3. Jaeckel J., Redondo J. and Ringwald A. EPL 87, 10010(2009).
4. K. van Bibber, Dagdeviren N. R., Koonin S. E., Kerman A. K., Nelson H. N. Phys. Rev. Lett. 59, 759 (1987).
5. Поливанов Ю. Н. УФН, 126, 185 (1970).
6. Агранович В. М., Гартштейн Ю. Н. УФН, 176 (10), 1051(2006).
7. Gorelik V. S. Quantum Electronics. 37. 409 (2007).
8. Горелик В. С., Щавлев В. В. Краткие сообщения по физике ФИАН, № 12, 23 (2010).
9. Gorelik V. S. Acta Phys. Hung. B 26/1–2, 37 (2006).
10. Gorelik V. S. J. of Russ. Laser Research. 28(5), 437 (2006).
11. Gorelik V. S. European Physical Journal of Applied Physics, 49(3), 33007, (2010).
12. Горелик В. С. In Physical Interpretations of Relativity Theory. Proceedings of International Scientific Meeting PIRT–2003, Moscow. (2003) – P. 56.
13. Gorelik V. S. In Physical Interpretations of Relativity Theory. Proceedings of International Scientific Meeting PIRT–2005, Moscow, (2005) – P. 70.
14. Gorelik V. S. Gravitation and Cosmology. 12. No. 2–3 (46–47), 151 (2006)
15. Gorelik V. S. In Physical Interpretations of Relativity Theory. Proceedings of International Scientific Meeting PIRT–2007, Moscow, (2007) – P. 253.
16. Тареева М. В., Горелик В. С., Кудрявцева А. Д., Чернега Н. В. Краткие сообщения по физике ФИАН, № 11, 3 (2010).
17. Горелик В. С., Кудрявцева А. Д., Тареева М. В., Чернега Н. В. Вестник МГТУ им. Н. Э. Баумана, Сер. Естественные науки, N 2, 3 (2011).
18. Sikivie P., Tanner D. B., and K. van Bibber. Phys. Rev. Lett., 98, 172002 (2007).
19. Andriamonje S. et al. CAST Collaboration. J. Cosmol. Astropart. Phys., 0704:010 (2007).
20. Chou A. S. et al. GammeV Collaboration. Phys. Rev. Lett., 100. 080402 (2008).
21. Pugnati P. et al. OSQAR Collaboration. Phys. Rev. D, 78, 092003 (2008).
22. Afanasev A. et al. LIPSS Collaboration. Phys. Rev. Lett., 101, 120401 (2008).
23. Ahlers M. et al. Phys. Rev D, 77, 095001 (2008).
24. Guido Mueller, Pierre Sikivie, Tanner D. B., K. van Bibber. Phys. Rev. D, 80, 072004 (2009).
25. Chou A. S. et al. Phys. Rev. Lett., 102, 030402 (2009).
26. The LIGO Scientific Collaboration & The Virgo Collaboration. Nature 460, 990 (20 August 2009).
27. Jaeckel J. and Ringwald A. Phys. Rev. Lett., 105, 171801 (2010).

# НОВЫЙ ВИД ВЫНУЖДЕННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА – ВЫНУЖДЕННОЕ НИЗКОЧАСТОТНОЕ КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ

Жиленко М. П.<sup>1</sup>, Земсков К. И.<sup>2</sup>, Лисичкин Г. В.<sup>1</sup>, Кудрявцева А. Д.<sup>2</sup>,  
Чернега Н. В.<sup>2</sup>, Эрлих Г. В.<sup>1</sup>

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва,  
119991, Россия *E-mail: h-ehrllich@yandex.ru*

Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН, Москва, 119991, Россия  
*E-mail: akudr@sci.lebedev.ru*

## Введение

Наноразмерные системы в настоящее время являются объектом интенсивных теоретических и экспериментальных исследований [1]. Наноконструкции на основе диэлектрических, полупроводниковых и металлических наночастиц, внедренных в различные диэлектрические матрицы, а также суспензии наночастиц различных типов обладают более высокими значениями нелинейных восприимчивостей, чем соответствующие объемные образцы. В связи с этим данные материалы считаются весьма перспективными для использования в качестве активных сред в оптоэлектронике. Одним из многочисленных методов исследования наноразмерных систем, наряду с различными микроскопическими методиками, является использование низкочастотного комбинационного рассеяния (КР) света, впервые экспериментально реализованное в 1986 году [2]. Низкочастотное КР в полупроводниковых, диэлектрических и металлических нанобъектах, представляющее собой неупругое рассеяние света на локализованных акустических фонах, дает важную информацию об их колебательной динамике [2–6]. Сдвиг частоты рассеянного света определяется собственными частотами структурных неоднородностей исследуемой системы. Следует отметить отсутствие зависимости величины частотного сдвига от угла между волновыми векторами возбуждающего и рассеянного света в отличие от рассеяния света на акустических фонах в однородной среде (рассеяния Мандельштама – Бриллюэна).

Известно, что для каждого вида спонтанного рассеяния при определенных условиях может наблюдаться соответствующий вид вынужденного рассеяния. Нелинейное взаимодействие сильной лазерной волны с изначально слабыми полями низкочастотного КР может приводить к возникновению вынужденного низкочастотного комбинационного рассеяния (ВНКР) света. Так, в синтетических опаловых матрицах, представляющих собой трехмерные структуры фрактального типа, образованные из плотноупакованных монодисперсных сфер кремнезёма с характерным диаметром 200–700 нм, было обнаружено вынужденное рассеяние света со смещением частоты относительно частоты накачки на величину порядка нескольких десятых долей  $\text{см}^{-1}$  [7]. Данное смещение частоты определяется значением собственной частоты наносфер, образующих опаловую матрицу.

В работе [8] было реализовано вынужденное рассеяние света, вызванное взаимодействием лазерного излучения с локализованными акустическими модами структурных неоднородностей. Исследовались поликластерные алмазные пленки, пленки нитрида алюминия (AlN) и пленки оксида индия и олова (ITO). Все эти материалы можно охарактеризовать средними размерами структурных неоднородностей, которые определяются условиями роста. Размеры неоднородностей – порядка нескольких сотен нанометров (от 700 нм до 1000 нм), что соответствует акустическим частотам, лежащим в гигагерцовом диапазоне. В работах [9, 10] наблюдалось вынужденное рассеяние света, возникающее при взаимодействии лазерных импульсов с металлическими наночастицами и с детонационными наноалмазами в водных суспензиях.

Целью данной работы было реализовать вынужденное рассеяние света, вызванное взаимодействием лазерного излучения с суспензиями наночастиц различного типа. В качестве образцов использовались водные суспензии сульфида цинка и фторида лантана. Проведено сравнение характеристик ВНКР в данных средах с аналогичными характеристиками ВНКР, полученными ранее для наноразмерных материалов, имеющих различный состав, морфологию, степень упорядоченности и размер элементов структуры.

### **Объекты исследований**

Впервые ВНКР было экспериментально реализовано в синтетических опаловых матрицах и нанокompозитах на их основе. Опаловые матрицы представляют собой структуры фрактального типа, образованные из плотноупакованных сфер аморфного диоксида кремния с характерным размером 200–700 нм, образующих ГЦК решетку. Опаловые матрицы имеют оптические стоп-зоны в видимом спектральном диапазоне для мод, распространяющихся в определенных направлениях. Их удобно использовать для исследований нелинейного взаимодействия светового излучения с веществом благодаря возможности легко определять положение стоп-зон и управлять их свойствами. Заполняя пустоты между кварцевыми сферами в опаловых матрицах жидкостями с различными показателями преломления, можно управлять параметрами стоп-зоны (ее положением в спектре и контрастом) и увеличивать эффективность нелинейных процессов благодаря увеличению плотности фотонных состояний вблизи края запрещенной зоны. Мы исследовали опаловые матрицы с диаметрами сфер от 200 до 320 нм и нанокompозиты – матрицы, в которых полости между сферами заполнены различными нелинейными жидкостями. Используя жидкости с различным показателем преломления, мы могли исследовать нанокompозиты с контрастом показателя преломления ( $n/n_{\text{SiO}_2}$ ) от 0.91 до 1.06. При заполнении матриц жидкостями с показателем преломления, близким к показателю преломления кремнезема, образцы становились практически прозрачными, что позволяло в случае нанокompозитов исследовать рассеянное излучение как в обратном направлении (назад), так и в прямом (вперед). На рис. 1 показана структура образца опаловой матрицы, полученная с помощью электронного микроскопа (размер глобул 260 нм), и фотография матрицы, заполненной жидкостью.

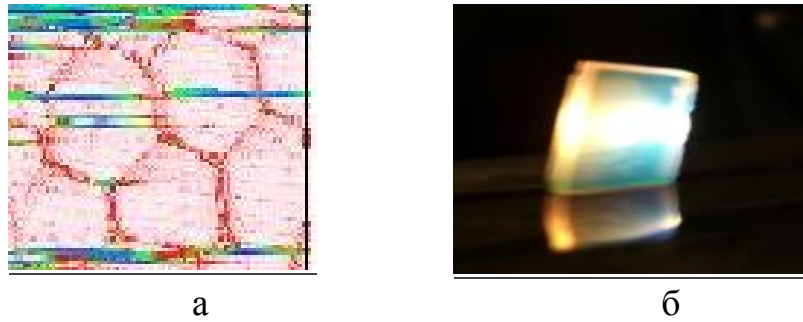


Рис. 1. а – структура опаловой матрицы, б – опаловая матрица, заполненная этанолом.

Мы исследовали также рассеяние наносекундных лазерных импульсов на акустических колебаниях наноразмерных элементов структуры тонких пленок: AlN и InSnO<sub>x</sub> (или ITO) на подложках из кварцевого стекла, поликластерной алмазоподобной углеродной пленки (АУП) на подложке из природного алмаза, а также пленок, состоящих из нескольких слоев кварцевых сфер на подложке из кварцевого стекла. Пленки AlN и ITO были получены ВЧ-магнетронным реактивным распылением, алмазоподобная углеродная пленка – методом тлеющего разряда. Благодаря своим уникальным свойствам эти пленки находят применение в оптоэлектронике и акусто-оптике. На рис. 2 приведены микрофотографии некоторых из исследованных образцов пленок.

В последнее время все большее применение в различных областях науки и технологий находят суспензии наночастиц. Мы исследовали водные суспензии следующих наночастиц: золото и серебро, сульфид цинка, фтористый лантан, детонационные наноалмазы (ДНА).

Получение суспензий наночастиц золота и серебра осуществлялось по стандартной схеме, изложенной в [11]. На рис. 3 и 4 приведены микрофотографии суспензий наночастиц золота и серебра и гистограммы распределения наночастиц по размерам.

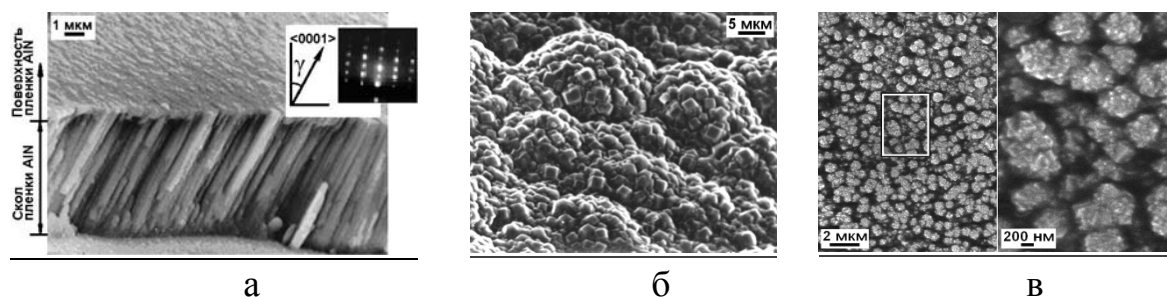
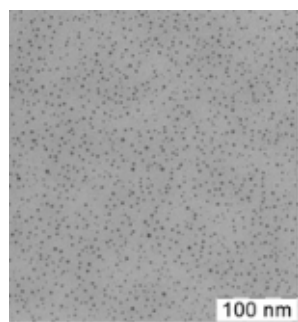
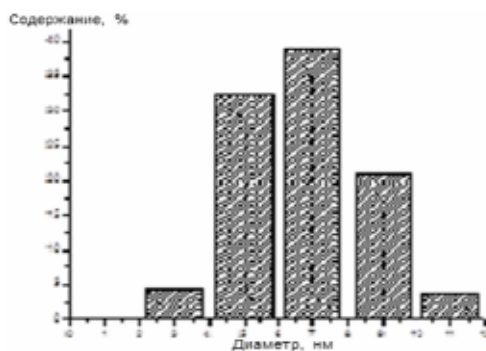


Рис. 2. Строение тонких пленок: а – пленка AlN, полученная на подложке из плавленного кварца ВЧ-магнетронным реактивным распылением. Исследование проводилось методом растровой эмиссионной микроскопии (РЭМ) на врезке – электронограмма на отражение; б, в – поверхность поликластерной пленки алмаза на стадии глобулярного роста и образования граней на глобулах.

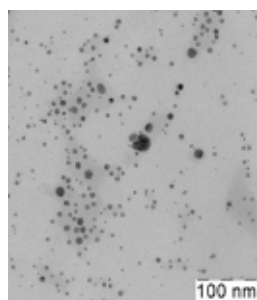


а

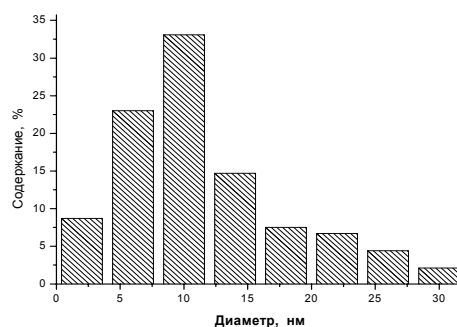


б

Рис. 3. Электронная микрофотография (а) и гистограмма распределения наночастиц по размерам (б) для суспензии золотых наночастиц.



а



б

Рис. 4. Электронная микрофотография (а) и гистограмма распределения наночастиц по размерам (б) для суспензии серебряных наночастиц.

Для приготовления суспензии наноразмерного ZnS использовали гептагидрат сульфата цинка, наонагидрат сульфида натрия (Sigma-Aldrich, 99%) и L-глицин (Reanal) без дополнительной очистки. Глицин использовался для модифицирования наночастиц ZnS, что предотвращало их агрегацию. Синтез вели при комнатной температуре. В 20 мл водного раствора глицина добавляли капля за каплей по 0,03 мл 0,5 М растворов ZnSO<sub>4</sub> и Na<sub>2</sub>S при перемешивании. Таким образом получали оптически прозрачную суспензию [12].

Результаты рентгенофазового анализа показали, что как немодифицированный ZnS, так и ZnS, модифицированный глицином, характеризуются тремя широкими пиками (111), (220) и (311), соответствующими кубической фазе сульфида цинка – сфалериту (рис. 5).

Распределение частиц в коллоидных растворах по размерам исследовалось с помощью метода динамического рассеяния света (DLS) на анализаторе Zetasizer Nano ZS (Malvern). Гистограмма распределения наночастиц ZnS по размерам приведена на рис. 6.

Для приготовления наночастиц LaF<sub>3</sub> раствор аминокислоты в 100 мл воды нейтрализовался NaOH (до pH, равного 8,5) и нагревался до 75°C. Растворы LaCl<sub>3</sub> (или смесь LaCl<sub>3</sub> и Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) в 20 мл воды и NaF в 20 мл воды добавлялись по каплям в раствор аминокислоты, который во время синтеза непрерывно перемешивался при 75°C. На рис. 7 приведены распределения наночастиц LaF<sub>3</sub> по размерам для двух образцов.

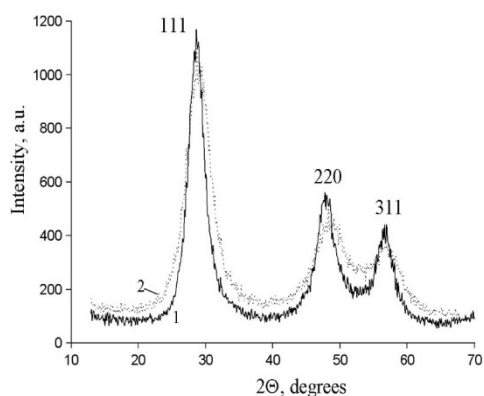


Рис. 5. Рентгеновская дифракционная картина немодифицированного ZnS (1) и ZnS, модифицированного глицином (2).

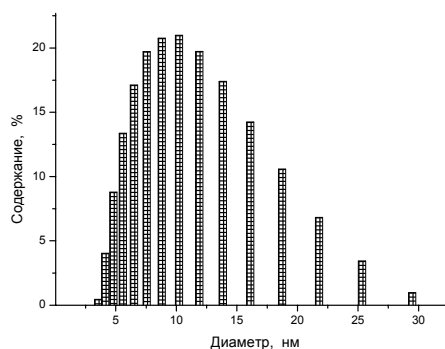
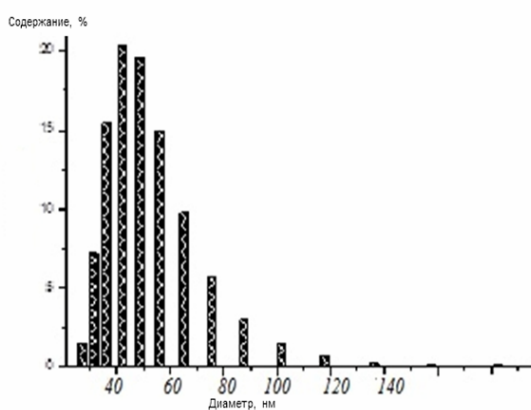
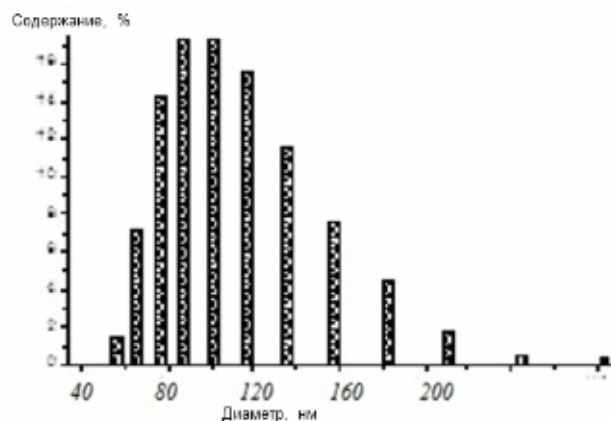


Рис. 6. Гистограмма распределения наночастиц ZnS по размерам.



а



б

Рис. 7. Гистограммы распределения наночастиц LaF<sub>3</sub> по размерам в суспензиях: образцы 1(а), 2(б).

Следует отметить, что в образцах фтористого лантана с широким распределением частиц по размерам ВНКР не возбуждалось.

### Экспериментальная установка

Схема экспериментальной установки приведена на рис. 8.

В качестве источника возбуждения ВНКР использовался рубиновый лазер с модулированной добротностью ( $\lambda = 694.3$  нм,  $\tau = 20$  нс,  $E_{\max} = 0.3$  Дж,  $\Delta\nu = 0.015$  см<sup>-1</sup>, расходимость  $3.5 \cdot 10^{-4}$  рад). Возбуждающее излучение фокусировалось в образцы с помощью линз с различным фокусным расстоянием (50, 90, 150 мм), для различных положений исследуемого образца относительно фокусирующей оптики и для различных энергий возбуждающего излучения. Это позволяло проводить измерения для различных плотностей мощности на входе в исследуемый образец и для различных распределений поля внутри образца. ВНКР регистрировалось с помощью интерферометров Фабри-Перо с различными базами, что давало возможность менять область дисперсии от 0.42 до 16.67 см<sup>-1</sup>.

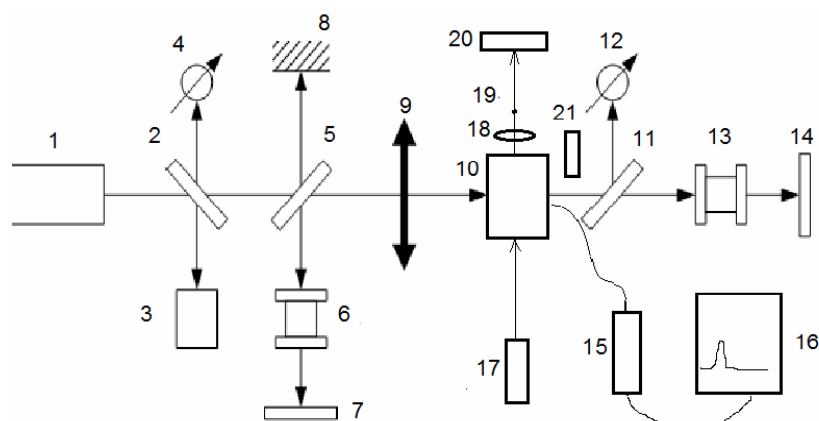


Рис. 8. Схема экспериментальной установки. 1 – лазер (рубиновый или на парах меди), 2, 5, 11 – стеклянные пластины, 3 – система регистрации характеристик возбуждающего излучения, 4, 12 – системы измерения энергии рассеянного света в прямом и обратном направлении, 6, 13 – интерферометры Фабри-Перо; 7, 14 – системы регистрации интерферограмм; 8 – зеркало; 9 – линза, фокусирующая возбуждающее излучение на образец; 10 – образец – кювета с суспензией наночастиц; 15 – миниспектрометр с волоконными световодами; 16 – компьютер; 17 – He-Ne лазер; 18 – линза; 19 – непрозрачный экран; 20 – скоростная камера; 21 – кассета для регистрации рентгеновского излучения.

Измерения проводились как в направлении возбуждения – вперед, так и в противоположном направлении – назад. Применение зондирующего He-Ne лазера (17) и метода темного поля давало возможность регистрировать скоростной камерой (20) процессы, происходящие в области фокуса (образование и схлопывание пузырьков из-за локального нагрева жидкости, возникновение ударной волны) при взаимодействии светового поля накачки с образцами.

### Экспериментальные результаты

Во всех исследованных образцах при превышении лазерным излучением порогового значения наблюдалось вынужденное низкочастотное комбинационное рассеяние (ВНКР), являющееся результатом нелинейного взаимодействия импульсного лазерного излучения и собственных акустических колебаний наночастиц.

Экспериментально эффект проявляется в появлении в спектре излучения, прошедшего через образец и отраженного от образца, линий в стоксовой области со смещением относительно линии возбуждающего излучения на величину от  $0.17$  до  $14.5 \text{ см}^{-1}$ , определяемую собственными частотами колебаний наночастиц, лежащими в гигагерцовом и ближнем терагерцовом диапазоне. Частотные сдвиги первой стоксовой компоненты ВНКР в направлении распространения накачки (вперед) и в противоположном направлении (назад) одинаковы. Расходимость и ширина линии рассеянного света близки к соответствующим величинам возбуждающего излучения. Эффективность преобразования накачки в ВНКР высока, она составляет 10–20 %, а в опаловых матрицах может достигать 50 %. Порог возникновения эффекта зависит от характеристик образца. Понижение температуры образца до температуры жидкого азота приводит к существенному увеличению эффективности ВНКР и к понижению его порога. На рис. 9 представлен спектр ВНКР в опаловой матрице.



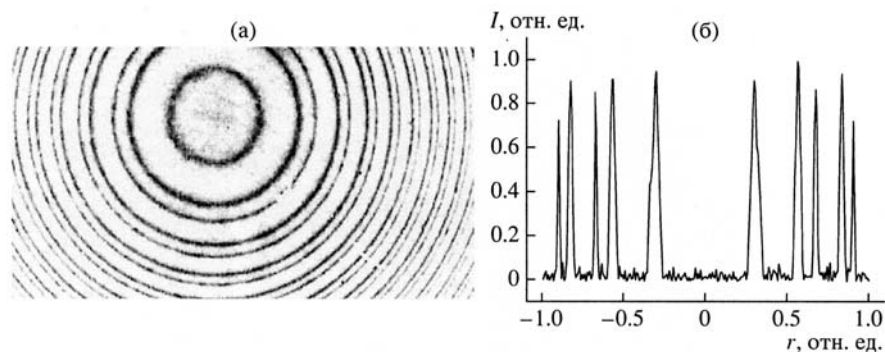
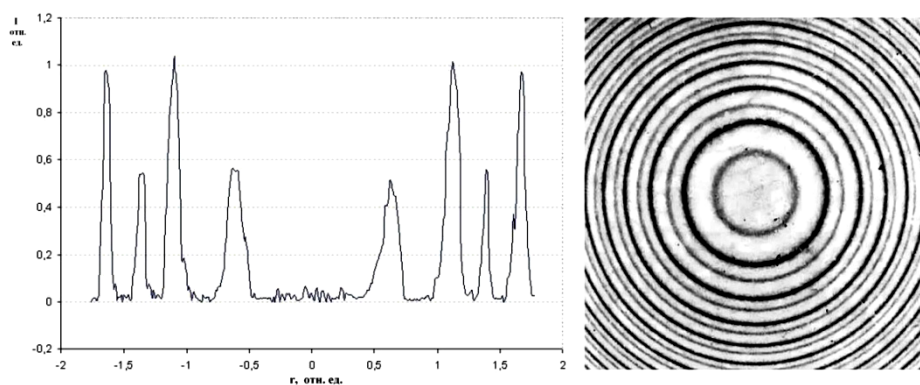


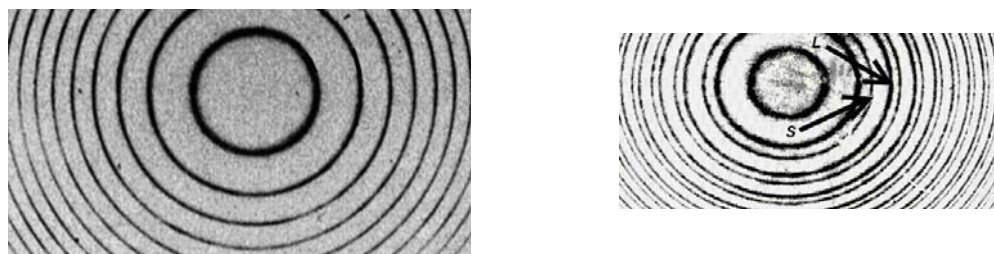
Рис. 9. ВНКР в направлении «назад» в опаловой матрице: а – интерферограмма, б – спектр (кольца большего диаметра соответствуют возбуждающему излучению, кольца меньшего диаметра – первой стоксовой компоненте ВНКР). Область дисперсии интерферометра составляет  $0,833 \text{ см}^{-1}$ .



а

б

Рис. 10. а – спектр ВНКР в пленке  $\text{InSnO}_x$ , б – интерферограмма, полученная с помощью интерферометра Фабри – Перо (область дисперсии  $0,42 \text{ см}^{-1}$ ).



а

б

Рис. 11. Интерферограмма излучения ВНКР, возбуждаемого в суспензии наночастиц серебра а) интенсивность накачки меньше порога возбуждения – кольца на интерферограмме соответствуют лазерному излучению; б) интенсивность накачки превышает пороговое значение – две системы колец на интерферограмме соответствуют лазерному излучению и излучению первой стоксовой компоненты ВНКР. Область дисперсии составляет  $16,67 \text{ см}^{-1}$ .

На рис. 10 приведен спектр рассеянного света в пленке  $\text{InSnO}_x$  в направлении вперед при интенсивности накачки  $0,17 \text{ ГВт/см}^2$ ; на рис. 11 – спектр первой стоксовой компоненты ВНКР, возбуждаемой в суспензии наночастиц серебра. Аналогичные спектры наблюдались и при рассеянии лазерных импульсов в других образцах.



Зная характеристики наночастиц, можно вычислить их собственные частоты. Рассматривая наночастицу как свободную упругую сферу [13], можно показать, что её осцилляции описываются двумя типами мод – сфероидальными и торсионными. По правилам отбора для комбинационного рассеяния на наночастицах в спектрах могут проявляться только сфероидальные моды с четным угловым моментом ( $\ell$ ). Экспериментально в спектрах спонтанного низкочастотного рассеяния регистрируются моды со значениями углового момента  $\ell = 0$  (сферическая) и с  $\ell = 2$  (квадрупольная). Соответствующие частоты определяются следующими выражениями [14]:  $v_{сф} = \xi_c V_l / D$  и  $v_{кв} = \xi_k V_t / D$ , где  $V_l$  и  $V_t$  – значения продольной и поперечной скоростей звука в сплошной среде,  $\xi_c$  и  $\xi_k$  – константы, определяемые свойствами среды. Значение этих констант близко к 1, поэтому часто для оценки значения частоты используют величину, равную отношению скорости звука к диаметру наночастицы. Для наночастиц, форма которых близка к сферической, можно вычислить собственные частоты акустических колебаний.

В табл. 1 представлены максимальные коэффициенты преобразования энергии импульса накачки в импульс ВНКР ( $\eta$ ), пороги ВНКР ( $P$ ), частотные сдвиги первой стоксовой компоненты, измеренные экспериментально ( $v_1$ ) и вычисленные ( $v_2$ ). Размер сфер в матрицах составлял 260 нм. Следует отметить, что в образцах опаловой матрицы, инфильтрованной ацетоном, в направлении вперед наблюдались две стоксовы компоненты при комнатной температуре и три при температуре жидкого азота.

В табл. 2 аналогичные характеристики представлены для тонких наноструктурированных пленок и суспензий наночастиц. В последнем столбце таблицы приведен размер элемента наноструктуры ( $D$ ) в различных образцах. Для образцов, состоящих из частиц с формой, существенно отличающейся от сферической или представляющих собой агрегаты, состоящие из нескольких наночастиц, точное определение частоты представляет весьма трудоемкую задачу, решение которой требует знания точной морфологии образца.

Таблица 1. Характеристики ВНКР для опаловых матриц и нанокомпозитов на их основе.

Образец	$\eta$ %	$P$ ГВт/см <sup>2</sup>	$v_1$ ГГц exper.	$v_2$ ГГц вычисл.
Комнатная температура, опаловая матрица и нанокомпозиты, ВНКР назад				
опаловая матрица	40	0.12	13.2	13.2
матрица с ацетоном	50	0.12	12.0	13.2
		0.21	19.5	20.4
матрица с этанолом	45	0.12	11.7	13.2
		0.21	18.9	20.4
Комнатная температура, нанокомпозиты, ВНКР вперед				
матрица с ацетоном		0.12	12.0	13.2
матрица с этанолом		0.12	11.1	13.2
Температура жидкого азота (77 К), ВНКР вперед				
матрица с этанолом			12.0	13.2
			23.1	20.4
			33.9	32.1

Таблица 2. Характеристики ВНКР для различных образцов тонких пленок и суспензий наночастиц.

Образец	$\eta$ %	$P$ ГВт/см <sup>2</sup>	$\nu_1$ ГГц exper.	$\nu_2$ ГГц вычисл.	$D$ нм
Тонкие пленки (вещество/подложка)					
АУП/алмаз (образец 1)	29.5	0.12	7.2	4.8	900
АУП/алмаз (образец 2)	20	0.1	10.2	7.4	800
AlN/стекло (образец 1)	10	0.16	6.0	5.5	1000
AlN/стекло (образец 2)	10	0.16	8.1	7.9	800
ITO/стекло (образец 1)	11	0.15	5.1	6.5	950
ITO/стекло (образец 2)	12	0.14	6.3	8.5	820
ITO/стекло (образец 3)	12	0.14	8.7	13.8	700
SiO <sub>2</sub> /кварцевое стекло	25	0.20	7.2	7.8	250
Суспензии наночастиц					
ДНА (образец 1)	10	0.1	7.8		380
ДНА (образец 2)	10	0.08	10.8		110
ДНА (образец 3)	11	0.08	16.8		60
LaF <sub>3</sub> (образец 1)	22	0.05	5.1		80
LaF <sub>3</sub> (образец 2)	27	0.05	6.3		50
ZnS	10	0.1	430	475.6	10
Ag	20	0.1	330	332.6	10
Au	19	0.09	435	439.4	7

Для частиц, имеющих форму, близкую к сферической, экспериментально полученные величины смещений частоты близки к вычисленным. Несовпадение значений вычисленных и экспериментально измеренных частот обусловлено влиянием окружающей среды и небольшим отличием формы частиц от сферической. Форма частиц LaF<sub>3</sub> и наночастиц алмазов в суспензии ДНА существенно отличается от сферической, их колебания имеют более сложный вид. Как видно из таблицы, уменьшение размера частиц приводит к увеличению сдвига частоты ВНКР относительно частоты возбуждающего излучения.

### Заключение

Полученные результаты показывают, что во всех исследованных образцах наблюдается вынужденное низкочастотное комбинационное рассеяние (ВНКР), обусловленное взаимодействием лазерного излучения с акустическими колебаниями элементов структуры. Частоты компонент рассеянного света соответствуют собственным колебаниям элементов структуры, лежащим в гигагерцевом и терагерцевом диапазонах. Изменяя состав образцов и характерный размер элементов структуры, можно целенаправленно менять частотный сдвиг между накачкой и рассеянным излучением. Таким образом, ВНКР представляет собой высокостабилизированный источник бигармонической накачки для решения целого ряда практических задач.

Ранее [15] было показано, что НКР может найти применение для определения формы и размеров наночастиц в различных системах. В работе [16] предлагалось использовать низкочастотное КР на колебаниях формы жидкой капли для определения спектра аэрозольных частиц по размерам. Применение ВНКР для этой цели может позволить определять размер частиц в быстротекающих процессах, например, в потоках аэрозолей.

Высокий коэффициент преобразования накачки в ВНКР свидетельствует об эффективном возбуждении акустических колебаний наночастиц в образцах. Это может дать возможность использовать ВНКР при создании акустооптических устройств.

Как показали наши исследования [17], при воздействии наносекундных лазерных импульсов на ансамбли наночастиц может возникать направленное рентгеновское излучение. Этот эффект может найти применение в биологии и медицине.

Авторы выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований за финансовую поддержку (гранты РФФИ № 11-02-01269-а и 12-03-00396-а), а также благодарят М. И. Самойловича, А. Ю. Оленина и А. Сафронихина за предоставленные образцы.

### Литература

1. Eddingsaas N. C. and Suslick K. S. *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 6718 (2007).
2. Duval E., Boukenter A., and Champagnon B. *Phys. Rev. Lett.*, 56, 2052 (1986).
3. Economou E. N., Penciu R. S. *Lect. Notes Phys.*, 630, 175 (2003).
4. Verma P., Cordts W., Irmer G., Monecke J. *Phys. Rev. B*, 60, 5778 (1999).
5. Tanaka A., Onari S., Arai T. *Phys. Rev. B*, 47, 1237 (1993).
6. Saviot L., Champagnon B., Duval E., Kudryavtsev I. A., Ekimov A. I. *J. Non-Cryst. Solids*, 197, 238 (1996).
7. Чернега Н. В., Кудрявцева А. Д. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, № 7, 23 (2009).
8. Tcherniega N. V., Samoylovich M. I., Kudryavtseva A. D., Belyanin A. F., Pashchenko P. V., and Dzbanovski N. N. *Optics Letters*, 35, 300 (2010).
9. Tcherniega N. V., Kudryavtseva A. D., Shevchuk A. S., Burkhanov I. S., Krivokhizha S. V., Chaikov L. L., Savranskiy V. V., Korobov D. Yu. *Journal of Russian Laser Research*, № 5, 496 (2012).
10. Tcherniega N. V., Zemskov K. I., Savranskii V. V., Kudryavtseva A. D., Olenin A. Yu. and Lisichkin G. V. *Optics Letters*, 38, 824 (2013).
11. Васильева С. Ю., Оленин А. Ю., Романовская Г. И., Крутяков Ю. А. и др. *Журнал аналитической химии*, 64, 1244 (2009).
12. Ehrlich H., Shcherba T., Zhilenko M. & Lisichkin G. *Mater. Lett.*, 65, 107 (2011).
13. H. Lamb, *Proc. London Math. Soc.* 13, 189 (1882).
14. Portales H., Saviot L., Duval E., Hayashi S. et al. *J. Chem. Phys.* 115, 3444 (2001).
15. Saviot L., Champagnon B., Duval E., Kudryavtsev I. A., Ekimov A. I. *J. Non-Cryst. Solids*, 197, 238 (1996).
16. Быковский Ю. А., Манькин Э. А., Нахутин И. Е., Рубежный Ю. Г. *Квантовая электроника*, 2, 1803 (1975).
17. Tcherniega N. V., Zemskov K. I., Savranskii V. V., Kudryavtseva A. D. et al. *JRLR*, 32, 247 (2011).

# ВЫНУЖДЕННОЕ КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА В ФОТОННЫХ КРИСТАЛЛАХ И ФОТОННЫХ СТЕКЛАХ, ЗАПОЛНЕННЫХ НЕЛИНЕЙНЫМИ ЖИДКОСТЯМИ

Водчиц А. И.<sup>1</sup>, Войнов Ю. П.<sup>2</sup>, Горелик В. С.<sup>2</sup>, Кудрявцева А. Д.<sup>2</sup>,  
Орлович В. А.<sup>1</sup> и Чернега Н. В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт физики им. Б. И. Степанова НАНБ, Минск, 690039, Беларусь

*E-mail: a.vodchits@dragon.bas-net.by*

<sup>2</sup>Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН, Москва, 119991, Россия

*E-mail: tchera@sci.lebedev.ru*

## Введение

Наноструктурированные системы продолжают оставаться объектом интенсивных исследований в самых разных областях науки и технологий. Недавно было показано, что необычными оптическими свойствами могут обладать не только строго упорядоченные фотонные кристаллы, такие, как опаловые матрицы, но и фотонные стекла – среды с разупорядоченной структурой, состоящие из наносфер одинакового размера. Высокая локализация электромагнитного поля в наноструктурированных объектах может приводить к значительному увеличению нелинейного взаимодействия поля с веществом по сравнению с обычными средами, что вызывает существенное возрастание эффективности нелинейных процессов. В настоящей работе была поставлена задача исследовать влияние фотонных кристаллов и фотонных стекол на характеристики вынужденного комбинационного рассеяния света (ВКР) в комбинационно-активных жидкостях.

## Экспериментальная установка

ВКР возбуждалось одиночными импульсами рубинового лазера ( $\lambda = 694.3$  нм,  $\tau = 20$  нс,  $E_{\max} = 0.3$  Дж,  $\Delta\nu = 0.015$  см<sup>-1</sup>, расходимость  $3.5 \cdot 10^{-4}$  рад) или второй гармоникой пикосекундного Nd:YAG лазера ( $\lambda = 532$  нм,  $\tau = 60$  пс,  $E_{\max} = 10$  мДж при частоте повторений 20 Гц). В качестве фотонных кристаллов использовались синтетические опаловые матрицы. Фотонные стекла представляют собой новый материал, относящийся к классу нанофотонных веществ, т. е. веществ, элементы структуры которых соизмеримы с длиной волны света. Как и фотонные кристаллы, фотонные стекла строятся из наноразмерных сфер (глобул), однако, в отличие от фотонных кристаллов, их структура не является упорядоченной. Оптические свойства неупорядоченных или частично-упорядоченных структур изучались и ранее, но во всех этих средах составляющие их наночастицы были полидисперсны по форме или размеру или по двум этим параметрам одновременно [1–3]. Лишь недавно [4] впервые было создано вещество, состоящее из сфер полистирола, монодисперсных и по форме и размеру (образцы состоят из сфер размером от 200 нм до нескольких мкм с разбросом размеров в пределах образца менее 2 %). Оптические свойства таких образцов существенно отличаются как от

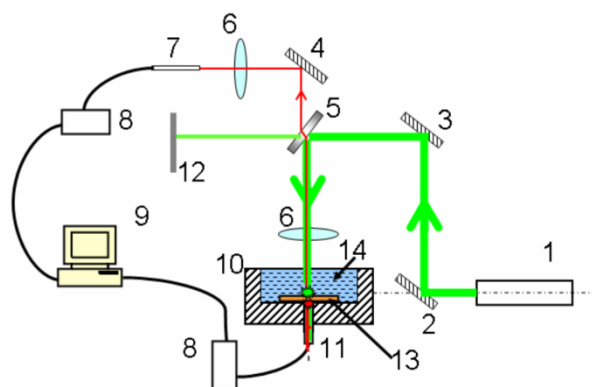
свойств сплошной среды, состоящей из того же вещества, так и от свойств фотонного кристалла, состоящего из тех же элементов, но организованных в упорядоченную структуру. Так, например, свет, прошедший через фотонный кристалл, в дальнем поле образует четкую дифракционную картину, в то время как свет, прошедший через неупорядоченную структуру, состоящую из тех же элементов, дает картину, представляющую собой спекл-структуру. При возбуждении ВКР в нанокомпозитах, представляющих собой фотонное стекло, инфильтованное КР активными средами, монодисперсность фотонного стекла может приводить к проявлению резонансного отклика среды на внешнее поле при условии резонанса  $M_i$  для возбуждающего излучения или для первой стоксовой компоненты ВКР. Для размеров сфер порядка нескольких сотен нанометров эффекты, связанные с резонансом  $M_i$ , будут проявляться в видимой и ближней инфракрасной областях спектра.

В настоящей работе использовались фотонные стекла, состоящие из сфер кремнезема, одинаковых по форме и размеру, но полностью разупорядоченных – кварцевые фотонные стекла. Фотонные кристаллы и фотонные стекла заполнялись следующими жидкостями: вода, этанол, нитробензол, жидкий азот.

Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1.

Для фокусировки возбуждающего излучения в вещество использовались линзы с различным фокусным расстоянием (от 50 до 150 мм). Энергия лазера и положение образца в лазерном пучке также менялись, что позволяло варьировать плотность мощности возбуждения на входе в исследуемое вещество и распределение светового поля внутри вещества. Установка позволяла регистрировать рассеяние, распространяющееся как в направлении возбуждающего излучения (вперед), так и в противоположном направлении (назад).

Рис. 1. Экспериментальная схема установки для исследования ВКР, заполняющего полости фотонного кристалла или фотонного стекла: 1 – лазер; 2–4 – зеркала; 5 – полупрозрачная пластина; 6 – линза; 7, 11 – волоконные входы; 8 – миниспектрометр; 9 – компьютер; 10 – кювета; 12 – измеритель энергии лазерного излучения; 13 – фотонный кристалл или фотонное стекло; 14 – жидкость.



## Результаты экспериментов

Как показали наши исследования, ВКР в жидкостях, заполняющих полости фотонных кристаллов и фотонных стекол, происходит значительно более эффективно, чем в сплошных средах. Это обусловлено структурой фотонных зон использованных образцов. Положение запрещенной фотонной

зоны определяется составом образцов и размерами элементов структуры материала. ВКР возбуждается только в том случае, когда частота возбуждающего лазерного излучения располагается вблизи высокочастотного края запрещенной зоны, а частота первой стоксовой компоненты – вблизи ее низкочастотного края. Такая ситуация соответствует возбуждению ВКР в нитробензоле, помещенном в поры синтетической опаловой матрицы с размером глобул 300 нм, излучением рубинового лазера [5]. Длина волны возбуждающего излучения 694.3 нм, длина волны первой стоксовой компоненты ВКР в нитробензоле 765.8 нм, а длина волны центра запрещенной зоны для опаловой матрицы с диаметром глобул 300 нм составляет 738.4 нм. ВКР в нитробензоле в этом случае возникало при пороговой плотности мощности возбуждающего излучения 0.1 Гвт/см<sup>2</sup>. Увеличение плотности мощности накачки приводило к появлению в спектре второй стоксовой компоненты ВКР. При понижении температуры образцов до температуры жидкого азота эффективность преобразования возбуждающего излучения в ВКР возрастала. На рис. 2 представлен экспериментальный спектр ВКР назад в опаловой матрице, заполненной нитробензолом.

Толщина активной среды (инфильтрованной опаловой матрицы) составляет 1 мм. В тех же экспериментальных условиях ВКР назад в сплошном нитробензоле при таком же уровне интенсивности накачки может быть реализовано только для длины кюветы 2 см. Таким образом, в нитробензоле, заполняющем полости фотонного кристалла, порог ВКР понижается не менее чем в 20 раз по сравнению с чистым веществом. Мы наблюдали также возрастание эффективности преобразования возбуждающего излучения в ВКР в жидком азоте, заполняющем полости фотонного кристалла или фотонного стекла. Спектр ВКР в жидком азоте, заполняющем полости фотонного стекла на основе кварцевых сфер с диаметром 230 нм, представлен на рис. 3. ВКР возбуждалось излучением рубинового лазера, в спектре наблюдалась первая стоксова компонента на длине волны 828 нм.

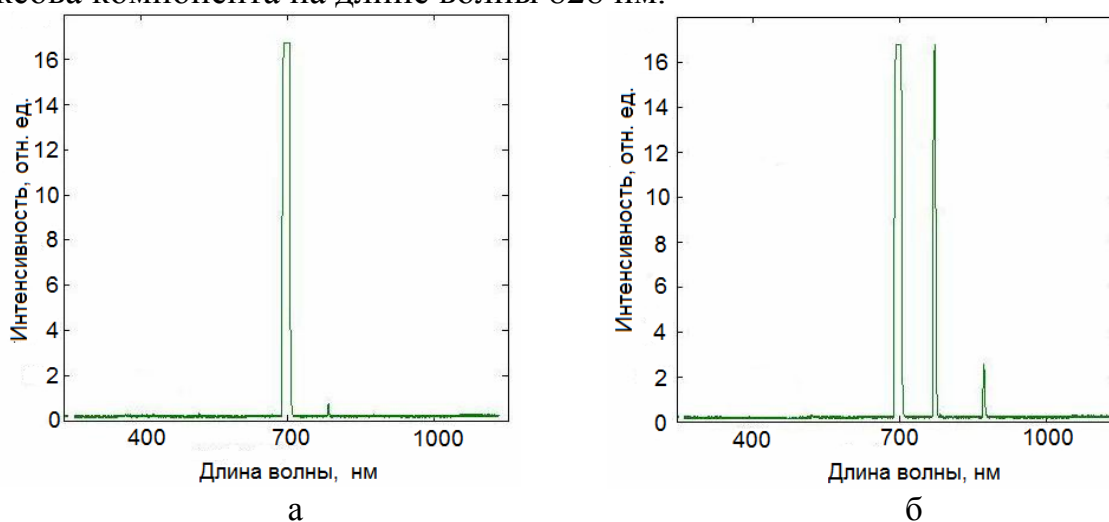


Рис. 2. Спектр ВКР в нитробензоле, заполняющем полости опаловой матрицы. Плотность мощности возбуждающего излучения: а) 0.14 Гвт/см<sup>2</sup>, б) 0.15 Гвт/см<sup>2</sup>.

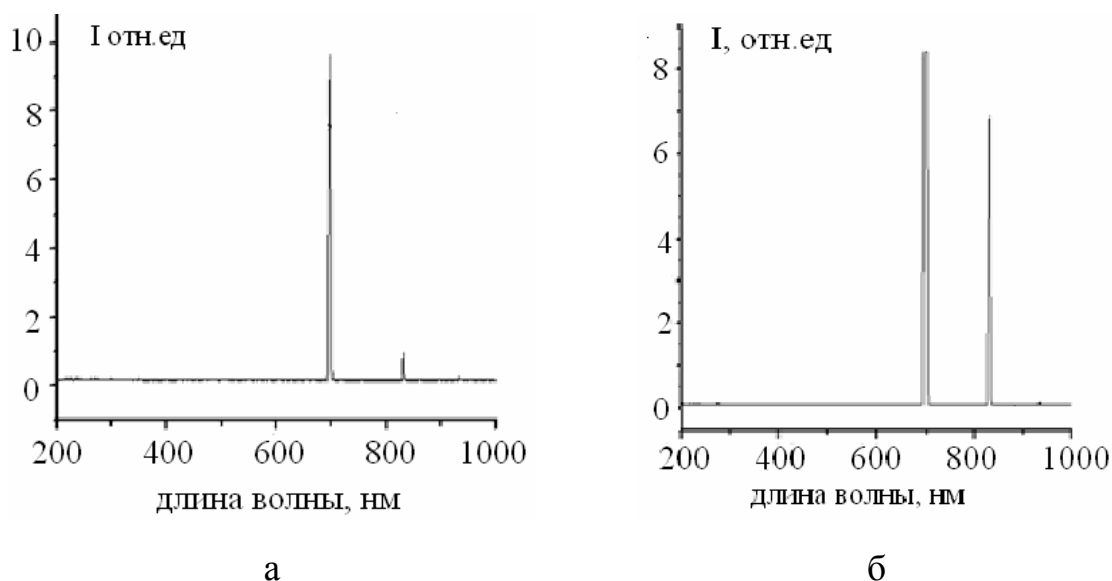


Рис. 3. Спектр ВКР в жидком азоте, заполняющем полости фотонного стекла, при плотности мощности возбуждения, близкой к пороговой (а) и при  $0.15 \text{ ГВт/см}^2$  (б).

Мы также исследовали влияние фотонных кристаллов на ВКР в жидкостях (воде и этаноле) при возбуждении пикосекундными импульсами. В наших работах [6, 7] было обнаружено существенное понижение порога ВКР в воде, заполняющей полости фотонного кристалла, по сравнению со сплошной средой. В настоящей работе ВКР в воде и этаноле возбуждалось пикосекундными импульсами второй гармоники Nd:YAG лазера. ВКР распространялось узкими пучками в направлении, совпадающем с направлением накачки (вперед) и в противоположном направлении (назад). В спектре ВКР в воде наблюдалась первая стоксова компонента в спектральной области 647–650 нм. Проводилось сравнение ВКР в чистых жидкостях и в тех же жидкостях, заполняющих пустоты опаловой матрицы. Результаты исследований показали, что эффективность преобразования накачки в ВКР в воде, заполняющей полости фотонного кристалла, в 10–15 раз превышает эффективность преобразования в чистой воде. На рис. 4 представлен спектр ВКР вперед в воде, заполняющей поры фотонного кристалла – опаловой матрицы.

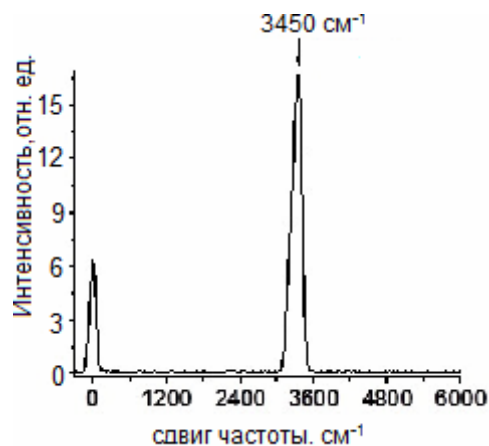


Рис. 4. Спектр ВКР в воде, находящейся в опаловой матрице, в направлении возбуждающего излучения (вперед).

В опаловых матрицах, инфильтрованных этанолом, наблюдалось две стоксовы компоненты ВКР в этаноле, в то время как в чистом этаноле при тех же величинах накачки ВКР не возбуждалось. При увеличении плотности мощности возбуждающего излучения интенсивность второй стоксовой компоненты резко возрастала, достигая в некоторых случаях величин, сравнимых с интенсивностью первой стоксовой компоненты. На рис. 5 представлен спектр ВКР в этаноле, заполняющем полости опаловой матрицы.

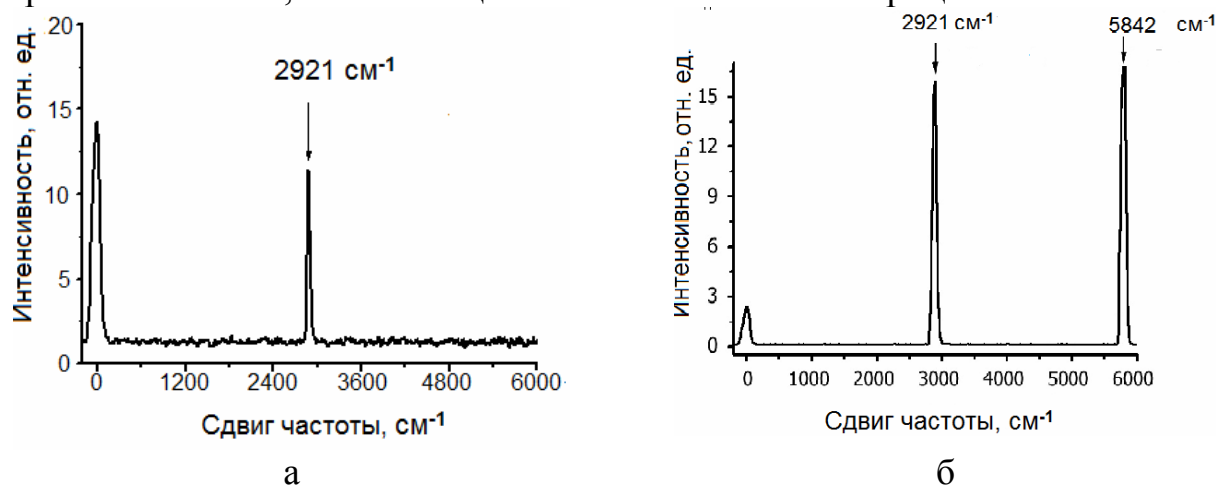


Рис. 5. Спектр ВКР в направлении назад в этаноле, заполняющем полости опаловой матрицы, при энергии возбуждения, близкой к пороговой (а) и при  $E=5$  мДж (б).

### Заключение

Как известно, пороги ВКР в чистой воде и в чистом этаноле достаточно высоки. Полученные результаты показывают, что порог ВКР может быть существенно понижен при использовании фотонных кристаллов и фотонных стекол, инфильтрованных КР-активными жидкостями. Эффективное возбуждение ВКР происходит в таких образцах при положении спектральных линий возбуждающего излучения и ВКР вблизи краев стоп-зоны за счет возрастания плотности фотонных состояний. Полученные результаты могут быть использованы для увеличения эффективности возбуждения ВКР и понижения его порога в различных водных средах: морской воде, в биологических объектах, компонентах продуктов и т. д. Наблюдаемые эффекты могут также быть использованы для спектрального анализа малых количеств веществ.

### Благодарности

Авторы благодарят за финансовую поддержку РФФИ и БРФФИ (гранты № 11-02-01269-а и 12-02-90021-Бел-а)

### Литература

1. Garcia N., Genack A. Z. Phys.Rev.Lett., **63**, 259 (1989).  
Cao H., Zhao Y. G., Ong H. C. et al, Appl. Phys.Lett., **73**, 3656 (1998).
2. Wu X. H., Yamilov A., Noh H. et al, JOSA B, **21**, 159 (2004).
3. Garcia P. D., Sapienza R. and Lopez C. Adv. Mater., **21**, 1 (2009).



4. Чернега Н. В., Кудрявцева А. Д. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, № 7, 23 (2009).
5. Gorelik V. S., Kudryavtseva A. D., Orlovich V. A., Tareeva M. V., Tcherniega N. V., and Vodchits A. I. JRLR, **32**, 277 (2011).
6. Gorelik V. S., Kudryavtseva A. D., Tcherniega N. V., Vodchits A. I., Orlovich V. A. Journal of Russian Laser Research, **34**, 50 (2013).

# ОПТИЧЕСКИЙ ТРАНЗИСТОР НА ОСНОВЕ ФОТОННОГО КРИСТАЛЛА С РАМАНОВСКИ УСИЛИВАЮЩИМ ДЕФЕКТОМ

Архипкин В. Г., Мысливец С. А.  
Институт физики им. Л. В. Киренского СО РАН,  
Красноярск, 660036, Россия  
*sam@iph.krasn.ru*

## Введение

Оптические переключатели (ОП) и транзисторы (ОТ) – это устройства, в которых можно управлять световым пучком с помощью другого. Они являются объектом многочисленных исследований (см., например, [1–12]). Создание таких устройств считается долговременной целью в оптической физике и технике, так как представляют интерес для многих практических приложений в оптических информационных системах, оптической памяти и связи. Такие устройства, как правило, реализуются на основе нелинейно-оптических эффектов, которые позволяют управлять поглощением, показателем преломления или поляризацией. Для эффективного ОП необходимы системы с большой нелинейностью и минимальными потерями. Используя электромагнитно индуцированную прозрачность (ЭИП) [13], где линейное поглощение подавляется, а нелинейные взаимодействия увеличиваются, предложены абсорбционные [2] и дисперсионные [3] ОП, которые могут работать при низкой интенсивности управляющего излучения. Абсорбционные ОП экспериментально продемонстрированы в горячих [7] и холодных [4–6] атомах. Также реализованы ОП на основе гигантской кросс-керровской нелинейности [3] в четырехуровневых схемах с управляемой ЭИП [14, 15]. Недавно продемонстрированы ОП, используя резонаторы бегущей волны с ЭИП средой [16–18]. Другие типы ОП реализованы, используя увеличенную керровскую нелинейность [8], оптическую бистабильность [10], электромагнитно индуцированные решетки с поглощением [11], а также на основе фазово-контролирующей интерференции [12]. В работах [19, 20] предложены ОП и ОТ на основе микродисковых резонаторов с ЭИП.

Фотонно-кристаллические (ФК) структуры скомбинированные с ЭИП средами открывают уникальные возможности для контроля света светом [21–29]. В таких структурах нелинейное взаимодействие сильно увеличивается за счет эффекта локализации и медленной групповой скорости света. Поэтому ОП может быть реализовано при очень низкой интенсивности управляющего поля (вплоть до единичных фотонов) [25]. Эффективное ОП на основе ЭИП в холодных атомах, помещенных в фотонно-кристаллическом волноводе, продемонстрировано в [28].

Альтернативными к ЭИП схемам являются схемы с рамановским усилением в трех- и четырехуровневых атомах [30–34]. Принципиальное отличие схем с рамановским усилением от ЭИП схем состоит в том, что здесь пробное (сигнальное) поле испытывает контролируемое усиление и поэтому потери могут

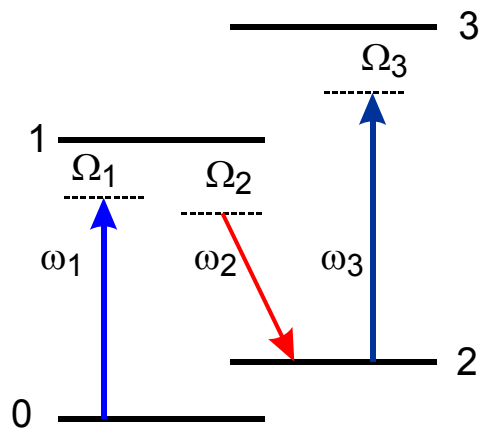
быть сведены к минимуму. Кроме того в таких схемах можно управлять групповой скоростью пробного импульса от досветовой (медленный свет –  $v_g \ll c$ ) до сверхсветовой (быстрый свет –  $v_g > c$ ) [30–33]. Например, в работе [35] экспериментально продемонстрирован быстрый фазовый затвор на основе метода активного рамановского усиления, где пробная волна распространялась со сверхсветовой групповой скоростью. Нами было теоретически показано, что в ФК с дефектом, содержащим рамановски усиливающую среду, можно управлять пропусканием и отражением ФК от усиления (коэффициенты пропускания и отражения больше единицы) до их полного подавления [36, 37].

В данной работе мы предлагаем схему для ОП на основе ФК с дефектом содержащим среду с активным рамановским усилением в четырехуровневых атомах (рис. 1). Здесь рамановское усиление пробной волны контролируется дополнительным (управляющим) лазерным полем с частотой  $\omega_3$ . Показано, что такая схема может работать как полностью ОТ. Кроме того в такой схеме можно управлять групповой скоростью пробного импульса от досветовой до сверхсветовой.

### Теоретическая модель

Рассмотрим одномерный ФК со структурой  $(HL)^p HDH(LH)^p$ , который можно рассматривать как фотонно-кристаллический микрорезонатор [38]. Буквы H и L относятся к слоям с высоким (H) и низким (L) показателем преломления  $n_H$  и  $n_L$ , и толщинами  $t_H$  и  $t_L$ , соответственно; D – дефектный слой с показателем преломления  $n_D$  и толщиной  $t_D$ ;  $t = t_H + t_L$  – период структуры;  $p$  – число периодов. Дефект заполнен средой с рамановским усилением, которую будем считать четырехуровневыми атомами, как показано на рис. 1.

Рис. 1. Схема четырехуровневого атома, взаимодействующего с тремя полями.



Будем предполагать, что атомы неподвижны и не взаимодействуют друг с другом. Только нижнее основное состояние исходно заселено, состояние  $|2\rangle$  является метастабильным. Переходы  $|0\rangle - |1\rangle$ ,  $|1\rangle - |2\rangle$  и  $|2\rangle - |3\rangle$  разрешены в дипольном приближении, а переход  $|0\rangle - |2\rangle$  дипольно запрещен (рамановский переход).

Три плоские монохроматические волны  $\varepsilon_j(z, t) = E_j \exp[-i(\omega_j t - k_j z)]$  нормально падают на ФК и распространяются вдоль оси  $z$  ( $z = 0$  соответствует внешней границе первого слоя). Индексы  $j = 1, 2, 3$  относятся к полям накачки, пробному и

управляющему, частоты которых соответственно  $\omega_1, \omega_2, \omega_3$ ;  $E_j$  – амплитуда  $j$ -й волны,  $k_j$  – волновое число. Каждое поле взаимодействует только с одним переходом, как показано стрелками на рис. 1. Разность частот  $\omega_1 - \omega_2$  близка к частоте рамановского перехода  $|2\rangle - |0\rangle$ . Отстройка поля накачки от резонанса выбирается такой, чтобы однофотонным поглощением можно было пренебречь. В отсутствие управляющего поля пробное поле испытывает рамановское усиление за счет перекачки энергии из поля накачки в пробное поле, как и в случае спонтанного комбинационного рассеяния [39]. Интенсивность излучения накачки выбирается такой, чтобы порог вынужденного комбинационного (рамановского) рассеяния (ВКР) не был превзойден, но она должна быть достаточной, чтобы имело заметное усиление пробной волны. В отличие от спонтанного рамановского рассеяния здесь происходит фазирование атомных колебаний в объеме, занятом световыми волнами, как при ВКР, но при этом неконтролируемых неустойчивостей не возникает. Третье (управляющее) поле с амплитудой  $E_3$  и частотой  $\omega_3$  взаимодействует с переходом  $|2\rangle - |3\rangle$ . Это поле позволяет управлять рамановским усилением и индуцирует гигантскую кросс-керровскую нелинейность, которая приводит к изменению показателя преломления на частоте пробного поля [33]. Далее будем считать, что  $|E_2| \ll |E_{1,3}|$ .

### Нелинейная восприимчивость среды с активным рамановским усилением

Трехволновое взаимодействие с четырехуровневым атомом удобно описывать с помощью макроскопической нелинейной восприимчивости  $\chi(\omega_2)$ , которую можно вычислить, решая уравнения для матрицы плотности точно по управляющему полю, во втором порядке теории возмущений по полю накачки и в первом порядке по пробному полю [33]. Восприимчивость  $\chi(\omega_2)$  имеет вид

$$\chi(\omega_2) = -i \frac{\beta |G_1|^2 (\Delta_{31}\Delta_{30} - |G_3|^2)}{\Delta_{10}[\Delta_{20}\Delta_{30} + |G_3|^2][\Delta_{12}^*\Delta_{31} + |G_3|^2]}, \quad (1)$$

где  $2G_{1,3} = d_{01,23}E_{1,3}/\hbar$  – частоты Раби для накачки и управляющего полей,

$$\begin{aligned} \beta &= |d_{12}|^2 N/2\hbar, \quad \Delta_{10} = \gamma_{10} + i\Omega_1, \quad \Delta_{20} = \gamma_{20} + i(\Omega_1 - \Omega_2) = \gamma_{20} + i\Omega_{20}, \\ \Delta_{30} &= \gamma_{30} + i(\Omega_1 - \Omega_2 + \Omega_3) = \gamma_{30} + i\Omega_{30}, \quad \Delta_{31} = \gamma_{31} + i(\Omega_3 - \Omega_2) = \gamma_{31} + i\Omega_{31}, \\ \Omega_j &= \omega_j - \omega_{mn} \end{aligned}$$

– частотные отстройки от соответствующих переходов,  $\Omega_{20} = \omega_1 - \omega_2 - \omega_{20}$ ,  $\Omega_{30} = \omega_1 - \omega_2 + \omega_2 - \omega_{30}$ ,  $\Omega_{31} = \omega_3 - \omega_2 - \omega_{31}$ ,  $\omega_{mn}$  и  $\gamma_{mn}$  – частоты и полуширины переходов. При выводе (1) предполагается, что заселено только основное состояние ( $\rho_0 \approx 1$ ) и  $|\Omega_{1,2}| \gg \gamma_{10}, \gamma_{12}, G_1$ .

Когда управляющее поле слабое, т. е.  $|G_3| \ll |\Delta_{30}|$ , восприимчивость (1) можно привести к виду

$$\chi(\omega_2) = -i\beta \frac{|G_1|^2}{\Omega_1 \Omega_2 \Delta_{20}} + i\beta \frac{|G_1|^2 |G_3|^2}{\Omega_1 \Omega_2 \Delta_{20}^2 \Delta_{30}} = \chi_1 + \chi_2. \quad (2)$$

Первое слагаемое в (2) – обычная рамановская восприимчивость [39], мнимая часть которой описывает рамановское усиление, действительная часть – нелинейный показатель преломления с нормальной дисперсией в области рамановского резонанса (рис. 2). Второе слагаемое в (2) обусловлено управляющим полем, которое модифицирует обычную рамановскую восприимчивость. Вблизи рамановского резонанса ( $|\Omega_{20}| < \gamma_{20}$ ) мнимые части  $\chi_1$  и  $\chi_2$  имеют противоположные знаки. Поэтому включение управляющего поля приводит к уменьшению рамановского поглощения (сплошная кривая на рис. 2а) за счет деструктивной интерференции. При  $|\Omega_{20}| > \gamma_{20}$ ,  $\text{Im } \chi_2$  и  $\text{Im } \chi_1$  могут иметь одинаковые знаки в некоторой области значений интенсивности управляющего поля. В этом случае включение управляющего поля приводит к увеличению рамановского усиления – конструктивная интерференция.

При  $|G_3| > \gamma_{30}$  (сильное управляющее поле) в спектре рамановского усиления возникает провал (рис. 2а, штриховая линия), т. е. пик усиления расщепляется в дублет, а дисперсия в этой области изменяется от нормальной к аномальной. Такое поведение показателя усиления обусловлено расщеплением уровня  $|2\rangle$  под действием управляющего поля. В области нормальной дисперсии групповая скорость пробного импульса может быть много меньше скорости света в вакууме [30, 37]. в случае аномальной дисперсии групповая скорость может превышать скорость света в вакууме (быстрый свет) [33].

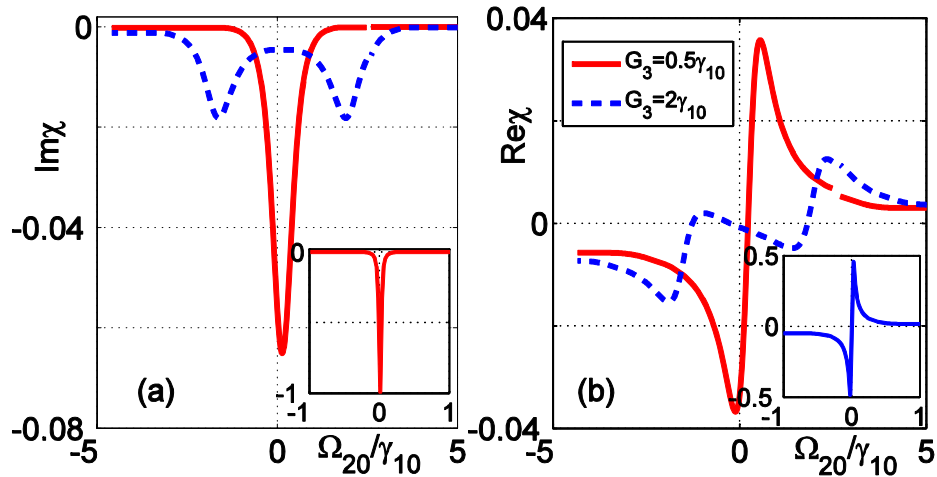


Рис. 2. Нормированные зависимости (а)  $\text{Im } \chi(\omega_2)$  и (б)  $\text{Re } \chi(\omega_2)$  как функция отстройки от рамановского резонанса  $\Omega_{20} = \Omega_1 - \Omega_2$  ( $\Omega_2$  изменяется) при различных значениях частоты Раби  $G_3$ .  $G_1 = 5\gamma_{10}$ ,  $\Omega_{30} = 0$ . Вставка: те же самые зависимости при  $G_3 = 0$ .

## Метод расчета коэффициента пропускания

В стационарном приближении поле  $\varepsilon_j(z,t) = E_j \exp[-i(\omega_j t - k_j z)]$  ( $i = 1, 2, 3$ ) в  $j$ -м слое ( $j$  соответствует слоям  $H$ ,  $L$  и  $D$ ) можно рассматривать как суперпозицию прямой (падающей) и обратной (отраженной) волн:

$$E_{i,j} = A_{i,j}(z) \exp[iq_{i,j}(z - z_j)] + B_{i,j}(z) \exp[-iq_{i,j}(z - z_j)],$$

где  $A_{i,j}$  and  $B_{i,j}$  – амплитуды прямой и обратной волны, соответственно;  $q_{i,j} = k_i n_{ij}$ ,  $k_i = 2\pi / \lambda_i$ ,  $n_{ij}$  – показатель преломления  $i$ -й волны в  $j$ -м слое. Амплитуды  $A_{i,j}$  и  $B_{i,j}$  можно определить из соответствующих волновых уравнений методом рекуррентных соотношений [23, 40]. Для этих целей разбивают все слои ФК на достаточно большое число  $K$  подслоев так, чтобы в любом подслое  $m$ , поля можно было считать постоянными внутри подслоя. Используя граничные условия для электрической и магнитной компонент на границе раздела между подслоями с индексом  $m$  и  $m+1$  (в дальнейшем индекс  $i$  опущен), получают систему уравнений, связывающих амплитуды полей этих соседних слоев

$$\begin{aligned} A_m + B_m &= g_{m+1}^{-1} A_{m+1} + g_{m+1} B_{m+1}, \\ q_m (A_m - B_m) &= q_{m+1} (g_{m+1}^{-1} A_{m+1} - g_{m+1} B_{m+1}), \end{aligned} \quad (3)$$

где  $g_m = \exp(iq_m t_m)$ ,  $m = 1, 2, \dots, K+1$ ,  $t_m = z_{m+1} - z_m$  – толщины подслоев. Предполагается, что толщина последнего подслоя  $t_{K+1} \equiv 0$ . Функции  $g_m$  учитывают изменение фаз волн и их ослабление или усиление в  $m$ -м подслое.

Вводя амплитудные коэффициенты отражения  $R_m = B_m / A_m$ , из (3) можно получить рекуррентное соотношение, которые связывают коэффициенты  $R_m$  и  $R_{m+1}$  в соседних подслоях

$$R_m = \frac{r_m + g_{m+1}^2 R_{m+1}}{1 + r_m g_{m+1}^2 R_{m+1}}. \quad (4)$$

Здесь  $r_m = (q_m - q_{m+1}) / (q_m + q_{m+1})$ . Используя (4), находим все  $R_m$ , начиная с правой границы ФК. Учитывая граничное условие  $R_{K+1} = 0$  и выражая  $A_{m+1}$  через  $A_m$  в произвольном подслое  $m$  получаем:

$$A_{m+1} = A_m \frac{1 + R_m}{g_{m+1}^{-1} + g_{m+1} R_{m+1}}. \quad (5)$$

Используя (5), определяем все  $A_m$ , начиная с левой границы ФК. Затем вычисляем амплитуды для обратной волны  $B_m = A_m R_m$ . Спектр пропускания пробного поля определяется как

$$T = \left| \frac{A_{2L}}{A_{20}} \right|^2, \quad (6)$$

где  $A_{20}$  и  $A_{2L}$  – амплитуда пробного поля на входе и выходе ФК.

## Результаты и обсуждение

Были рассчитаны спектры пропускания ФК для пробной волны при различных значениях частоты Раби управляющего поля и заданном значении частоты Раби поля накачки. Для численных расчетов использовались параметры атомов натрия как среды с рамановским усилением. Длины волн накачки, пробного и управляющего поля близки к  $D_1$ , а частота рамановского перехода близка к значению 1.8 ГГц. Остальные параметры:  $\gamma_{10} = \gamma_{30} = 2\pi \times 5.7 \times 10^6 \text{ с}^{-1}$ ,  $\Omega_1 = 30\gamma_{10}$ ,  $\gamma_{20} = 2\pi \times 10^5 \text{ с}^{-1}$ ,  $N = 10^{12} \text{ см}^{-3}$ . Параметры ФК были выбраны следующими:  $p = 5$ ,  $n_H d_H = n_L d_L = \lambda / 4$ ,  $d_D = \lambda / 2$ ,  $n_H = 2.35$ ,  $n_L = 1.45$ . При указанных параметрах дефектная мода (ДМ) находится в центре запрещенной зоны, а ее спектральная ширина достаточна, чтобы все три частоты попадали в эту полосу пропускания. При этом резонансная частота ДМ совпадает с частотой пробной волны при рамановском резонансе  $\Omega_{20} = 0$ .

Световые поля локализуются в дефекте таким образом, что в центре имеется максимум, а вблизи краев дефекта поля близки к нулю. Интенсивность накачки и управляющего поля в центре дефекта примерно в 700 и 200 раз больше, чем на входе ФК. Показатель преломления дефекта для пробного поля вычислялся по формуле  $n_D = 1 + 2\pi N \text{Re } \chi(\omega_2)$  [41], где  $\chi(\omega_2)$  определяется выражением (1). Так как поля в дефектном слое распределены неоднородно, то показатель усиления и преломления являются функциями координаты  $z$ . Частоты Раби в дефекте  $G(z)$  связана с частотой Раби  $g$  на входе ФК соотношением:  $G(z) = gF(z)$ , где фактор увеличения поля в дефекте  $F(z) = |E(z)| / |E_{in}|$ ,  $E(z)$  – распределение амплитуды поля в дефекте.

## Спектры пропускания

Рассчитанные спектры пропускания при различных значениях частоты Раби управляющего поля на входе ФК ( $g_3$ ) приведены на рис. 3. Исходно мы выбрали частоту Раби поля накачки на входе ФК  $g_1 = 0.2\gamma_{10}$ , чтобы пропускание пробного поля было близко к нулю ( $T \ll 1$ ). Это значение соответствует правой ветви зависимости коэффициента пропускания пробного поля как функции  $g_1$  (левая вставка на рис. 3) [36, 37]. В этом случае в спектре пропускания имеется провал. При увеличении интенсивности управляющего поля пропускание возрастает, и, начиная с некоторого значения, провал превращается в пик усиления. Таким образом, с помощью управляющего поля можно контролировать пропускание ФК от усиления ( $T > 1$ ) до практически полного подавления ( $T \ll 1$ ). Аналогичное явление имеет место при отражении пробной волны.

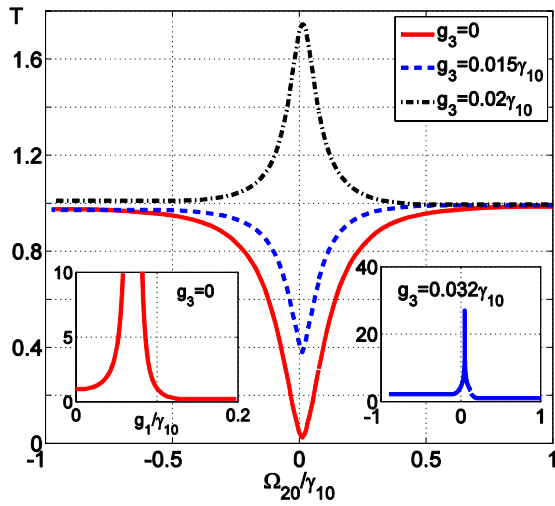


Рис. 3. Спектр пропускания ФК для пробной волны при различных значениях частоты Раби управляющего поля на входе при  $g_1 = 0.2\gamma_{10}$ . На левой вставке приведена зависимость пропускания пробного поля от частоты Раби поля накачки  $g_1$  при рамановском резонансе  $\Omega_{20} = 0$  и  $g_3 = 0$ .

### Распространение пробного импульса

Пусть теперь пробное поле является гауссовским импульсом, а накачка и управляющее поле – непрерывные монохроматические волны. Спектр прошедшего пробного импульса  $E_{2t}(\omega)$  можно определить, зная коэффициент пропускания  $T(\omega)$ :  $E_{2t}(\omega) = T(\omega)E_{2i}(\omega)$ , где  $E_{2i}(\omega)$  – спектр пробного импульса на входе ФК. Применяя обратное Фурье-преобразование, для интенсивности пробного импульса на выходе ФК можно получить следующее выражение [29, 42]

$$I_{2t}(t) \propto \left| \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} T(\omega) E_{2i}(\omega) \exp(-i\omega t) d\omega \right|^2. \quad (7)$$

В рассматриваемом приближении длительность пробного импульса  $\tau_2$  должна удовлетворять условию  $\tau_2 \ll |\Delta_{20}|^{-1}$  [32].

Сначала рассмотрим случай, когда управляющее поле отсутствует ( $g_3 = 0$ ). Рисунок 4а демонстрирует прошедший через ФК пробный гауссовский импульс для двух значений частоты Раби поля накачки на входе:  $g_1 = 0.047\gamma_{10}$  соответствует левой ветви зависимости коэффициента пропускания как функции частоты Раби поля накачки, а  $g_1 = 0.089\gamma_{10}$  – правой ветви (левая вставка на рис. 3). Видно, что в зависимости от интенсивности поля накачки пробный импульс на выходе ФК может как отставать (штриховая кривая на рис. 4а), так и опережать (штрихпунктирная кривая) опорный импульс (сплошная кривая).

На рис. 5 показан прошедший гауссовский пробный импульс при разных значениях управляющего поля  $g_3$  и заданном значении  $g_1$ . Интенсивность поля накачки выбрана такой, чтобы в отсутствие управляющего поля пропускание пробного было близко к нулю (жирная сплошная кривая). Видно, что в ФК с рамановской нелинейностью в дефекте можно контролировать пропускание пробного импульса от практически полного подавления ( $T \ll 1$ ) до усиления ( $T > 1$ ), изменяя интенсивность управляющей волны. Таким образом, при соответствующем выборе параметров ФК с рамановским усилением в дефекте может работать как оптический транзистор.



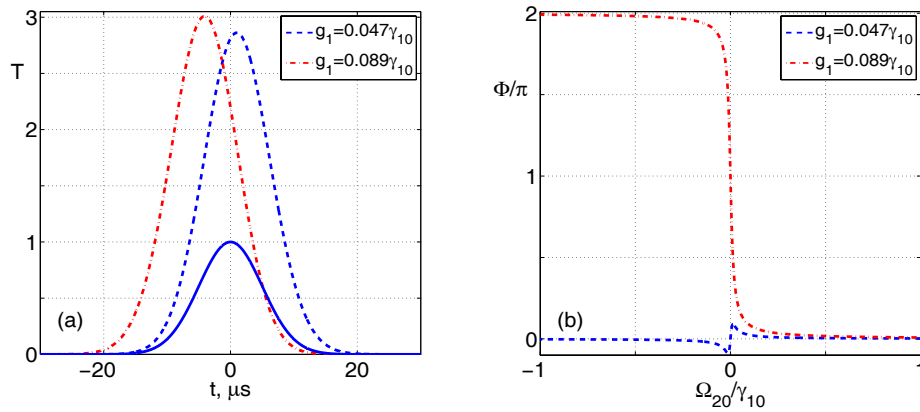
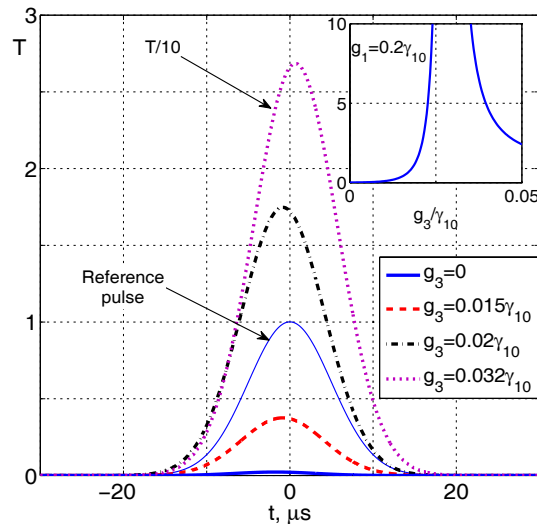


Рис. 4. (а) – пробный импульс, прошедший через ФК с рамановским усилением при различных значениях частоты Раби  $g_1$  поля накачки на входе ФК. Сплошная кривая соответствует пробному импульсу, прошедшему расстояние в вакууме, равное длине фотонного кристалла – опорный импульс. (б) – спектральная зависимость фазы пробной волны на выходе ФК.

Рис. 5. Пробный импульс, прошедший через ФК с активным рамановским усилением при различных значениях частоты Раби управляющего поля  $g_3$ . Жирная сплошная кривая – прошедший пробный импульс в отсутствие управляющего поля. Тонкая сплошная кривая соответствует опорному импульсу. Длительность пробного импульса 20 мкс,  $g_1 = 0.2\gamma_{10}$ . На правой вставке показана зависимость пропускания пробной волны как функция  $g_3$ .



Интенсивность управляющего поля зависит от ряда факторов (однофотонная отстройка, ширина рамановского резонанса, добротность ДМ и другие). Ширина пробного импульса ограничивается временем жизни когерентности рамановского перехода [35].

Из рис. 5 также видно, что в зависимости от интенсивности управляющего поля пробный импульс может либо отставать от опорного импульса, либо его опережать. На рис. 6 приведен коэффициент пропускания  $T$  для пробной волны как функция частоты Раби управляющего поля  $g_3$  при  $g_1 = 0.2\gamma_{10}$ . Коэффициент пропускания с увеличением  $g_3$  сначала растет, но при превышении некоторого значения он уменьшается. Когда  $g_3$  соответствует правой ветви кривой на вставке к рис.6, пробный импульс опережает опорный импульс, а при  $g_3$  соответствующей левой ветви он отстает от опорного.

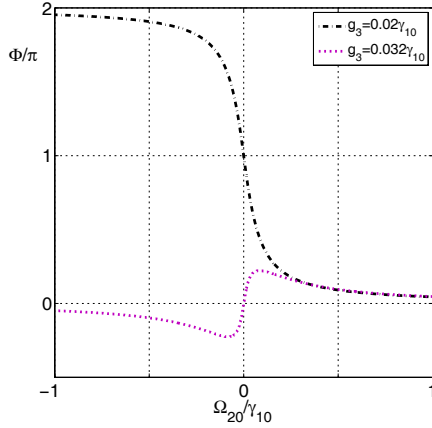


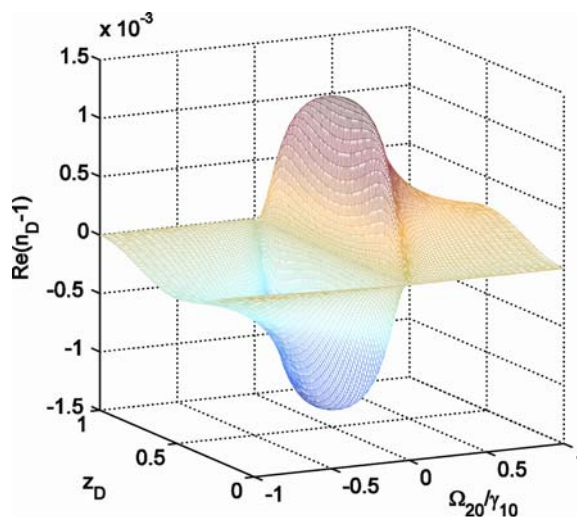
Рис. 6. Спектральная зависимость фазы прошедшей пробной волны на выходе ФК.

В ФК временная (групповая) задержка  $\tau_d$  пробного импульса относительно опорного импульса определяется  $\tau_d = t_0(c/v_g - 1)$ ,  $t_0$  – время прохождения импульса в вакууме,  $v_g = c/n_g$  – групповая скорость и  $n_g$  – индекс групповой скорости [43, 44]. Групповая скорость импульса зависит от типа дисперсии (нормальная или аномальная), поэтому полученные результаты можно объяснить, используя эффективный показатель преломления  $n_{\text{eff}}(\omega) = n(\omega) + ik(\omega)$  для рассматриваемой ФК структуры, который может быть определен через амплитудный коэффициент пропускания  $t_a = \sqrt{T} \exp[i\Phi(\omega)]$ , где  $\Phi(\omega)$  – фаза пробной волны на выходе ФК [45, 46]. Реальная часть  $n(\omega) = \text{Re} n_{\text{eff}}(\omega)$  имеет вид  $n(\omega) = c\Phi(\omega)/\omega L$ , а мнимая часть  $k(\omega) = \text{Im} n_{\text{eff}}(\omega)$  описывается выражением  $k(\omega) = -c \ln T(\omega)/2\omega L$ . Очевидно, что  $n(\omega)$  или  $\Phi(\omega)$  описывает дисперсионные свойства ФК структуры, а  $k(\omega)$  ответственно за усиление или диссипацию в такой структуре. Отметим, что для ФК с бездисперсионным дефектом (без усиливающей среды) дисперсия в области ДМ нормальная и, следовательно, групповая скорость меньше скорости света в вакууме [44].

На рис. 6 приведена спектральная зависимость фазы  $\Phi(\omega)$  прошедшей пробной волны для двух значений  $g_3$ :  $g_3 = 0.02\gamma_{10}$ , которая соответствует левой ветви кривой, изображенной на вставке к рис. 5, а  $g_3 = 0.032\gamma_{10}$  соответствует правой ветви кривой на том же рисунке. В первом случае дисперсия аномальная и поэтому скорость распространения импульса больше скорости света в вакууме (superluminal propagation или быстрый свет). В результате пробный импульс опережает опорный импульс. Во втором случае дисперсия нормальная, и скорость распространения пробного импульса меньше скорости света в вакууме (subluminal propagation или медленный свет) – пробный импульс отстает от опорного. Аналогичным образом объясняется случай распространения пробного импульса в отсутствии управляющего поля (рис. 4).

Отметим, что при указанных значения частоты Раби управляющего поля, дисперсия среды в дефекте нормальная (см. рис. 7). Таким образом, природа изменения дисперсии в данном случае отличается от рассмотренной в работах [33, 34]. Она обусловлена структурной дисперсией ФК.

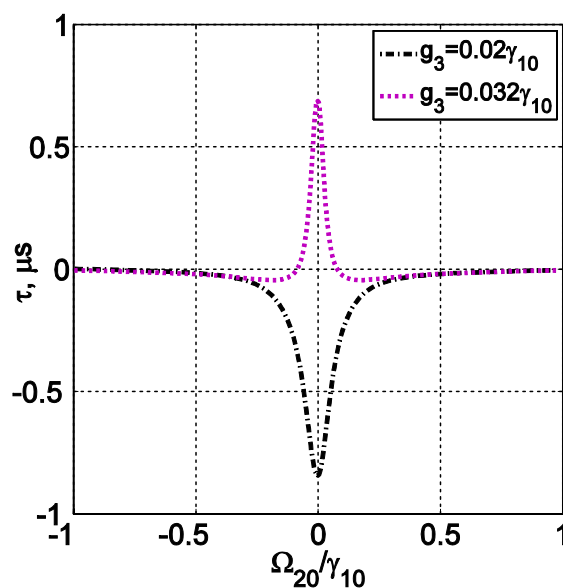
Рис. 7. Зависимость  $\text{Re}(n_D - 1)$  как функция отстройки  $\Omega_{20}$  и нормированной координаты  $z_D$  в дефектном слое для  $g_3 = 0.02\gamma_{10}$  и  $g_1 = 0.2\gamma_{10}$ .



Групповую задержку пробного импульса можно определить как  $\tau_d = \partial\Phi_g / \partial\omega|_{\omega=\omega_0}$ , где  $\omega_0$  – несущая частота [47]. На рис. 8 показана зависимость групповой задержки  $\tau_d$  от отстройки от рамановского резонанса  $\Omega_{20}$  при тех же значения  $g_3$ , что и на рис. 6.

При рамановском резонансе групповые задержки максимальные:  $\tau_d(g_3 = 0.02\gamma_{10}) = -084$  мкс, и  $\tau_d(g_3 = 0.032\gamma_{10}) = 068$  мкс. Они хорошо соответствуют задержкам, показанным на рис. 5.

Рис. 8. Групповая задержка  $\tau_d$  как функция отстройки от рамановского резонанса  $\Omega_{20}$  для разных значения  $g_3$ .



## Заключение

Мы предложили схему для полностью оптического переключения на основе ФК с дефектом, содержащим четырехуровневую среду с активным рамановским усилением. В отличие от схем с ЭИП прозрачностью, которые являются абсорбционными, обсуждаемая здесь схема основана на управлении рамановского усиления с помощью когерентного управляющего низко энергетического поля. В такой структуре при определенных условиях имеет ме-

сто как усиление ( $T > 1$ ), так и практически полное подавление прошедшей пробной волны, т. е. такое устройство может работать как оптический транзистор, где управляющее поле играет роль «базы» в электронном транзисторе. Также показано, что в такой структуре можно контролировать дисперсию от нормальной до аномальной варьируя интенсивность управляющего поля, а значит скоростью распространения пробного импульса от субсветовой ( $v_g \ll c$ ) до сверхсветовой ( $v_g > c$ ). Появление больших положительных и отрицательных групповых задержек есть результат связи брэгговского и рамановского резонансов. Использование полупроводниковых гетероструктур как нелинейных сред с управляемым рамановским усилением представляет большой интерес. Это открывает новые перспективы для развития быстрых нелинейных переключателей затворов для информационных систем.

Работа частично поддержана грантами РАН №24.29, № 24.31 № 3.9.5, СО РАН № 43 and № 101, и Министерства образования и науки РФ (госконтракт № 14.V37.21.0730).

### Литература

1. H. M. Gibbs, Optical Bistability: Controlling Light with Light (Academic, New York, 1985).
2. S. E. Harris and Y. Yamamoto, Phys. Rev. Lett. 81, 3611 (1998).
3. H. Schmidt and A. Imamoglu, Opt. Lett. 21, 1936 (1996).
4. M. Yan, E. G. Richey, and Y. Zhu, Phys. Rev. A 64, 041801 (2001).
5. D. A. Braje, V. Bali'c, G. Y. Yin, and S. E. Harris, Phys. Rev. A 68, 041801 (2003).
6. Y.-F. Chen, Z.-H. Tsai, Y.-C. Liu, and I. A. Yu, Opt. Lett. 30, 3207 (2005).
7. W. Jiang, Q.-F. Chen, Y.-S. Zhang, and G.-C. Guo, Phys. Rev. A 73, 053804 (2006).
8. H. Wang, D. Goorskey, and M. Xiao, Phys. Rev. A 65, 051802 (2002).
9. H. Schmidt and R. J. Ram, Appl. Phys. Lett. 76, 3173 (2000).
10. Brown A. Joshi, and M Xiao, Appl. Phys. Lett. 83, 1301 (2003).
11. W. Brown and M. Xiao, Opt. Lett. 30, 699 (2005).
12. H. Kang, G. Hernandez, J. Zhang, and Y. Zhu, Phys. Rev. A 73, 011802 (2006).
13. M. Fleischhauer, A. Imamoglu, and J. P. Marangos, Rev. Mod. Phys. 77, 633 (2005).
14. H. Kang and Y. Zhu, Phys. Rev. Lett. 91, 093601 (2003).
15. H.-Y. Lo, Y.-C. Chen, P.-C. Su, H.-C. Chen, J.-X. Chen, Y.-C. Chen, I. A. Yu, and Y.-F. Chen, Phys. Rev. A 83, 041804 (2011).
16. H. Wang, D. Goorskey, and M. Xiao, Opt. Lett. 27, 1354 (2002).
17. X. Wei, J. Zhang, and Y. Zhu, Phys. Rev. A 82, 033808 (2010).
18. J. Sheng, X. Yang, U. Khadka, and M. Xiao, Opt. Express 19, 17059 (2011).
19. Clader, S. Hendrickson, R. Camacho, and B. Jacobs, Opt. Express 21, 6169 (2013).
20. D. Clader and S. M. Hendrickson, J. Opt. Soc. Am. B 30, 1329 (2013).
21. M. Soljagic and J. D. Joannopoulos, Nat Mater 3, 211 (2004).

22. M. Soljacic, E. Lidorikis, L. V. Hau, and J. D. Joannopoulos, *Phys. Rev. E* 71, 026602 (2005).
23. В. Г. Архипкин, С. А. Мысливец, *Квант. Электрон.* 39, 157 (2009).
24. J. Tidstrom, C. W. Neff, and L. M. Andersson, *J. Opt.* 12, 035105 (2010).
25. M. Soljacic, E. Lidorikis, J. D. Joannopoulos, and L. V. Hau, *Appl. Phys. Lett.* 86, 171101 (2005).
26. P. S. Light, F. Benabid, G. J. Pearce, F. Couny, and D. M. Bird, *Appl. Phys. Lett.* 94, 141103 (2009).
27. S. Ghosh, A. R. Bhagwat, C. K. Renshaw, S. Goh, A. L. Gaeta, and B. J. Kirby, *Phys. Rev. Lett.* 97, 023603 (2006).
28. M. Bajcsy, S. Hofferberth, V. Balic, T. Peyronel, M. Hafezi, A. S. Zibrov, V. Vuletic, and M. D. Lukin, *Phys. Rev. Lett.* 102, 203902 (2009).
29. V. G. Arkhipkin and S. A. Myslivets, *Phys. Rev. A* 86, 063816 (2012).
30. M. G. Payne and L. Deng, *Phys. Rev. A* 64, 031802 (2001).
31. K. J. Jiang, L. Deng, and M. G. Payne, *Phys. Rev. A* 74, 041803 (2006).
32. K. J. Jiang, L. Deng, and M. G. Payne, *Phys. Rev. A* 76, 033819 (2007).
33. G. S. Agarwal and S. Dasgupta, *Phys. Rev. A* 70, 023802 (2004).
34. K. J. Jiang, L. Deng, E. W. Hagley, and M. G. Payne, *Phys. Rev. A* 77, 045804 (2008).
35. R. B. Li, L. Deng, and E. W. Hagley, *Phys. Rev. Lett.* 110, 113902 (2013).
36. V. G. Arkhipkin and S. A. Myslivets, *Phys. Rev. A* 80, 061802 (2009).
37. В. Г. Архипкин, С. А. Мысливец, *ЖЭТФ* 139, 1018 (2011).
38. K. J. Vahala, *Nature* 424, 839 (2003).
39. С. А. Ахманов, Н. И. Коротеев, *Методы нелинейной оптики с спектроскопии рассеяния света.* (Наука, Москва, 1981).
40. V. Balakin, V. A. Bushuev, B. I. Mantsyzov, I. A. Ozheredov, E. V. Petrov, A. P. Shkurinov, P. Masselin, and G. Mouret, *Phys. Rev. E* 63, 046609 (2001).
41. R. W. Boyd, *Nonlinear optics* (London: Academic Press, 1992).
42. J. Zhang, G. Hernandez, and Y. Zhu, *J. Mod. Opt.* 56, 1955 (2009).
43. P. W. Milonni, *Fast Light, Slow Light and Left-Handed Light* (Taylor & Francis Group, New York, 2005).
44. R. W. Boyd, *J. Opt. Soc. Am. B* 28, A38 (2011).
45. N.-H. Liu, S.-Y. Zhu, H. Chen, and X. Wu, *Phys. Rev. E* 65, 046607 (2002).
46. M. Centini, C. Sibilina, M. Scalora, G. D'Aguanno, M. Bertolotti, M. J. Bloemer, C. M. Bowden, and I. Nefedov, *Phys. Rev. E* 60, 4891 (1999).
47. V. S. C. M. Rao, S. Gupta, and G. S. Agarwal, *Opt. Lett.* 29, 307 (2004).

## КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА В ЛЁГКОЙ И ТЯЖЁЛОЙ ВОДЕ

Водчиц А. И.<sup>1</sup>, Войнов Ю. П.<sup>2</sup>, Горелик В. С.<sup>2</sup>, Злобина Л. И.<sup>2</sup>,  
Кудрявцева А. Д.<sup>2</sup>, Орлович В. А.<sup>1</sup>, Свербиль П. П.<sup>2</sup>, Чернега Н. В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси,  
Минск, 220072, Белоруссия

<sup>2</sup>Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН, Москва, 119991, Россия  
*E-mail: gorelik@sci.lebedev.ru*

Молекулярная структура воды обусловлена как строением ее молекул, так и формированием так называемого дальнего порядка, приводящего к образованию микрокластеров и пространственно организованной «сетки». При введении в воду различных объектов в виде растворенных компонентов или частиц, находящихся во взвешенном состоянии, молекулярная структура воды может существенно видоизменяться.

Весьма эффективными методами анализа молекулярной структуры и состава воды является спектроскопия вторичного излучения, включая комбинационное рассеяние (КР) и фотолюминесценцию (ФЛ) [1]. Характерным свойством воды является ее прозрачность в широком спектральном диапазоне, включающем в себя как видимую область, так и большой ультрафиолетовый участок спектра. В связи с этим весьма перспективным при изучении воды и водных сред является использование для возбуждения спектров ФЛ и КР лазерных источников света как видимого, так и ультрафиолетового диапазонов. В данной работе приводятся результаты экспериментальных исследований спектров КР и ФЛ лёгкой и тяжёлой воды, а также водных взвесей при использовании лазерных источников света нескольких типов.

### Экспериментальная техника

В качестве источников возбуждающего излучения использовались линии генерации и их оптические гармоники лазера на парах меди (510.6; 578.2; 255.3; 271.2; 289.1 nm) и лазера на алюмоиттриевом гранате (1064; 532.0 nm). Средняя мощность излучения лазера на парах меди составляла 0.1–5.0 W при работе в импульсно–периодическом режиме. Короткие (20 ns) импульсы генерации следовали с большой частотой повторения (104 Hz) с пиковой мощностью 104 – 105 W. Высокая пиковая мощность лазерного излучения позволила осуществить эффективное удвоение и сложение частот линий генерации лазера на парах меди при использовании в качестве нелинейно–оптических преобразователей кристаллов ВаВ<sub>2</sub>О<sub>4</sub>. При этом на выходе лазерной установки было получено ультрафиолетовое излучение с длинами волн 255.3; 271.2 и 289.1 nm. Использование селективного элемента в лазерном резонаторе позволило выделять только одну из линий возбуждения.

Для получения спектров вынужденного КР в воде весьма эффективной оказалась вторая оптическая гармоника лазера YAG:Nd<sup>3+</sup> с длиной волны из-

лучения  $\lambda = 510.6 \text{ nm}$ . Такой лазер обеспечивал генерацию в импульсно–периодическом режиме сверхкоротких импульсов (около 100 ps) с частотой повторений 100 Hz при средней мощности 10–100 mW.

Вторичное излучение, возникающее в кювете с водой, направлялось кварцевым конденсором на щель монохроматора или с помощью кварцевого световода на вход малогабаритного полихроматора, позволяющего с помощью многоэлементного приёмника излучения регистрировать спектры вторичного излучения в широком спектральном диапазоне (200–800 nm).

### Особенности спектров КР и ФЛ различных проб воды, возбуждаемых ультрафиолетовым лазерным источником света

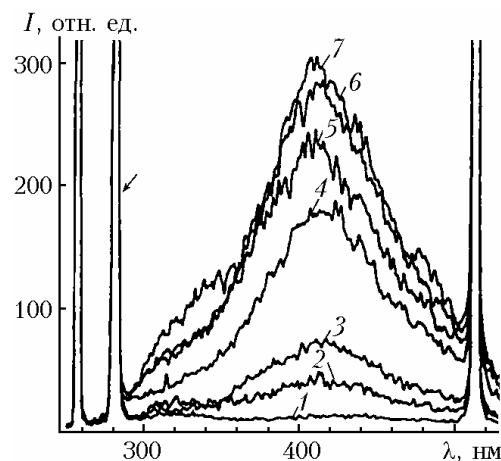
Известно [2,3], что в спектре КР воды присутствуют полосы, соответствующие трем фундаментальным типам колебаний молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ :  $A_1$ -тип,  $\nu_1 = 3450 \text{ cm}^{-1}$  (валентное полносимметричное колебание);  $A_1$ -тип,  $\nu_2 = 1645 \text{ cm}^{-1}$  (деформационное полносимметричное колебание) и  $B_1$ -тип,  $\nu_3 = 3830 \text{ cm}^{-1}$  (валентное неполносимметричное колебание).

Для исследования спектров КР воды нами были подготовлены различные пробы, полученные путем очистки исходной воды с помощью фильтров, разработанных к настоящему времени.

Рис. 1 иллюстрирует результаты анализа спектров ФЛ нескольких проб воды, полученных с использованием различных фильтров. На этом рисунке слева присутствует возбуждающая линия ( $\lambda = 255.3 \text{ nm}$ ); с увеличением длины волны (в стоксовой области) обнаруживается интенсивный пик (показан стрелкой), соответствующий спонтанному КР на полносимметричном колебании  $\nu_1 = 3450 \text{ cm}^{-1}$  молекул воды. При больших значениях длин волн проявляются полосы ФЛ, обусловленные присутствием ароматических хромофоров в пробах воды. Наибольший сигнал ФЛ обнаруживается для исходной пробы воды, взятой из водопровода (кривая 7). Применение различных фильтров для очистки воды приводит к снижению сигнала фотолюминесценции, что свидетельствует об уменьшении концентрации ароматических соединений в анализируемых пробах (кривые 1–6).

Рис. 1. Спектры КР и ФЛ различных проб воды:  
1 – «Аквафор Модерн», 2 – «Барьер»,  
3 – «Спринг», 4 – «Парагон», 5 – «Бриз»,  
6 – «Гейзер», 7 – исходная вода из водопроводной сети г. Москвы.

Стрелка соответствует положению линии КР валентного колебания  $\nu_1 (A_1)$  молекулы воды.



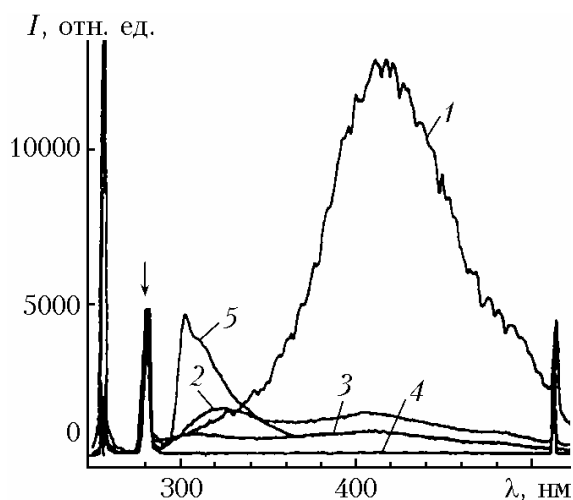


Рис. 2. Спектры КР и ФЛ водных проб: 1, 2 – вода из водопроводной сети г. Москвы, 3 – «чистая» вода из Подмосковья, 4 – вода, очищенная с помощью фильтра «Аквафор Модерн», 5 – водный раствор флуорена с концентрацией 1  $\mu\text{g/l}$ . Возбуждение линией 255.3 нм. Стрелка показывает положение линии КР полносимметричного колебания  $\nu_1(A_1)$  молекулы воды.

Как видно из рис. 1, кривая 1 (получена при использовании фильтра «Аквафор Модерн») характеризуется минимальной интенсивностью ФЛ, что соответствует наименьшей концентрации ароматических компонентов. Для проведения количественного анализа были приготовлены образцы водных сред с различным содержанием ароматического компонента – флуорена.

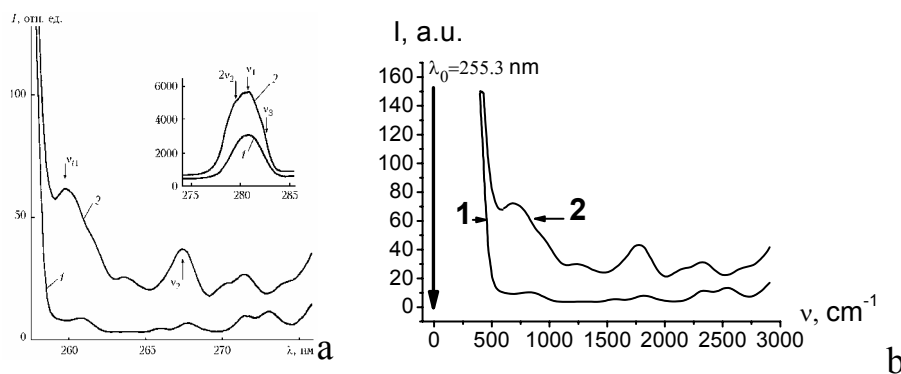
Рис. 2 иллюстрирует спектры ФЛ пробы воды, очищенной с помощью фильтра «Аквафор Модерн» (кривая 4), водного раствора флуорена с концентрацией 1  $\mu\text{g/l}$  (кривая 5), а также других проб воды (кривые 1, 2, 3), взятых из природных источников. Из этого рисунка следует, что концентрация ароматических компонентов в пробе, соответствующей кривой 4, находится на предельно низком уровне – 1  $\text{ng/l}$ . Это свидетельствует о высокой эффективности фильтра «Аквафор Модерн». Для пробы 1, взятой из природного источника, уровень концентрации превышает ПДК (1  $\mu\text{g/l}$ ). В пробах 2, 3 концентрация ароматических компонентов оказывается ниже уровня ПДК, т. е. пригодна для употребления.

Наряду с установлением присутствия ароматических компонентов в воде, важно установить степень её структурированности, т. е. условий формирования квазикристаллической сетки микрокластеров, что наиболее благоприятно для усвоения воды организмом человека. Информация о квазикристаллической микроструктуре воды может быть получена при анализе низкочастотных спектров КР воды [3–5], соответствующих решеточным модам микрокластеров трансляционного и либрационного типов [6–13].

Рис. 3(а,б) иллюстрирует спектры КР двух проб воды. Кривая 2 соответствует воде, прошедшей обработку через фильтр «Аквафор Модерн»; кривая 1 – пробе воды, взятой из водопроводной сети г. Москвы. На вставке рис. 3а показана область валентного колебания  $\nu_1(A_1)$ , а на основной части этого рисунка – низкочастотная область спектра КР и область, соответствующая полносимметричному деформационному колебанию  $\nu_2(A_1)$ .



Рис. 3. Спектры КР двух проб воды; а – полный спектр КР (в длинах волн), включающий область внутримолекулярного полностью симметричного колебания валентного типа (на вставке).



Как видно из этого рисунка, спектр КР, соответствующий «чистой» воде (кривая 2 – проба после фильтра «Аквафор Модерн»), характеризуется интенсивными линиями фундаментальных колебаний  $\nu_1(A_1)$  и  $\nu_2(A_1)$ ; присутствует также довольно интенсивная полоса  $\nu_{1l}$  в области частоты, соответствующей либрационным движениям микрокластеров кластеров  $H_2O$  [3–5]. На кривой 1, соответствующей неочищенной воде, имеется также ряд дополнительных пиков, обусловленных проявлением полос КР примесных компонентов.

На рис. 4 (а, б) представлены спектры КР лёгкой воды  $H_2O$ , очищенной фильтром «Аквафор Модерн», тяжелой воды  $D_2O$  и смесей тяжелой и легкой воды соответственно. Для тяжелой воды (рис. 4б, спектр 3) характерно присутствие непрерывного фона в области внутримолекулярных частот; при этом колебание  $\nu_2(A_1)$  практически не обнаруживается в спектре КР. В смесях тяжелой и легкой воды (см. рис. 4б, спектры 1 и 2) проявляются две интенсивные полосы, обусловленные валентными колебаниями  $\nu_1(A_1)$  лёгкой и тяжёлой воды соответственно. В области микрокластерных мод интенсивность в спектре КР для смеси резко падает по сравнению с лёгкой водой, что свидетельствует о разрушении квазикристаллической структуры в смесях.

Присутствие межмолекулярных мод либрационного и трансляционного типа в спектрах КР лёгкой воды (табл. 1, рис. 3, 4) свидетельствует об образовании квазикристаллической сетки молекулярных кластеров, т. е. характеризует степень структурированности воды. Структурированность воды является важным фактором, связанным с эффективностью усвоения воды клетками живых организмов. Таким образом, интенсивность низкочастотных полос КР, обусловленных микрокластерными модами, может служить дополнительным критерием качества воды.

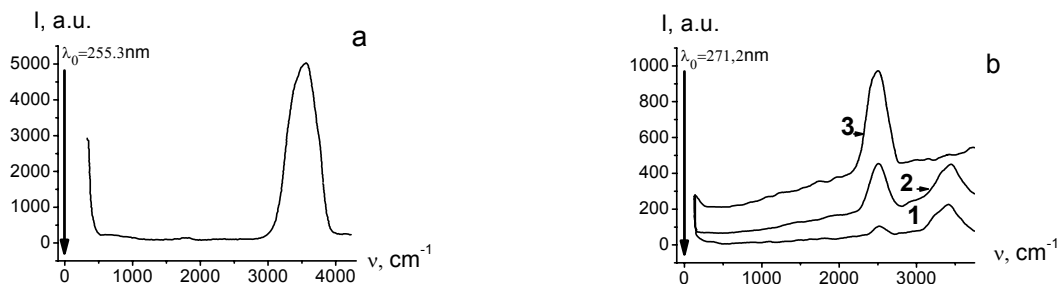


Рис. 4. Спектры КР лёгкой и тяжёлой воды; а –  $H_2O$ , возбуждение линией с длиной волны 255.3 nm; б –  $D_2O$  (спектр 3) и смеси лёгкой и тяжёлой воды (спектры 2 и 1), возбуждение линией с длиной волны 271.2 nm.

Таблица 1. Частоты внутримолекулярных и межмолекулярных колебаний молекул воды, проявляющихся в спектрах КР.

Тип колебания	Частота, $\text{cm}^{-1}$	Тип колебания	Частота, $\text{cm}^{-1}$
$\nu_{11}$ H <sub>2</sub> O	475 [3]; 510 [4]; 450 [1]; 470	$\nu_{h2}$ D <sub>2</sub> O	176 [3]; 170 [4]; 175 [1]; 170
$\nu_{12}$ H <sub>2</sub> O	758 [3]; 780 [4]; 780 [1]; 760	$\nu_{11}$ D <sub>2</sub> O	350 [5]; 375 [1]; 380
$\nu_2(A_1)$ H <sub>2</sub> O	1645 [1]; 1650		
$\nu_1(A_1)$ H <sub>2</sub> O	3450 [1]; 3450	$\nu_1(A_1)$ D <sub>2</sub> O	2520 [6]; 2520
$\nu_3(A_1)$ H <sub>2</sub> O	3630 [1]; 3630	$\nu_3(A_1)$ D <sub>2</sub> O	2680 [6]; 2670

### Вынужденное комбинационное рассеяние в лёгкой и тяжёлой воде

Остановимся на результатах исследований спектров вынужденного комбинационного рассеяния (ВКР) в лёгкой и тяжёлой воде. Возбуждение ВКР при этом осуществлялось пикосекундными импульсами второй оптической гармоники лазера YAG:Nd<sup>3+</sup> в короткой кювете (длиной около 1 см). Схема экспериментальной установки и характеристики используемой аппаратуры приведены в работах [14–16]. На рис. 5а присутствует интенсивный максимум  $\nu_1(A_1)$  ВКР в лёгкой воде.

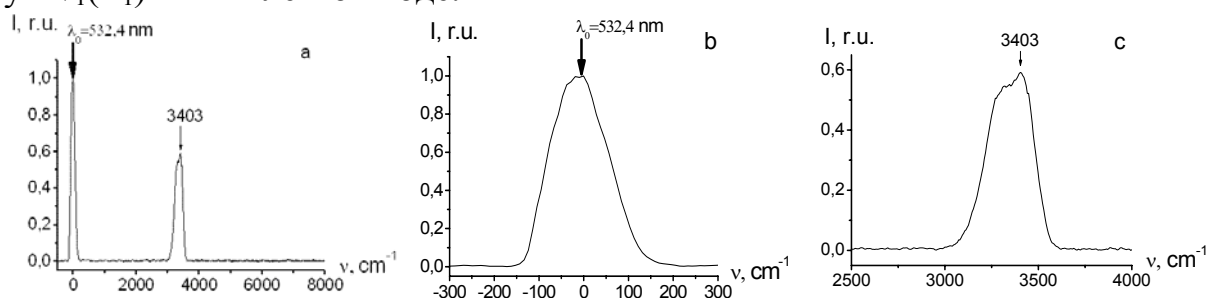


Рис. 5. Спектры ВКР в лёгкой воде; а – полный спектр вблизи порога ВКР; б – вид спектра в области возбуждающей линии; с – спектр ВКР в области моды  $\nu_1(A_1)$ .

Ослабленная абсорбционным фильтром линия возбуждающего излучения (см. рис. 5б) проявляется в спектре в виде однородно уширенного максимума на частоте линии генерации, а полоса ВКР, соответствующая моде  $\nu_1(A_1)$ , вблизи порога генерации имеет слабо выраженную структуру (см. рис. 5с).

На рис. 6 (а–с) приведены спектры ВКР, полученные [14–16] при пикосекундном лазерном возбуждении от тяжёлой воды. При этом (см. рис. 6а) обнаруживается интенсивный максимум, соответствующий  $\nu_1(A_1)$  моде D<sub>2</sub>O с частотой  $2448 \text{ cm}^{-1}$ , а также широкая полоса с максимумом вблизи  $3500 \text{ cm}^{-1}$ , соответствующая примеси лёгкой воды. В области низких частот (вблизи частоты возбуждающего излучения) достаточно чётко (см. рис. 6б) проявляются дополнительные максимумы, которые можно отнести к ВКР на микрокластерных модах трансляционного типа. Спектр ВКР на внутримолекулярной моде  $\nu_1(A_1)$  D<sub>2</sub>O также имеет дополнительную структуру (см. рис. 6с).

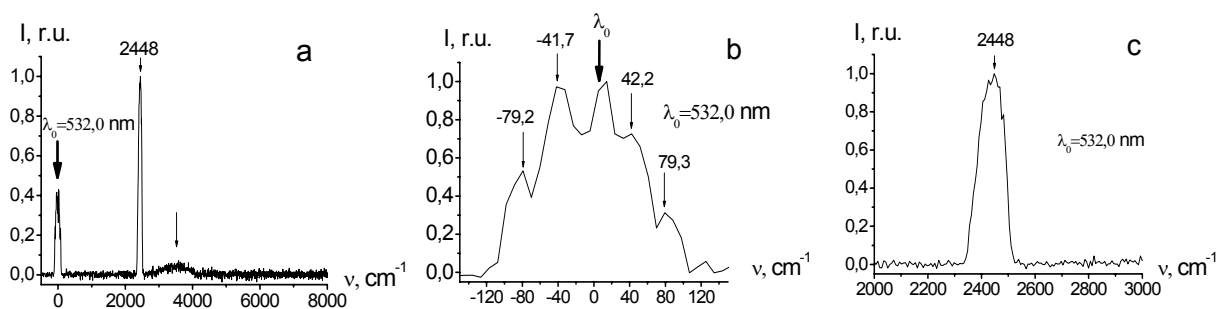


Рис. 6. Спектры ВКР в тяжёлой воде; а – полный спектр вблизи порога ВКР; б – вид спектра в области возбуждающей линии; с – спектр ВКР в области моды  $\nu_1(A_1)$ .

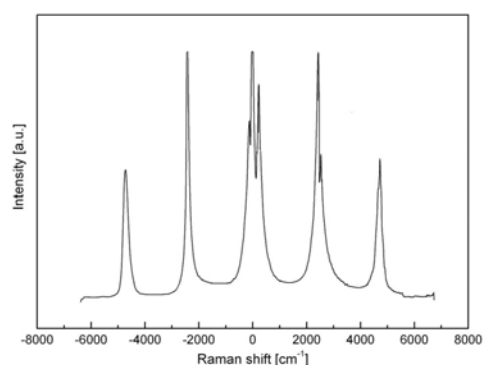
### Обсуждение полученных результатов и их сопоставление с литературой

Таким образом, нами установлено, что в спектрах как спонтанного, так и вынужденного комбинационного рассеяния лёгкой и тяжёлой воды проявляются как внутримолекулярные моды молекул воды, так и моды микрокластеров, соответствующие трансляционным и либрационным движениям. Присутствие микрокластерных мод в спектре спонтанного КР воды свидетельствует о формировании при определённых условиях квазикристаллической сетки микрокластеров и может служить средством установления степени структурирования воды.

Недавно в работе [17] были выполнены исследования ВКР в тяжёлой воде при использовании в качестве накачки гигантских (наносекундных) импульсов второй оптической гармоники лазера на алюмоиттриевом гранате (532.0 nm) в длинной (10 см) кювете с тяжёлой водой при использовании длиннофокусной линзы, фокусирующей возбуждающее излучение в виде длинной нити диаметром 100–200  $\mu\text{m}$  в воде. При этом энергия в каждом импульсе составляла 200 мДж, а плотность пиковой мощности (интенсивность) – до  $10^{12} \text{ W/cm}^2$ . При таких условиях возбуждения ВКР в спектре присутствовали несколько стоксовых спутников (см. рис. 7): низкочастотные стоксовы и антистоксовы моды вблизи возбуждающей, соответствующие либрационным колебаниям  $\nu_{11} \text{ D}_2\text{O}$ , а также стоксовы и антистоксовы моды  $\nu_1(A_1) \text{ D}_2\text{O}$ .

Отметим, что при наносекундном возбуждении ВКР в воде конкурирующим с ВКР процессом является вынужденное рассеяние Мандельштама–Бриллюэна (ВРМБ), при котором формируются мощные когерентные акустические моды гиперзвукового диапазона.

Рис. 7. Спектр ВКР в тяжёлой воде, полученный в работе [17], при возбуждении гигантскими наносекундными импульсами высокой интенсивности ( $10^{12} \text{ W/cm}^2$ ).



## Выводы

Таким образом, установлено, что в спектрах вторичного излучения лёгкой и тяжёлой воды проявляются полосы фотолюминесценции, обусловленные присутствием примесей. Кроме того, в спектрах вторичного излучения присутствуют комбинационные спутники, соответствующие внутримолекулярным модам  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{D}_2\text{O}$ , а также решёточным модам микрокластеров воды вследствие формирования в воде квазикристаллической сетки, характерной для льда. Спектры спонтанного вторичного излучения могут служить основой для диагностики чистоты воды и её качества, связанного со степенью её структурирования, и, соответственно, с эффективностью усвоения воды организмами. Присутствие в спектрах ВКР воды низкочастотных спутников, соответствующих трансляционным и либрационным модам, представляет интерес для фотостимулированного структурирования воды и повышения таким образом степени усвоения лёгкой воды организмами. Возможность возбуждения когерентных трансляционных оптических мод при ВКР в лёгкой и тяжёлой воде открывает пути для неравновесного разогревания таких мод до очень высокой температуры, близкой к лазерной. При наносекундном лазерном возбуждении в воде формируются когерентные акустические волны, а также когерентные волны, соответствующие решёточным либрационным модам квазикристаллической сетки и внутренним колебаниям молекул  $\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{D}_2\text{O}$ . При использовании лазерных импульсов пикосекундной длительности ВРМБ не возбуждается и, соответственно, акустические когерентные волны микрокластеров воды не формируются. При пикосекундном возбуждении ВКР в тяжёлой воде мощными лазерными импульсами видимого или ультрафиолетового диапазонов могут быть созданы ударные волны микрокластеров тяжёлой воды оптического (встречного) типа при сохранении температуры других степеней свободы вблизи равновесных значений. В результате могут быть реализованы условия для возбуждения ВКР в неравновесной дейтериево-кислородной плазме, представляющей интерес для исследования возможности реализации неравновесного лазерного термоядерного синтеза в тяжёлой воде. Особый интерес в связи с этим представляет обнаруженный недавно [15,16] эффект понижения порога генерации ВКР в воде, при введении в воду органических соединений.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, гранты № 11-02-00164, 12-02-00491, 12-02-90422, 12-02-90021, 13-02-90420, 13-02-00449.

## Литература

1. Walrafen G. E. J. of Chem. Phys., 40, 3249 (1964).
2. Gorelik V. S. J. of Russian Laser Research, 20, 152 (1999).
3. Narayanasvamy P. K. Proc. Indian Acad. Sci., 27A, 3 (1948).
4. Bolla G. Nuovo Cimento, 9, 290 (1932).
5. Maget M. Annal. Phys. (Paris), 6, 109 (1936).

6. Зацепина Г. И. Физические свойства и структура воды. М., Изд-во МГУ (1987).
7. Агальцов А. М., Горелик В. С., Моро Р. А. В Комбинационное рассеяние – 70 лет исследований. Ред. В. С. Горелик. (1998) – С. 231.
8. Агальцов А. М., Горелик В. С., Моро Р. А. В Комбинационное рассеяние – 70 лет исследований. Ред. В. С. Горелик. (1998) – С. 280.
9. Агальцов А. М., Горелик В. С., Моро Р. А. Оптика и спектроскопия, 88, №6, 868 (2000).
10. Горелик В. С., Свербиль П. П. В Оптическая спектроскопия и стандарты частоты. Молекулярная спектроскопия. Ред. Л. Н. Сеница, Е. А. Виноградов. (2004) – С. 85.
11. Gorelik V. S., Sverbil' P. P. Journal of Russian Laser Research, 26, No. 1, 42 (2005).
12. Буриков С. А., Доленко Т. А., Карпов Д. М., Фадеев В. В. В Комбинационное рассеяние – 80 лет исследований: Ред. В. С. Горелик. (2008) – С. 39.
13. Крайский А. В., Мельник Н. Н. В Комбинационное рассеяние – 80 лет исследований: Ред. В. С. Горелик. (2008) – С. 339
14. Водчиц А. И., Войнов Ю. П., Горелик В. С., Кудрявцева А. Д., Орлович В. А., Чернега Н. В. Краткие сообщения по физике ФИАН, вып.5, 23 (2013).
15. Gorelik V. S., Kudryavtseva A. D., Tcherniega N. V., Vodchits A. I., Orlovich V. A. Journal of Russian Laser Research, 34, 1 (2013).
16. Gorelik V. S., Kudryavtseva A. D., Orlovich V. A., Tcherniega N. V., Vodchits A. I., Voinov Yu. P. Nonlinear Phenomena in Complex Systems, 15, 360 (2012).
17. Zhanlong Li, Zuowei Li, Mi Zhou, Yiding Wang, Zhiwei Men, and Chenglin Sun. Optics Letters, 37, No. 8, 1319 (2012).

# ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТЕОРИТОВ МЕТОДОМ КРС. ЧЕЛЯБИНСКИЙ МЕТЕОРИТ И ТУНГУССКИЙ ФЕНОМЕН

Алексеев В. А.<sup>1</sup>, Беркут А. И.<sup>2</sup>, и Мельник Н. Н.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>ФГУП «ГНЦ РФ ТРИНИТИ», Москва, Троицк, 142190, Россия

<sup>2</sup>ООО «Компания ВНИИСМИ», Москва, 129090, Россия

<sup>3</sup>ФИАН, Москва, 119991, Россия

*E-mail: melnik@sci.lebedev.ru*

## Краткая история исследования метеоритов [1]

Метеориты существовали всегда, и человечество всегда наблюдало их проявление. В древние времена люди относились к ним, как к проявлению высших сил природы. И если происходило падение метеорита, то оно воспринималось или как кара, или как предупреждение чего-то. Если падали железные метеориты, то из них изготавливали украшения (рис. 1), магические предметы, или оружие (рис. 2).

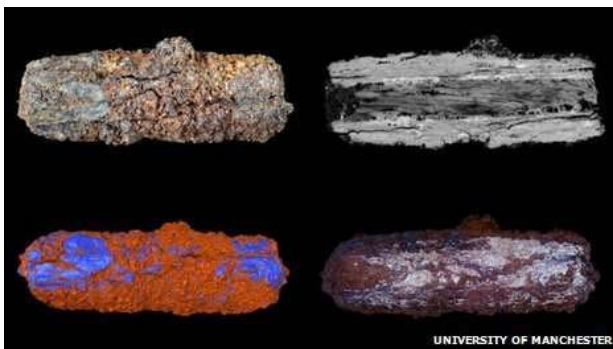


Рис. 1. В 1911 году на кладбище, находящемся в 70 километрах от Каира, были обнаружены железные украшения, впоследствии датированные приблизительно 3000 годом до н. э.



Рис 2. В гробнице фараона Тутанхамона (1332–1323 гг. до н. э.) были найдены рядом два, практически идентичных, клинка: один полностью золотой, а второй с лезвием из чистого метеоритного железоникелевого сплава.

Отношение людей к метеоритам хорошо передает, впервые документально описанное, падение метеорита Энзисхейм (**Ensisheim**) 16 ноября 1492 г. Жители города Энзисхейм в Эльзасе видели «падение из воздуха» огромного камня, сопровождающееся «ужасающим громовым треском», но никто не понял значения случившегося. Император Максимилиан, прибывший вскоре на место происшествия, заявил: «Да поможет этот камень победить врагов наших». По его распоряжению камень был прикован цепями к стене храма, чтобы «не смог улететь обратно в небо». Позже на камне была сделана надпись: «Об этом камне многие знают много, каждый что-нибудь, но никто достаточно».



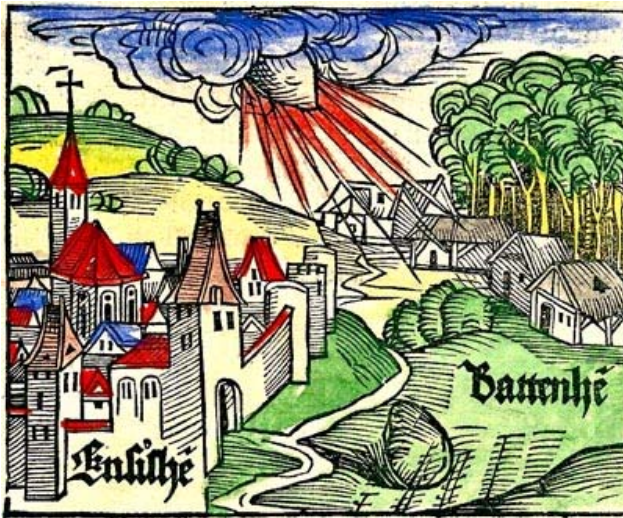


Рис. 3. Падение метеорита Энзисхейм (Ensisheim) 16 ноября 1492 г. (Альбрехт Дюрер).

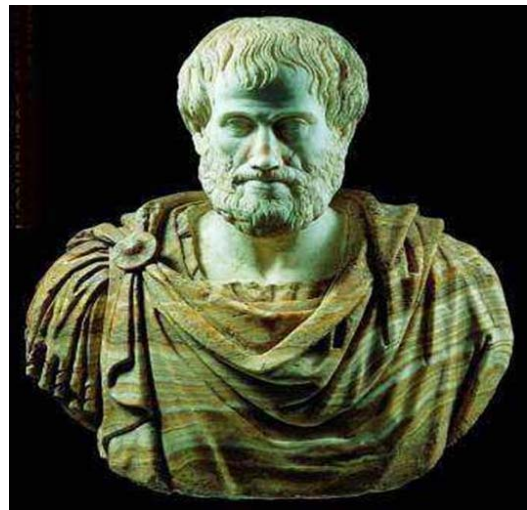


Рис. 4. Аристотель, древнегреческий философ, (384 до н. э. – 322 до н. э.), ученик Платона, воспитатель Александра Македонского, основоположник формальной логики.

В силу любопытства человека, всегда делались попытки объяснить природу этого явления. Недостатка в теориях не было: это и камни, бросающиеся из пращи богами, это и обломки солнца или небесной тверди и многое другое. В IV веке до н. э. греческими философами высказывались различные предположения о природе метеоритов – от космического происхождения до земного. Так Диоген Аполлонийский считал, что метеоры – это космические тела, и они представляют собой «невидимые звёзды, которые попадают на Землю и потухают, как упавшая у реки Эгос-Потамос огненная каменная звезда». А великий Аристотель полагал, что метеоры – атмосферное явление, возникающее при воспламенении земных испарений, когда они, подымаясь, приближаются к огненной сфере Солнца. Твердые осколки, падающие на землю, это камни с вершущек вулканов, отброшенные на огромные расстояния мощными взрывами во время извержений. Учитывая огромный авторитет Аристотеля, его современники, и большинство античных, а затем и средневековых философов и учёных тоже придерживались мнения, что метеоры являются чисто атмосферным явлением. Так продолжалось практически до 18-го века.

По мере развития науки накапливались естественнонаучные знания о природе. Возникали научные центры. Одним из таких центров была Парижская академия наук (неофициальное название французской Академии наук, точнее, Академии естественных наук, основана в 1666 г.). Академия вела большую исследовательскую и просветительскую работу. Кроме этого, она также проводила борьбу с «заблуждениями». Одним из активных борцов был А. Л. Лавуазье.



Рис. 5. Антуан Лоран Лавуазье.  
(26.08.174 г. – 08.05.179 г.),  
основатель современной химии.

В сентябре 1768 г. На севере Франции упали «камни грома». Три камня, найденные вблизи городов Люсэ, Эр и Кутанс были присланы в Парижскую академию наук. Комиссия в составе А. Л. Лавуазье, О. Д. Фужеро и Л. К. Кадэ провели очень детальное исследование «камней с неба». Ученые выявили едва ли не все типичные признаки, по которым в наше время с первого взгляда отличают каменный метеорит от простого булыжника. Исследованные ими камни состояли из известных на Земле веществ, но в необычных соотношениях, – прежде всего железа, серы и плавких «земельных частей»; отмечен необычно большой удельный вес каменистой массы из-за насыщенности ее железом; камень имел сложную внутреннюю структуру. Был сделан правильный вывод, что камни подвергались нагреву и «жар был достаточно сильным, чтобы расплавить часть поверхности, но продолжалось это так недолго, что он не проник внутрь камня, поэтому камень и не разложился» (т. е. сохранил свою сложную внутреннюю структуру). Вывод комиссии был – «На небе нет камней. Поэтому камни с неба падать не могут. . .». Говоря о том, что «камни не могут падать с неба», комиссия отвергла земное (вулканические выбросы) или атмосферное (конденсация на больших высотах) происхождение метеоритов. И была в этом отношении совершенно права. В своем выводе академики придерживались естественнонаучного подхода, а рассказы очевидцев и теорию атмосферного происхождения метеоритов пришлось отнести к «заблуждениям». Выводы были опубликованы в 1772 г.

В 1790 году в академию пришло письмо мэра города Жульена из Гаскони, в котором три сотни подписей жителей подтверждали факт, что 24 июля в 9 часов вечера к ним с неба упал большой камень. В том же году Парижская академия наук приняла решение: «Не рассматривать впредь сообщений о падении камней на землю, как о явлении невозможном». Известно, что после этого решения многие образцы метеоритов были выброшены из минералогических музеев. 14 декабря 1807 года в США выпал метеоритный дождь «Уэстон». Отчет, написанный профессорами Кингсли и Силлиманом, попался на глаза третьему президенту США Томасу Джефферсону, автору Декларации независимости. Ознакомившись с отчетом, он заявил, что легче поверить в то, что два профессора-янки соврали, чем в то, что с неба падают камни.

Конечно, рано или поздно факт падения метеоритов должен был бы признан и особую роль в становлении науки о метеоритах сыграл Красноярский край.





Рис. 6. Метеорит «Палассово железо».



Рис. 7. Пётр-Симон Паллас (1741 г. –1811 г.), знаменитый немецкий и русский учёный-энциклопедист, естествоиспытатель, географ и путешественник.

Задолго до этих событий, в 1749 г. казак, охотник и кузнец Яков Медведьев и горный мастер (оберштейгер) Иоганн Меттих на горе Немир, в междуречье Сисима и Убея обнаружили огромный кусок (~700 кг) губчатого чистого железа. Медведьев перетащил находку к себе домой, но это железо в хозяйстве не пригодилось, так как железо в раскаленном состоянии не поддавалось ковке (из-за присутствия в нем никеля). Через 22 года с этой находкой ознакомился петербургский академик П. С. Паллас, который возглавлял экспедицию по Сибири. П. С. Паллас сразу оценил исключительное значение находки, поняв природное происхождение железной глыбы. Его хлопотами в 1777 году загадочная красноярская находка была доставлена и помещена в минералогический кабинет Кунсткамеры Петербургской Академии наук.

Эту железную находку исследовал член-корреспондент Петербургской Академии наук Э. Хладни. На основании исследований в 1794 г. Э. Хладни издал небольшую книжку «О происхождении найденной Палласом и других подобных ей железных масс и о некоторых связанных с этим явлениях природы». Э. Хладни убедительно показал в своей первой книге и в последующих публикациях, что и Палласово железо, и другие «упавшие с неба» камни имеют космическое происхождение. Разгорелась дискуссия. И тут 26 апреля 1803 г. в районе французского города Эгль выпал настоящий метеоритный дождь – около 3 тысяч осколков каменных метеоритов. Для обследования, туда был направлен известный физик, астроном и геодезист, молодой академик Ж. Б. Био. Он полностью подтвердил факт падения метеоритов. Метеориты и их космическое происхождение были признаны мировым научным сообществом. Парижская Академия наук вынуждена была «признать» небесные камни. Общепринято, что книга Э. Хладни заложила основы новой науки – метеоритики. Началось исследование химического состава, структуры и свойств метеоритов.



Рис. 8. Эрнест Хладни (1756 – 1827), иностранный член-корреспондент Петербургской АН, исследователь метеоритов, основатель экспериментальной акустики.



Рис. 9. Жан-Батист Био (1774–1862), физик, геодезист и астроном, член Парижской Академии наук.

### Исследование метеоритов методом КРС

В настоящее время накоплено огромное количество знаний о метеоритах. Современная классификация метеоритов выглядит приблизительно так:

Царство	Класс	Подкласс	Семейство	Группа
М Е Т Е О Р И Т Ы	Каменные	Хондриты	Обыкновенные	LL-, L-хондриты оливин-гиперстеновые
				NN-, N-хондриты оливин-бронзитовые
			Углистые С	
			Энстатитовые Е	
			Форстеритовые F	
			R-хондриты	
			K-хондриты	
		Ахондриты	Примитивные ахондриты	Уреилиты
			Шерготит-наклитовое семейство	Шерготиты, наклиты, шассиньиты
			Диогенит-эвкритовое семейство	Эвкриты, говардиты, диогениты
	Железокаменные	Мезосидериты		
		Палласиты		
	Железные	Гексаэдриты		
		Октаэдриты		
Атакситы				

Наиболее часто встречаются каменные метеориты (92,8 % падений).

Железокаменные метеориты имеют промежуточный состав между каменными и железными метеоритами. Они сравнительно редки (1,5 % падений). Железные метеориты состоят из железо-никелевого сплава. Они составляют 5,7 % падений. Каменные метеориты и включения состоят из соединений (силикаты, сульфиты, углеродные соединения и др.), которые имеют довольно интенсивные спектры КРС. Учитывая такие свойства методики КРС, как дистанционность, неразрушаемость и высокое пространственное разрешение, очевидно, что широкое применение методики КРС для исследо-

вания метеоритов весьма перспективно. Можно выделить некоторые направления исследования метеоритов методом КРС:

– Практически все соединения в каменных метеоритах обладают интенсивным спектром КРС, поэтому легко решать задачи определения состава метеоритного материала даже на микрочастицах.

– Накоплен огромный опыт по проявлению в спектрах КРС влияния внешних воздействий на вещество. Следовательно, можно делать выводы о предыстории метеоритов.

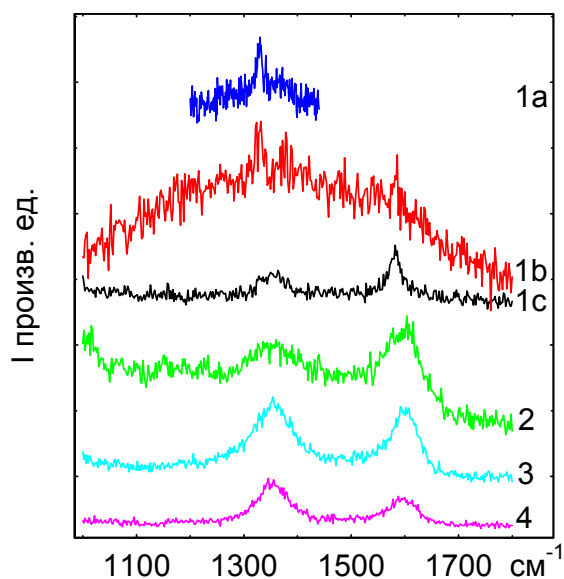
– Нынешние аппаратурные возможности КРС позволяют исследовать топологию и переходные области метеоритов.

КРС имеет преимущества при исследовании состава метеорита. Известно, что практически все метеоритные минералы встречаются на Земле. Поэтому сравнение спектров КРС метеоритных минералов с известными спектрами земных минералов сразу может дать информацию о составе образцов. Для этих целей, несомненно, полезной является открытая база данных, расположенная на сайте <http://rruff.info/>, которая содержит спектры КРС, рентгеновские и данные о химических свойствах для 5129 минералов.

Отметим еще, что в настоящее время получено много информации методом КРС о свойствах, структуре, степени совершенства различных веществ, которые подвергались внешним воздействиям. Сравнивая данные КРС метеоритов и уже известные данные для минералов можно получить информацию о воздействиях на метеорит. Особенно это эффективно для углеродных соединений. На рис. 10. приведены спектры КРС микрочастиц углерода из различных каменных метеоритов. Из спектров хорошо видно, что, в зависимости от предыстории метеорита, углерод, находящийся в теле метеорита, может иметь абсолютно различную структуру – от алмаза до разупорядоченного углерода.

Также несомненным преимуществом метода КРС является возможность картографирования составляющих веществ метеоритных образцов и исследования различных переходных областей с микронным разрешением.

Рис. 10. Спектры комбинационного рассеяния света микрочастиц углерода из каменных метеоритов. 1a – алмаз из уреилита Navego; 1b – алмазографитовый сросток из уреилита Navego; 1c – графитовая частица из уреилита Navego. Полимерный углерод, выделенный из углистых хондритов: 2 – Старое Борискино; 3 – Грозная; 4 – образец метеорита Allende в порошке, без выделения из него углеродистого вещества [2].



## Челябинский метеорит

15 февраля 2013 г. в окрестностях Челябинска на высоте 15–25 км взорвался метеорит; осколки были разбросаны на площади  $\sim 150 \times 20$  км<sup>2</sup>. По оценкам, на землю выпало около 1000 тонн метеоритного вещества. Поэтому многие ученые получили возможность провести исследование вещества метеорита «Челябинск» и быстро пришли к общему заключению, что данный метеорит относится к «классу обыкновенных хондритов LL5, ударная фракция S4, степень выветривания W0».

Нами исследовались осколки метеорита, собранные на льду и на дне озера Чебаркуль. На рис. 11 изображены характерные спектры КРС метеорита «Челябинск», зарегистрированные от различных областей осколков. Полученные данные полностью согласуются с данными, которые получают для метеоритов группы LL5.

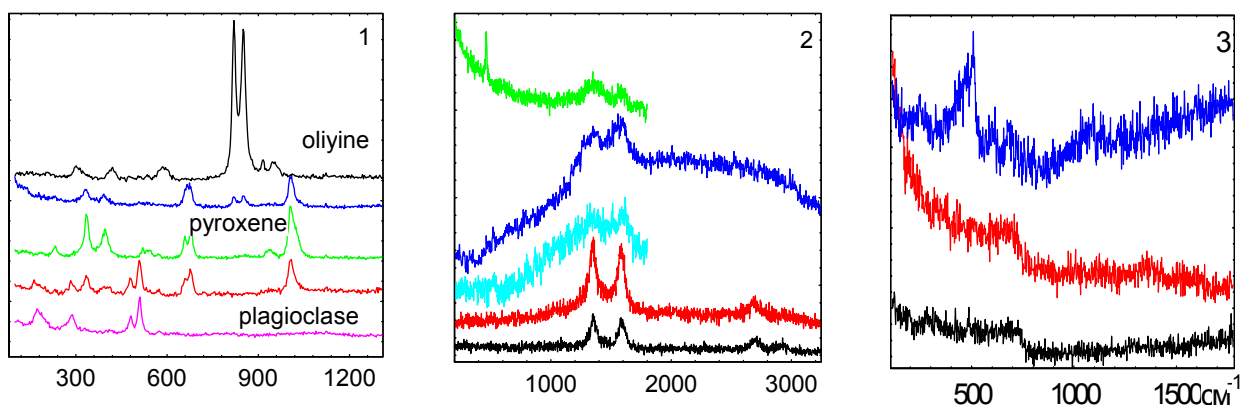


Рис. 11. 1 – спектры КРС «классических минералов» каменных метеоритов; 2 – спектры углеродных включений; 3 – проявление стеклообразного состояния в спектрах КРС.

Однако методика КРС позволила получить новые данные, объяснений которым пока нет.

На рис. 12 приведены спектры КРС участков оплавленной области метеорита, разделенного трещиной. Эти области чуть отличаются по цвету и кардинально отличаются по виду спектра. Как это возможно на микронных расстояниях – не совсем понятно.

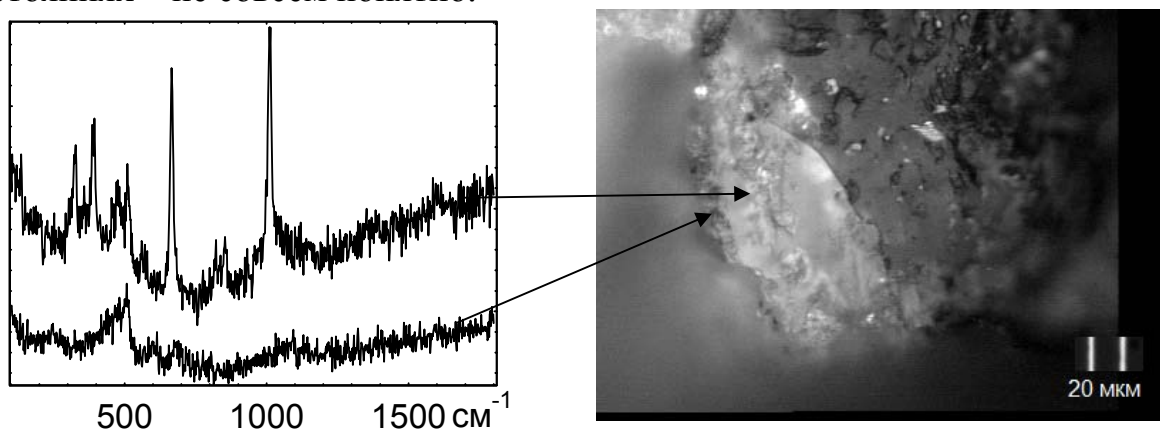


Рис. 12. Спектры КРС из двух точек оплавленного участка метеорита. Верхняя кривая – авгит. Нижняя – стекло.

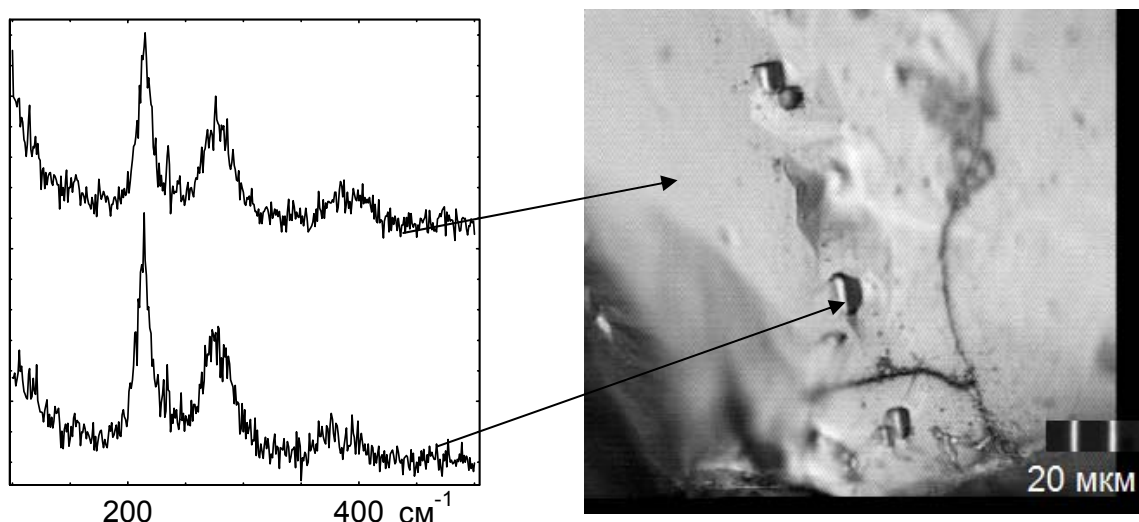


Рис. 13. Спектры КРС «цилиндров» вплавленных в «аморфную» поверхность и самой поверхности.

Любопытный результат получен на другом осколке метеорита (рис. 13). На поверхности скола, очень похожей на поверхность вещества с аморфной структурой, наблюдаются «вплавленные цилиндры». Спектры КРС от поверхности скола и от «цилиндров» практически совпадают. Поверхность скола при определенной мощности возбуждающего излучения изменяла цвет (темнела), а поверхность «цилиндров» выдерживала практически любую мощность. Существуют два минерала, вонсенит ( $\text{Fe}^{2+}_2\text{Fe}^{3+}\text{O}_2(\text{BO}_3)$ ) и арзакит ( $\text{Hg}_3\text{S}_2(\text{Br},\text{Cl})_2$ ), которые имеют спектры КРС, близкие к зарегистрированным (<http://truff.info/>). Однако такое объяснение требует много предположений. Необходимо более тщательное исследование.

### **Исследование ожогов на деревьях из района тунгусского взрыва**

Самым мощным (от 10 до 40 мегатонн в тротиловом эквиваленте) является Тунгусский метеорит. Его падение произошло 30 июня 1908 года в России, над территорией Восточной Сибири. После падения на Землю небесного тела в радиусе 40 км был повален лес, а под действием светового излучения вспыхнула тайга. Работы, ведущиеся уже более 100 лет по исследованию так называемого Тунгусского метеорита, не дали на сегодняшний день однозначного ответа на вопрос, что это было за космическое тело. На месте падения тела можно видеть деревья с ожогами, которые они получили в 1908 году в момент взрыва. Впервые такие деревья были описаны Л. А. Куликом [3]. Исследователи отметили верхушечный ожог ствола (вершина у дерева обычно отсутствует) при сравнительной сохранности дерева на более низком уровне – факт, который дает возможность говорить об обжигающем воздействии сверху. Изучение этих ожогов может пролить свет на конкретные характеристики взрыва и способствовать выяснению природы Тунгусского космического тела (ТКТ). За изначальным ожогом, в принципе, должно было следовать обычное горение дерева, как при лесном пожаре. Существуют раз-



ные точки зрения на возникновение возгорания. Л. А. Кулик объяснял происхождение начальных ожогов действием раскаленных струй [3]. Позднее была высказана идея, что они являются результатом облучения световым импульсом длительностью несколько секунд. В последнее время внутри древесины дерева, жившего какое-то время и после катастрофы, были обнаружены застрявшие металлические и неметаллические частицы размером примерно 1–70 мкм, которые, по-видимому, принадлежат упавшему космическому телу. Это вновь обращает внимание на концепцию Л. А. Кулика о нанесении ожогов струями вещества ТКТ. Мы попытались применить полученные данные об оптических свойствах наночастиц углерода [4] для исследования природы ожога на древесине. На рис. 14 приведены спектры рассеяния света от образцов древесины, обожженных в лаборатории различными способами. Кривая 1 соответствует необработанной древесине. В спектре присутствует широкая полоса люминесценции, что обычно для широкого набора органических соединений. При обжигающих воздействиях на древесину происходит выделение углерода, что легко регистрируется КРС. Так, кривая 2 получена от образца древесины, обработанной лазерным излучением. Кривая 4 представляет спектр древесины, обработанной импульсным потоком плазмы. Для сравнения приведен спектр 5, полученный от древесины, обработанной простым химическим горением. Оказалось, что при импульсном воздействии частотный максимум люминесценции обработанных участков древесины приблизительно совпадает с положением максимума люминесценции наночастиц углерода. В спектре также проявляются полосы КРС сильно разупорядоченного графита. По мере же увеличения длительности воздействия на древесину максимум люминесценции сдвигается в низкочастотную область, и интенсивность люминесценции уменьшается, в пределе стремясь к форме спектра обычного горения. На рис. 14. 3 представлен спектр древесины из района падения Тунгусского метеорита. По наличию смещения максимума люминесценции в низкочастотную часть спектра мы делаем вывод, что древесина была обожжена путем импульсного воздействия (светового или плазменного).

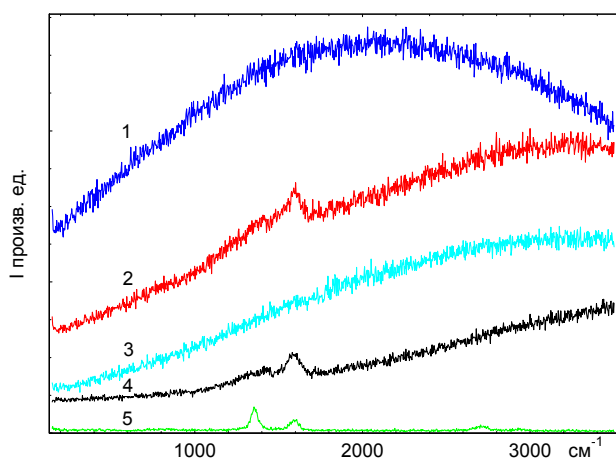


Рис. 14. Спектры излучения различных образцов древесины при возбуждении светом 488 нм: 1 – необработанная древесина; 2 – обработка лазерным излучением; 3 – образец древесины из района падения Тунгусского метеорита; 4 – обработка потоком водородной плазмы; 5 – химическое горение [5].

## Литература

1. Еремеева А. И. *История метеоритики. Истоки, рождение, становление.* Ред. Г. М. Идлис, Дубна, «Феникс+», (2006).
2. Вдовыкин Г. П., Алексеев В. А., Мельник Н. Н., *Естественные и технические науки*, **1**, с. 77–79, (2007)
3. Кулик Л. А. Доклады АН СССР. Новая серия, **22**. с. 520–524, (1939).
4. Мельник Н. Н. *Комбинационное рассеяние 80 лет исследований.* Ред. В. С. Горелик, Москва, ФИАН, с. 147–161, (2008).
5. Алексеев В. А., Воронов С. А., Мельник Н. Н., *Тунгусский вестник КСЭ*, № 11, с. 36–38, (2000).

## СПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ УГЛЕРОДНОЙ СТРУКТУРЫ ПРИРОДНЫХ ИМПАКТНЫХ АЛМАЗОВ ПОПИГАЙСКОЙ АСТРОБЛЕМЫ

Герасимова Ю. В.<sup>1</sup>, Александровский А. С.<sup>2</sup>, Крылов А. С.<sup>3</sup>, Втюрин А. Н.<sup>4</sup>,  
Орешонков А. С.<sup>5</sup>, Афанасьев В. П.<sup>6</sup>

<sup>1</sup>Институт физики СО РАН, Красноярск, 660036, Россия  
*E-mail: jul@iph.krasn.ru*

<sup>2</sup>Институт физики СО РАН, Красноярск, 660036, Россия  
*E-mail: aleksandrovsky@kirensky.ru*

<sup>3</sup>Институт физики СО РАН, Красноярск, 660036, Россия  
*E-mail: shusy@iph.krasn.ru*

<sup>4</sup>Институт физики СО РАН, Красноярск, 660036, Россия  
*E-mail: vtyurin@iph.krasn.ru*

<sup>5</sup>Институт физики СО РАН, Красноярск, 660036, Россия  
*E-mail: oreshonkov@iph.krasn.ru*

<sup>6</sup>Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск, 630090 Россия  
*E-mail: diamond@mail.ru*

Получены спектры комбинационного рассеяния света (КР) и фотолюминесценции образца Попигайского импактного алмаза (ПИА). Анализ измерений позволяет утверждать, что в спектре КР образца ПИА найдены линии, принадлежащие структуре алмаза и лонсдейлита, а фотолюминесценция, наблюдаемая при ультрафиолетовом возбуждении на 355 нм, отличается пониженным вкладом азотных дефектов и повышенном содержании дефектов с характерной энергией люминесценции 1.8–2.2 эВ.

### Введение

Попигайская астроблема на севере Красноярского края входит в первую десятку крупнейших из известных на планете уникальных по запасам и содержанию месторождений углеродного сверхтвердого материала нового типа – импактных алмазов. Ценность ПИА добавляют их необычно высокие абразивные свойства и большие размеры зерен; это значительно расширяет сферу их промышленного применения и делает их более ценными для обработки широкого класса материалов. К настоящему времени физические свойства ПИА практически не изучены, не ясна природа рекордной абразивной способности. Следует отметить, что импактные алмазы характеризуются достаточно большой неоднородностью свойств как внутри одного образца, так и от образца к образцу. Следовательно, необходимы методы локальной диагностики структуры образцов, по возможности не разрушающие их.

Спектроскопия комбинационного рассеяния света (КР) является идеальным методом изучения структурного состояния углерода, что представляет большой интерес для минералогии. Кроме того, в связи с интересом к применению алмаза и его модификаций в электронике и фотонике представляет интерес изучение оптических свойств ПИА.



Наряду с импактитами Попигайской астроблемы, исследователи обращают внимания на аналогичные образования из других кратеров.

В частности, достаточно хорошо изучены свойства углеродных параморфов из кратера Ries [1]. Для подавляющего большинства параморфов из этого кратера исследование КР спектров затруднено или вообще невозможно из-за наличия интенсивного свечения флуоресцентного характера. Для некоторых образцов удается получить КР спектры, содержащие полосы на 1305–1334 («алмазная» полоса) и 1560–1575  $\text{см}^{-1}$  (дополнительная полоса). В работе авторов [2] предпринята попытка обнаружить эти полосы в КР спектрах ПИА, однако наблюдалась лишь широкая бесструктурная полоса, приписанная флуоресценции, и узкие низкочастотные пики, приписанные загрязнениям, внесенным при подготовке образца.

Недавно было проведено комплексное исследование ПИА [3] с использованием широкого круга оптических методов, в котором проведён детальный анализ спектральных особенностей этих объектов. Использование локального освещения образцов позволяет развить этот подход и сравнивать не только образцы, различающиеся по внешнему виду, но и получить информацию об особенностях структуры в разных частях одного и того же образца. Такое исследование является целью данной работы.

Измерения при локальном возбуждении проводились на спектрометре Horiba Jobin Yvon T64000 при длине волны возбуждения 514.5 нм. В данном случае измеряемый сигнал содержит вклады, как люминесценции, так и комбинационного рассеяния. Дополнительно выполнены исследования при возбуждении на 355 нм, при котором следует ожидать, что в видимой области спектра будет наблюдаться исключительно спектр фотолюминесценции.

### **Исследование ПИА при локальном возбуждении**

При возбуждении образцов ПИА на длине волны 514.5 нм на спектрометре Horiba Jobin Yvon T64000 наблюдается сигнал, содержащий широкую полосу, которую естественно приписать люминесценции, а также более узкие линии, в том числе, линии спектра комбинационного рассеяния. При обработке спектров внимание обращалось в первую очередь на более узкие спектральные особенности, поскольку спектры КР связаны со структурой исследуемой части образцов, в то время как люминесцентный сигнал может быть содержать как компоненты, обусловленные дефектами структуры алмаза, так и вклад многочисленных примесей, характерных как для органических, так и для неорганических природных объектов. Поэтому при первичной обработке спектров широкополосный фон аппроксимировался прямой линией в области представляющих интерес узких спектральных линий и удалялся. Измерения проведены на разных участках образцов, обозначаемых далее как образцы 1, 2, 3, 4, 5, 6 и 7. На рис. 2, 4, 6 и 8 представлены спектры этих образцов, которые демонстрируют сильное различие между ними. На рис. 1, 3, 5 и 7 представлены фотографии участков образцов, с которых получены соответствующие спектры. Спектральная полоса в области 1330  $\text{см}^{-1}$  регистрируется в образцах 1, 2, 3 и 7. При этом в образце 1

она имеет весьма большую ширину, а положение её максимума сдвинуто на  $1357\text{ см}^{-1}$ . В образце 2 эта линия находится на  $1331\text{ см}^{-1}$ , но менее различима на фоне люминесценции, а в образцах 3 и 7 хорошо наблюдается и является достаточно узкой. Дублет в области выше  $1500\text{ см}^{-1}$  наблюдается только в образцах 1 и 3, точное положение максимума в образце 1 равно  $1583\text{ см}^{-1}$ , а в образце 3 –  $1584\text{ см}^{-1}$ . Полоса в области  $1077\text{ см}^{-1}$ , соответствующая длине волны примерно  $540\text{ нм}$ , наблюдается в образце 7 и с большей интенсивностью в образце 2, где она имеет более сложную структуру.

Согласно [3], линии в области  $1330\text{ см}^{-1}$  содержат компоненты, принадлежащие структурам кубического алмаза и лонсдейлита, в то время как полосе в области  $540\text{ нм}$  следует приписать люминесцентное происхождение. Линии в области  $1550\text{ см}^{-1}$  принадлежат структуре кристаллического графита. При этом сдвиг линии кубического алмаза в область  $1355\text{ см}^{-1}$  обусловлен разупорядоченностью кристаллической структуры. Аналогично, сдвиг линии кристаллического графита в область  $1383\text{ см}^{-1}$  свидетельствует о разупорядоченности графитовой структуры.

Таким образом, анализ спектральных компонент в образце 1 позволяет выявить присутствие упорядоченной и разупорядоченной фаз кубического алмаза, а также разупорядоченного графита. Сравнение сигналов, полученных с разных участков этого образца, свидетельствует о том, что соотношение этих фаз меняется в пределах образца, однако оно отличается в меньших пределах, чем между различными образцами. В образце 2 предположительно доминирует неискажённая кубическая фаза, которая содержит увеличенное количество различных центров люминесценции. В образце 7, по нашим данным, весьма мала примесь графитовых фаз, а люминесцирующие центры более однородны по своему составу, чем в образце 2. В образце 3 концентрация узкополосных люминесцирующих центров весьма мала, а качество структуры алмазных и графитовых фаз является наилучшим среди исследованных образцов. В ряде образцов, в частности, в образцах 4, 5 и 6, изучавшихся в данной работе, не удаётся обнаружить узкие спектральные структуры, обусловленные комбинационным рассеянием либо узкополосной люминесценцией. В их спектрах наблюдается лишь широкий контур, обусловленный, по видимому, примесной люминесценцией.

В то время как различия спектров разных образцов достаточно велики, различие между спектрами одного и того же образца, снятыми в разных точках, существенно меньше, однако оно также представляет интерес. В частности, в образце 1 спектры указывают на имеющееся различие в соотношении разных вариантов разупорядоченной графитовой фазы. По поверхности образца 2 варьируется соотношение разных компонент узкополосной люминесценции и сигнала КР упорядоченной алмазной фазы. Образцы 3 и 7 являются более однородными; вариация сигнала может быть приписана разной величине спектрально независимых потерь на разных участках.

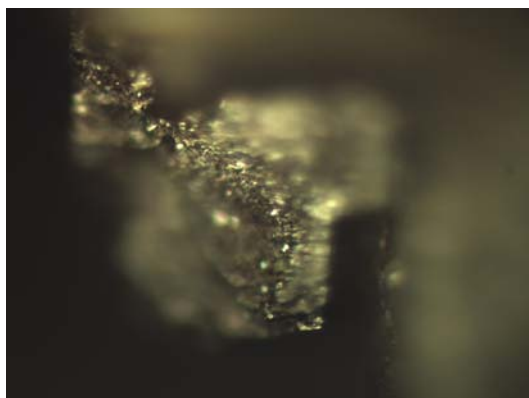
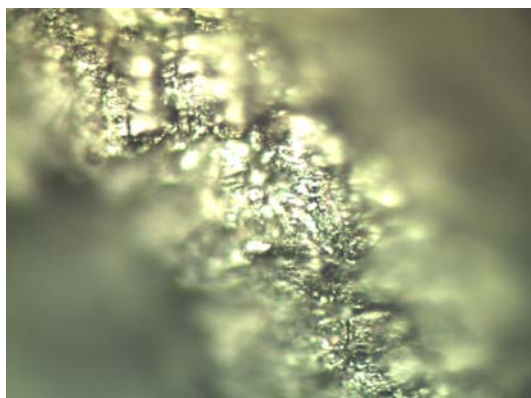


Рис. 1. Фотографии участков образца 1, на которых получены спектры, приведённые на рис. 2.

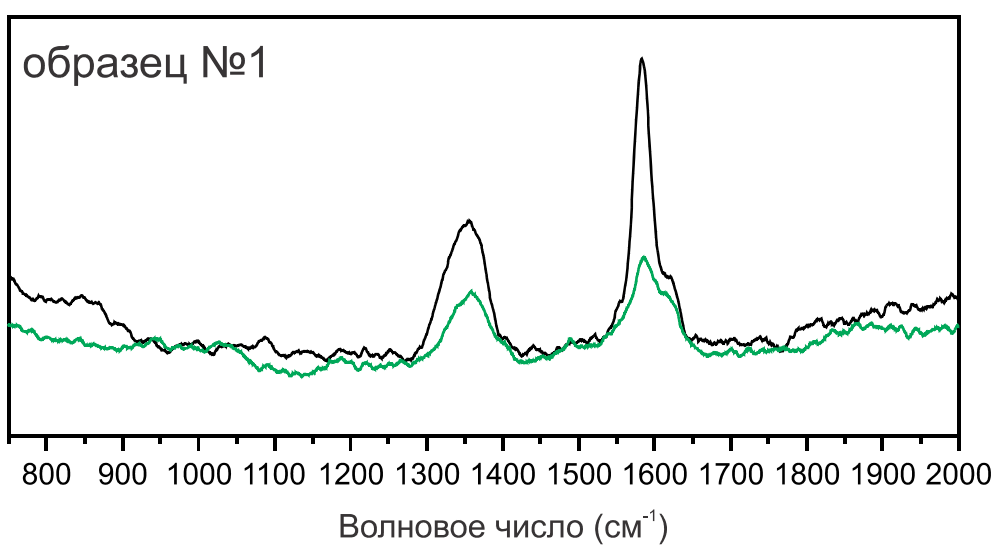


Рис. 2. Спектры двух участков образца 1, полученные при возбуждении на 514.5 нм.

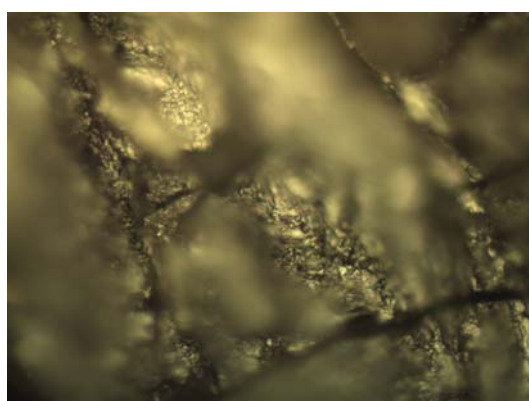
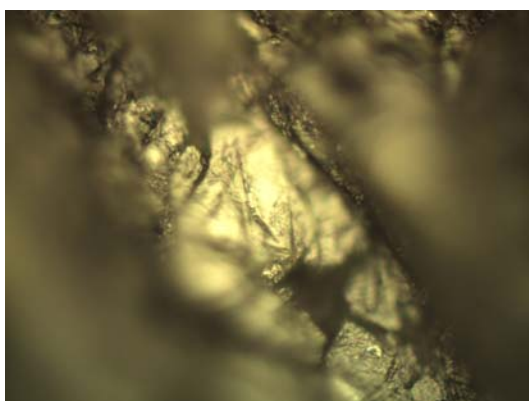


Рис. 3. Фотографии участков образца 2, на которых получены спектры, приведённые на рис. 4.

Рис. 4. Спектры двух участков образца 2, полученные при возбуждении на 514.5 нм.

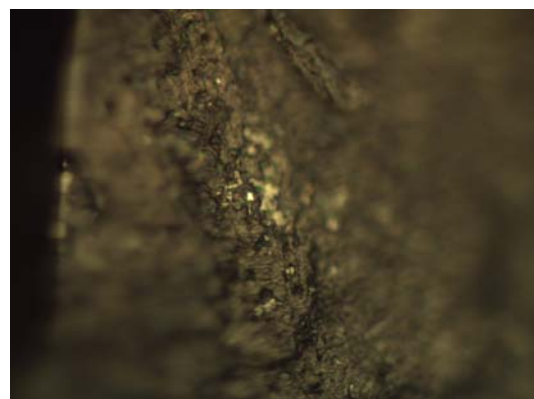
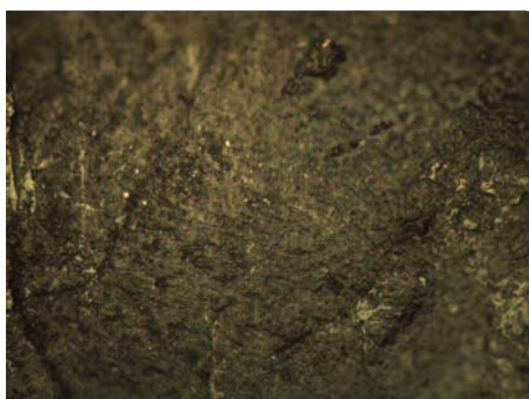
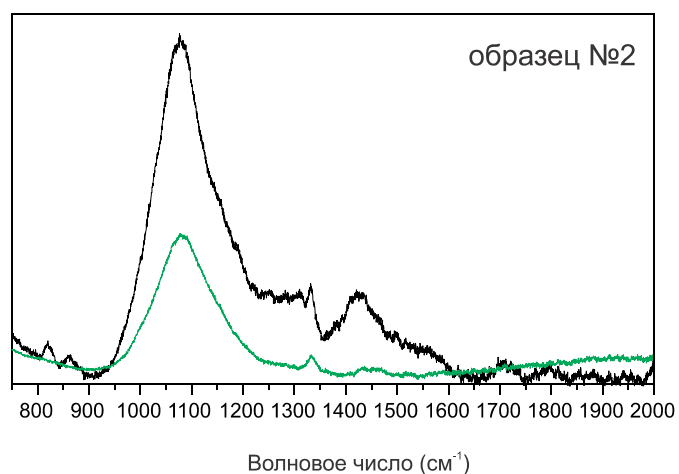


Рис. 5. Фотографии участков образца № 3, на которых получены спектры, приведённые на рис. 6.

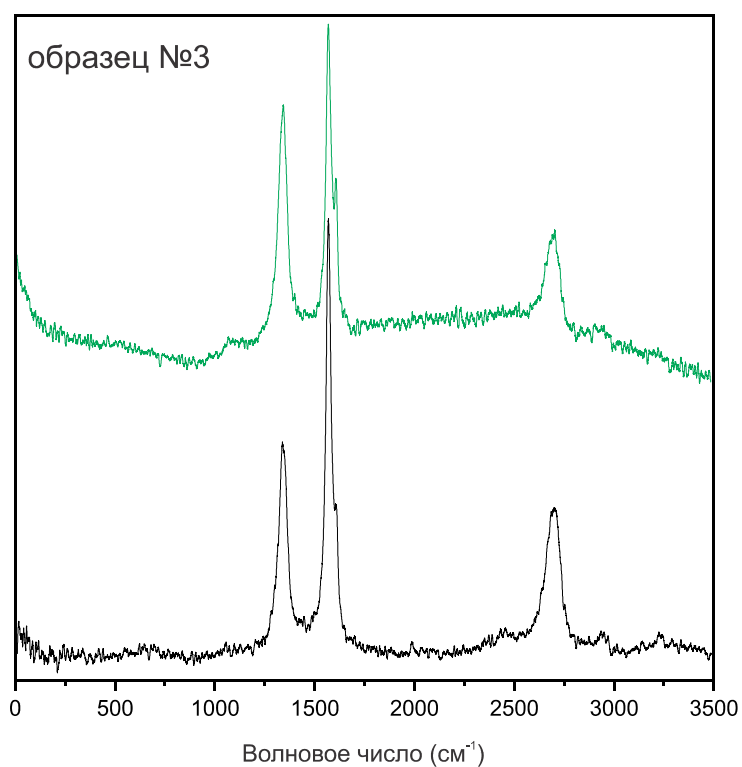


Рис. 6 Спектры двух участков образца 3, полученные при возбуждении на 514.5 нм.

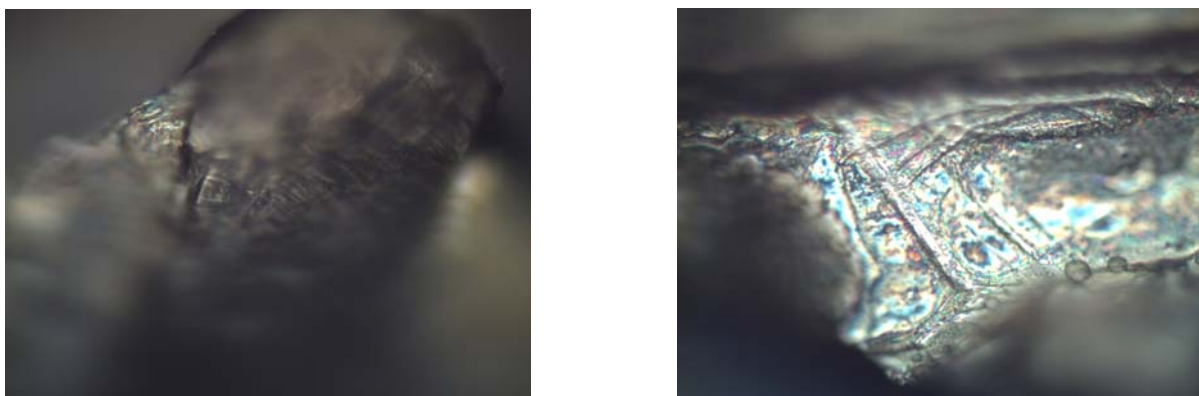


Рис. 7. Фотографии участков образца № 7, на которых получены спектры, приведённые на рис. 8.

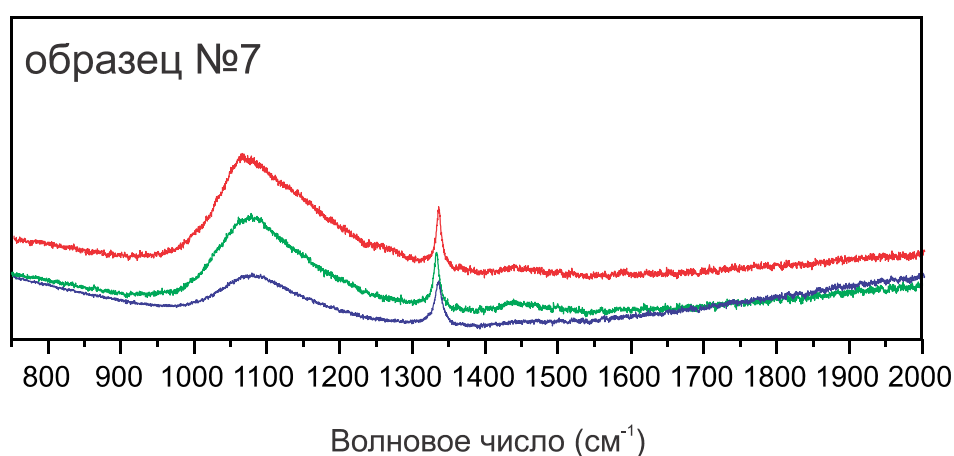


Рис. 8. Спектры двух участков образца 7, полученные при возбуждении 514.5 нм.

### **Исследование фотолюминесценции образца ПИА**

При возбуждении образцов ультрафиолетовым излучением, в отличие от возбуждения в видимой области, наблюдаемый в видимой области сигнал не содержит вклада комбинационного рассеяния, зато наблюдаемая люминесценция принадлежит практически всем типам центров окраски в исследуемых объектах. Спектр люминесценции исследуемого образца при возбуждении лазером LCS-DTL-374QT на длине волны 355 нм приведен на рис. 9. Данный спектр получен с достаточно большого участка кристалла, по сравнению со спектром КР, приведенном на рис. 2. Разложение этого контура на гауссовы компоненты позволяет выделить четыре пика на 1.83, 1.82, 2.13 и 2.5 эВ. Полученный спектр имеет определенные отличия от спектра катодоллюминесценции ПИА [4]. В последнем имеются две ярко выраженные полосы на 2.8 и 1.8 эВ, в то время как в нашем образце наиболее коротковолновая полоса в разложении имеет максимум на 2.5 эВ и является менее интенсивной.

Наиболее интенсивная полоса нашего спектра локализована на 2.2 эВ. В соответствии с наиболее популярной интерпретацией происхождения полос люминесценции импактного алмаза, полоса на 2.8 эВ обусловлена присутствием точечных азотсодержащих дефектов, а полоса на 1.8 эВ связана со

структурными дислокациями. Полосы в области 2 эВ по литературным данным однозначно не идентифицированы, и их происхождение продолжает обсуждаться. В то же время в нашем образце эти полосы имеют высокую интенсивность, превышающую таковую в образцах ПИА, исследованных в работе [4], а так же в других импактитах, в частности, в образцах из кратеров Ries и Lappajärvi. Сдвиг максимума коротковолновой полосы в нашем образце, по нашему мнению, связан с тем, что при использовании возбуждения на 355 нм люминесценция азотных дефектов возбуждается в более узкой полосе длин волн, чем при катодолюминесценции или фотовозбуждении на 254 нм.

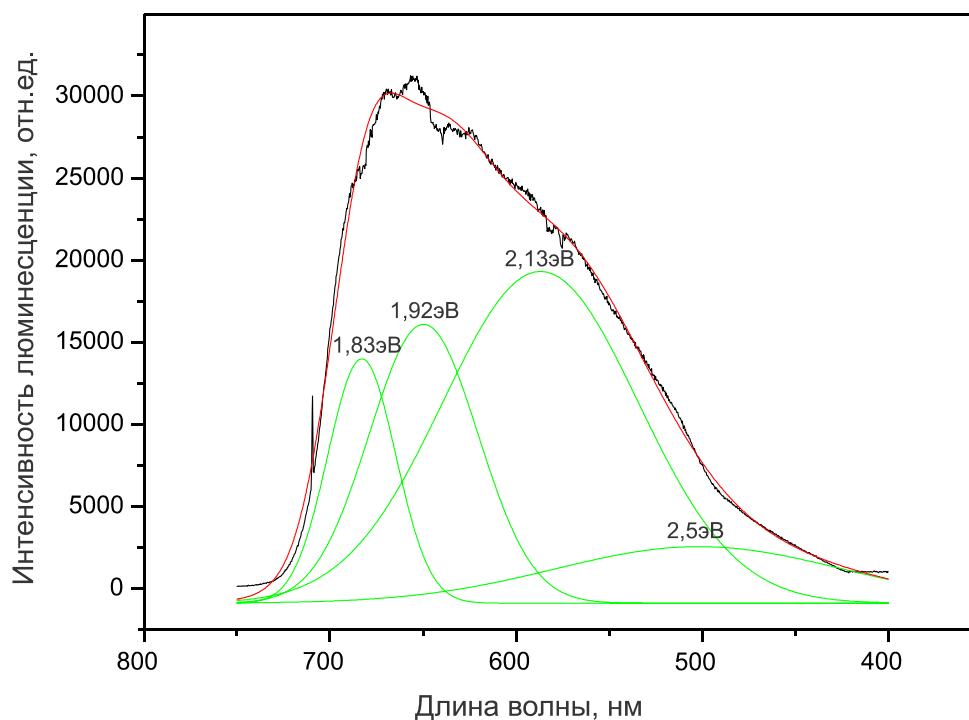


Рис. 9. Спектр фотолюминесценции ПИА.

### Заключение

При возбуждении ПИА в видимой области на фоне широкополосной люминесценции наблюдаются узкие линии комбинационного рассеяния структур кубического алмаза, лонсдейлита и разупорядоченного графита, а также узкополосная люминесценция отдельных групп центров окраски. Характеристики этих спектральных особенностей сильно различаются между отдельными образцами и позволяют делать выводы о различии структуры этих образцов. Различия в спектрах, полученных на разных участках одного и того же образца позволяют оценить масштаб вариабельности структуры данных образцов. Фотолюминесценция, наблюдаемая при ультрафиолетовом возбуждении на 355 нм, свидетельствует о пониженном вкладе в люминесценцию азотных дефектов и повышенном содержании дефектов с характерной энергией 1.8–2.2 эВ.

## Литература

1. Palchik N., Vishnevsky S. // Nördlingen Ries Crater Workshop, 2010. P. 7007.
2. Goresy A. E., Dubrovinsky L. S., Gillet Ph., Mostefaoui S., Graup G., Drakopoulos M., Simionovici A. S., Swamy V., Masaitis V. L. // C. R. Geoscience. 2003. Vol. 335. P. 889–898.
3. Yelisseyev A., Meng G. S., Afanasyev V., Plkhilenko N., Pustovarov V., Isakova A., Lin Z. S., Lin H. Q. // Diamond & Related Materials. 2013. Vol. 37. P. 8–13.
4. Pratesi G., Giudice A., Vishnevsky S., Manfredotti C., Cipriani C. // American Mineralogist. 2003. Vol. 88, P. 1778–1787.

## СОДЕРЖАНИЕ

Изочастотная комбинационная опалесценция на мягких модах вблизи точки фазового перехода <i>Горелик В. С.</i> .....	3
Комбинационное рассеяние и фазовые переходы во фторидах со структурой эльпасолита <i>Втюрин А. Н.<sup>1</sup>, Крылов А. С.<sup>1</sup>, Крылова С. Н.<sup>1</sup>, Горяинов С. В.<sup>2</sup>, Орешонков А. С.<sup>1</sup> и Воронов В. Н.<sup>1</sup></i> .....	13
Исследование фазового перехода в кристалле $\text{Rb}_2\text{KMoO}_3\text{F}_3$ : эффект управляемого беспорядка <i>Крылов А. С.<sup>1</sup>, Колесникова Е. М.<sup>2</sup>, Крылова С. Н.<sup>3</sup>, Втюрин А. Н.<sup>4</sup>, Иванов Ю. И., Суховский А. А.</i> .....	25
Неэмпирический расчет раман-тензора кристаллов каломели <i>Рогинский Е. М.<sup>1</sup>, Марков Ю. Ф.<sup>1</sup>, Смирнов М. Б.<sup>2</sup></i> .....	44
Собственный, примесный и индуцированный лазерным излучением структурный беспорядок в фоторефрактивных кристаллах ниобата лития и его проявление в спектре комбинационного рассеяния света <i>Сидоров Н. В., Палатников М. Н., Яничев А. А., Пикуль О. Ю., Калинин В. Т.</i> .....	51
Структурные фазовые переходы в твердых растворах $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ и их проявление в спектрах КР <i>Сидоров Н. В., Теплякова Н. А., Палатников М. Н., Обрядина Е. Ю., Ефремов В. В.</i> .....	87
Тонкие пленки и сверхрешетки мультиферроиков <i>Юзюк Ю. И.<sup>1</sup>, Анохин А. С.<sup>2</sup>, Головки Ю. И.<sup>2</sup>, и Мухортов В. М.<sup>2</sup></i> .....	104
Парафотонное рассеяние света <i>Горелик В. С.</i> .....	113
Новый вид вынужденного рассеяния света – вынужденное низкочастотное комбинационное рассеяние <i>Жиленко М. П.<sup>1</sup>, Земсков К. И.<sup>2</sup>, Лисичкин Г. В.<sup>1</sup>, Кудрявцева А. Д.<sup>2</sup>, Чернега Н. В.<sup>2</sup>, Эрлих Г. В.<sup>1</sup></i> .....	126
Вынужденное комбинационное рассеяние света в фотонных кристаллах и фотонных стеклах, заполненных нелинейными жидкостями <i>Водчиц А. И.<sup>1</sup>, Войнов Ю. П.<sup>2</sup>, Горелик В. С.<sup>2</sup>, Кудрявцева А. Д.<sup>2</sup>, Орлович В. А.<sup>1</sup> и Чернега Н. В.<sup>2</sup></i> .....	136
Оптический транзистор на основе фотонного кристалла с рамановски усиливающим дефектом <i>Архипкин В. Г., Мысливец С. А.</i> .....	142



Комбинационное рассеяние света в лёгкой и тяжёлой воде Водчиц А. И. <sup>1</sup> , Войнов Ю. П. <sup>2</sup> , Горелик В. С. <sup>2</sup> , Злобина Л. И. <sup>2</sup> , Кудрявцева А. Д. <sup>2</sup> , Орлович В. А. <sup>1</sup> , Свербиль П. П. <sup>2</sup> , Чернега Н. В. <sup>2</sup> .....	154
Исследование метеоритов методом КРС. Челябинский метеорит и Тунгусский феномен Алексеев В. А. <sup>1</sup> , Беркут А. И. <sup>2</sup> , и Мельник Н. Н. <sup>3</sup> .....	162
Спектральные исследования углеродной структуры риродных импактных алмазов Попигайской астроблемы Герасимова Ю. В. <sup>1</sup> , Александровский А. С. <sup>2</sup> , Крылов А. С. <sup>3</sup> , Втюрин А. Н. <sup>4</sup> , Орешонков А. С. <sup>5</sup> , Афанасьев В. П. <sup>6</sup> .....	172

Компания ЗАО «НАЙТЕК Инструментс» успешно работает на российском рынке с 2003 года. Сфера нашей деятельности – поставка и сервисное обслуживание качественного научного и аналитического оборудования, а также комплектующих и расходных материалов. Мы являемся эксклюзивным дистрибьютором группы компаний **HORIBA Scientific**, мирового лидера по производству аналитического и научного оборудования, владеющего широко известными брендами Jobin Yvon, SPEX, Dilor. Приборы этих брендов поставляются в лаборатории России/СССР уже более 30 лет. Много лет с успехом эксплуатируется Рамановский (КР) спектрометр T64000 в Институте физики им. Л. В. Киренского, Красноярск.

Нашими заказчиками являются ведущие российские исследовательские центры, институты РАН, ведущие государственные высшие учебные заведения: МГУ, МИСИС, ВНИИОФИ, ИОФ им. Прохорова, СПГУ, СПГПУ, БФУ им. И. Канта, НГУ, ТПУ; органы судебно-медицинской экспертизы, ФМБА, Гохран, Гознак, Концерн «Росатом», Норильский Никель, Евраз-Холдинг, Золотодобывающая компания ПОЛЮС и многие другие.

На сегодняшний день мы представляем как хорошо знакомое оборудование, так и приборы нового поколения:

**Рамановский (КР) спектрометр HORIBA LabRam HR Evolution** – новая версия самого популярного в России прибора научного класса.

Современное программное обеспечение LabSpec 6 позволяет настроить систему под любую задачу пользователя. Интегрированный конфокальный микроскоп регистрирует спектры с высоким пространственным разрешением. При необходимости интегрируется с атомно-силовым микроскопом (TERS).



**Рамановский (КР) инновационный спектрометр HORIBA XploRa** – легкий и удобный в эксплуатации прибор; позволяет быстро получить высококачественные результаты, даже если пользователь ранее не работал с Рамановскими (КР) спектрометрами. Основные функции, включая смену лазеров и картографирование, автоматизированы.



**Рамановский (КР) спектрометр HORIBA T64000** – уникальный исследовательский прибор, пользующийся заслуженным уважением российских научных специалистов. Сочетает высочайшее спектральное разрешение с возможностью получения спектра вплотную к линии возбуждения. Модульная система позволяет быстро оптимизировать прибор для решения широкого круга задач при проведении инновационных исследований.



**Рамановский портативный спектрометр RIGAKU Xantus 785/1064** – уникальный прибор, который за счет применения двух лазеров разных длин волн позволяет решить проблемы флуоресценции объекта.

**Сканирующий зондовый микроскоп AIST-NT SmartSPM** – полностью автоматизированный универсальный прибор с современной системой высокоскоростного сканирования.



**Сканирующий зондовый микроскоп AIST-NT CombiScope** – современный инструмент исследования, который прекрасно сочетает преимущества оптической, в том числе конфокальной, и атомно-силовой микроскопии. Оптимален для работы в жидкости, в задачах биологии, химии.

**Сканирующий зондовый микроскоп AIST-NT OmegaScope** – специально разработанная комбинированная система, объединяющая современные сканирующий зондовый и Рамановский (КР) микроскопы. Идеальное решение для TERS экспериментов.



#### Контактная информация

141700, Московская область, г. Долгопрудный, ул. Дирижабельная, 15а  
т/ф. (495) 661-06-81, e-mail: [nytek@nytek.ru](mailto:nytek@nytek.ru), [www.nytek.ru](http://www.nytek.ru)

## **Научное издание**

**Комбинационное рассеяние – 85 лет исследований:**

Коллективная монография.

Редактор – Александр Николаевич Втюрин.

Красноярск: Институт физики им. Л. В. Киренского СО РАН, 2013. – 232 с.

Компьютерная верстка – Руденко Л. М.

Сдано в набор 02.10.13. Подписано в печать 18.10.13

Формат 60×90/16, Гарнитура Times New Roman

Объем 10 усл. печ. л. Заказ № 65, Тираж 500 экз.

Отпечатано в типографии Института физики СО РАН

660036, Красноярск, Академгородок 50/38