

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

**ФИЗИЧЕСКИЙ
ИНСТИТУТ**



имени

П. Н. Лебедева

Ф И А Н

ПРЕПРИНТ В.С. ГОРЕЛИК, С.Д. ТОЧИЛИН

12

**ДИНАМИЧЕСКАЯ ОПАЛЕСЦЕНЦИЯ ПРИ
ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ И В НЕОДНОРОДНЫХ
СИСТЕМАХ**

МОСКВА 2003

Аннотация

Выполнены исследования температурных изочастотных зависимостей интенсивностей комбинационного рассеяния света в области низких частот вблизи точек структурных фазовых переходов в ряде кристаллов: танталате лития, ниобате бария натрия, титанате бария и кварце. В случае сегнетоэлектриков исследования проведены для полидоменных и монокристаллов с приложением к образцу постоянного электрического поля. Обнаружено резкое возрастание интенсивности квазиупругого (низкочастотного) рассеяния света при приближении к точке фазового перехода. Исследования выполнены для 90-градусной геометрии рассеяния и для направления рассеяния, перпендикулярного к поверхности образца. света под углами, близкими к 180 градусам («на отражение»). Установлено, что положение максимума интенсивности изочастотной зависимости на температурной шкале зависит от значения частоты $\Omega = \omega_0 - \omega'$, (ω_0, ω' - частота возбуждающего излучения и частота, на которую настраивается монохроматор, соответственно). Развита теория, удовлетворительно объясняющая наблюдаемый эффект динамической опалесценции вблизи точек фазовых переходов в кристаллах. Изучены особенности рассеяния света в гетерогенной среде и исследованы динамические свойства модели такой среды в виде периодически расположенных микрорезонаторов. Показано, что при определенных условиях в такой среде формируются дополнительные ветви колебаний (колебания сверхрешетки), приводящие к возникновению центрального пика и сильно влияющие на характеристики структурного фазового перехода в зависимости от размеров микрорезонаторов. Проанализированы условия наблюдения динамической опалесценции в гетерогенных средах методом изохронной спектроскопии при импульсном лазерном возбуждении.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект №02-02-16221.

1. Введение.

Одной из важных задач физики конденсированного состояния является экспериментальное исследование фазовых переходов и гетерогенных состояний [1,2]. Исследования такого рода дают информацию, необходимую для теоретического анализа свойств конденсированных систем при фазовых переходах. Такая информация важна также для решения задач, связанных с практическим использованием различных фазовых модификаций твердых тел и неоднородных сред, характеризующихся уникальными свойствами.

Это определяет актуальность исследований различного рода оптических явлений, происходящих в конденсированных системах вблизи точек фазовых переходов и в неоднородных системах. В частности, уже давно была поставлена задача изучения особенностей рассеяния света в окрестности температуры фазового перехода.

Еще в начале XX столетия М Смолуховским (1908 г.) была высказана идея о том, что возрастание флуктуаций различных величин вблизи критической точки системы «жидкость-пар» должно приводить к увеличению интенсивности рассеянного света. В. Кеезом (1911 г.), Л. Орнштейн и Ф. Цернике (1918 г.) выполняли экспериментальные исследования рассеяния света в такого рода системах. Они обнаружили резкое возрастание интенсивности рассеяния света вблизи критической точки системы «жидкость-пар» и вблизи точки расслаивания смеси двух жидкостей. Такое явление, названное критической опалесценцией, в соответствии с теорией М. Смолуховского объяснялось возрастанием статических флуктуаций плотности вещества или статических флуктуаций концентрации компонентов раствора в критической точке.

Впоследствии Л.Ландау в работе [3] указал на то, что и в кристаллах, в окрестности фазового перехода, должен наблюдаться значительный рост флуктуаций различных величин, который может привести к аномальному рассеянию рентгеновского излучения. Аномалию рассеяния света в кристаллах в окрестности трикритической точки предсказал В.Гинзбург в работе [4] в 1955 году. Работы [3,4] и некоторые другие [5-7] послужили отправным пунктом к поиску явления опалесценции в кристаллах.

В 1956 году в работах И.Яковлева, Т.Величкиной и Л.Михеевой [8,9] появилось сообщение о том, что в кристаллах кварца при температуре фазового перехода обнаруживается эффект, подобный наблюдаемому в жидкостях вблизи критической точки. Как выяснилось впоследствии [10,11], опалесценция, наблюдавшаяся в работах [8,9], носила статический характер и возникала в результате возникновения в кристалле "двойников" в окрестности фазового перехода.

Аномалию рассеяния света в точке фазового перехода кристаллов NH_4Cl , наблюдавшуюся в [12], авторы также связывают с рассеянием света на статических неоднородностях и дефектах.

Наряду со статическими неоднородностями в конденсированной среде всегда присутствуют динамические флуктуации, связанные с колебательным движением атомов и молекул. Динамические флуктуации приводят к неупругому (комбинационному) рассеянию света, характеризующемуся сдвигом частоты по отношению к частоте возбуждающего излучения. Интенсивность неупругого рассеяния света обычно составляет 10^{-6} - 10^{-8} по отношению к интенсивности первичного излучения. В данной работе анализируются условия, при которых спектральная интенсивность рассеяния света на динамических флуктуациях резко возрастает. Такой вид рассеяния света естественно классифицировать как динамическую опалесценцию (ДО).

В.Гинзбургом на основе общей теории фазовых переходов Л.Ландау была предложена [13] концепция “мягкой” моды, согласно которой во многих случаях структурные фазовые переходы в кристаллах должны сопровождаться “размягчением” кристаллической решетки, т.е. присутствием в колебательном спектре кристалла нормального колебания, частота которого аномально уменьшается при приближении к точке перехода. Аналогичная идея о «размягчении» кристаллической решетки вблизи точек фазовых переходов в конденсированных средах разрабатывалась В.Кохреном [14], П.Андерсеном [15] и др. При этом флуктуации, обусловленные мягкой модой, носят динамический характер, а их амплитуда возрастает с уменьшением частоты (возвращающей силы). Рост амплитуды таких флуктуаций должен приводить к возрастанию спектральной интенсивности неупругого рассеяния света вблизи частоты возбуждающей линии при приближении к точке перехода [4], т.е. к эффекту ДО.

При использовании метода КР для анализа мягкой моды возникают трудности, связанные с тем, что такая мода в окрестности перехода оказывается передемпфированной и, как правило, проявляется в спектре КР в виде широкого крыла с максимумом интенсивности на частоте ω_0 (ω_0 - частота возбуждающего излучения, ω' - частота рассеянного света). Измерить собственную частоту Ω , такой моды непосредственно из спектров не удастся, а приходится аппроксимировать наблюдаемые спектральные распределения функцией отклика, характерной для затухающего осциллятора, релаксатора или нескольких связанных между собой мод.

Одним из методов анализа передемпфированных мягких мод вблизи точки перехода, в кристаллах, предложенных в последние годы [16], является так называемый изочастотный метод. В этом случае анализируются температурные зависимости спектральной интенсивности рассеянного света при фиксированных частотах $\Omega = \omega_0 - \omega'$ вблизи возбуждающей линии. Как

выяснилось, такой метод позволяет получить количественную информацию о мягких модах даже в том случае, когда они являются передемпфированными [16-23].

Исследования температурных изочастотных зависимостей для наиболее низких частот Ω интересны в связи с тем, что при этом должно обнаруживаться аномальное возрастание спектральной интенсивности неупругого рассеяния света [24-29], т.е. опалесценция динамической природы. Такой вывод следует из анализа теоретических изочастотных зависимостей, полученных на основе общей теории рассеяния света в кристаллах при фазовых переходах.

В выполненных ранее изочастотным методом работах [16-23] был установлен ряд особенностей вблизи точки перехода. Главная особенность состояла в увеличении спектральной интенсивности в окрестности точки фазового превращения. В то же время оставался неясным характер изменения этой величины при достаточно низких частотах ($\Omega < 10 \text{ см}^{-1}$). Ранее эксперименты проводились только на полидоменных образцах без достаточного спектрального и температурного разрешения. Кроме того, оставался неясным вопрос о характере таких особенностей для различных углов рассеяния.

Цель настоящей работы состояла в исследовании температурных особенностей интенсивности неупругого рассеяния света на мягкой моде изочастотным методом в непосредственной близости от возбуждающей линии ($\Omega < 10 \text{ см}^{-1}$). Для устранения влияния доменов ставилась задача изучения рассеяния света при наложении на образец электрического поля с последующей монодоменизацией образцов. Предполагалось исследование узкого температурного интервала вблизи фазового перехода с точностью до 0,1 К. Кроме того, ставилась задача изучения условий наблюдения динамической опалесценции в неоднородных системах. Такими системами могут быть гетерогенные структуры с высокой концентрацией статических неоднородностей с размерами порядка длины волны возбуждающего излучения, а также ультрадисперсные среды, состоящие из большого числа наночастиц, размеры которых меньше длины волны возбуждающего излучения.

2. Анализ общей теории и полученных ранее экспериментальных результатов

2.1. О феноменологической теории структурных фазовых переходов в кристаллах.

Феноменологическая теория структурных фазовых переходов была сформулирована Л.Ландау в 1937 году [30]. Как выяснилось в результате проведения большого числа экспериментов, ее выводы справедливы для широкого круга структурных фазовых превращений, испытываемых различными кристаллическими соединениями.

В основе теории Ландау лежит гипотеза о разложимости термодинамического потенциала Φ в ряд по степеням параметра порядка η в окрестности точки перехода. Это разложение для однокомпонентного параметра порядка имеет вид [1,2]:

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{A}{2}\eta^2 + \frac{B}{4}\eta^4 + \frac{C}{6}\eta^6 + \dots + \frac{D}{2}(\nabla\eta)^2 + \dots, \quad (2.1)$$

где Φ_0 - величина термодинамического потенциала при $\eta = 0$; A, B, C, D - коэффициенты, которые могут быть функциями температуры и давления. Фазы кристалла устойчивы при выполнении условий:

$$\frac{\partial\Phi}{\partial\eta} = 0, \quad (2.2a)$$

$$\Phi_{\eta\eta} = \frac{\partial^2\Phi}{\partial\eta^2} > 0. \quad (2.2b)$$

Предполагается, что коэффициенты C и D в окрестности точки фазового перехода не имеют особенностей и являются положительными. Из (2.2) следует, что коэффициент A в точке перехода меняет знак $A > 0$ при $\tau > 0$, $A < 0$ при $\tau < 0$ и $A = 0$ при $\tau = 0$ ($\tau = (T - T_C)/T$, T_C - температура перехода, T - температура).

Таким образом, из условий устойчивости системы следует, что величина A стремится к нулю при приближении к точке перехода. Обычно полагается, что такая зависимость имеет вид:

$$A = a_0\tau, \quad (2.3)$$

где a_0 - постоянный коэффициент.

В то же время коэффициент B определяет соответствие определенному типу структурного фазового перехода. Для перехода второго рода $B > 0$, а

первого рода - $B < 0$; для перехода, близкого к трикритической точке ($T = T_r$) - $B = 0$.

Равновесное значение параметра порядка η_0 находится из (2.2a) .

Для η_0 при этом имеем:

$$\eta_0^2 = \frac{1}{2C}(-B + \sqrt{B^2 - 4AC}), \quad \tau < 0 \quad (2.4a)$$

$$\eta_0^2 = 0, \quad \tau > 0 \quad (2.4b)$$

Соответственно из (2.2) следует:

$$\Phi_{\eta\eta} = 2\eta_0^2 \sqrt{B^2 - 4AC}, \quad \tau < 0 \quad (2.5a)$$

$$\Phi_{\eta\eta} = A, \quad \tau > 0 \quad (2.5b)$$

Из (2.4a) и (2.5a), с учетом температурной зависимости коэффициентов, входящих в (2.1), для несимметричной фазы кристалла получаются следующие температурные зависимости равновесного параметра порядка и обратной восприимчивости:

$$\eta_0^2 = vx, \quad \Phi_{\eta\eta} = cx, \quad (2.6)$$

$$\text{где } v = a_0 B^{-1} T_C^{-1}, c = 2a_0 T_C^{-1}, x = T_C - T.$$

Выражение (2.6) справедливо для фазовых переходов второго рода, далеких от трикритической точки. Для переходов, близких к этой точке, соответствующие выражения приобретают вид:

$$\eta_0^2 = dx^{1/2}, \quad \Phi_{\eta\eta} = 2cx, \quad (2.7)$$

$$\text{где } d = (a_0 / c T_C)^{1/2}.$$

Для фазовых переходов первого рода при приближении к точке спинодали несимметричной фазы имеет место:

$$\eta_0^2 = -\frac{B}{C} = const, \quad \Phi_{\eta\eta} \approx x^{1/2}. \quad (2.8)$$

Здесь $x = T_S - T$, где T_S - точка спинодали несимметричной фазы.

Теория Ландау оказывается неприменимой в непосредственной окрестности точек T_C и T_S из-за возрастания пространственно-неоднородных флуктуаций параметра порядка [31-33]. Флуктуации η вблизи T_C и T_S растут вследствие увеличения податливости кристалла по отношению к искажениям его структуры, возникающим при фазовом переходе.

Область, для которой теория Ландау оказывается неприменимой (область подобия), наблюдалась для магнитных систем [34]. Однако для структурных фазовых переходов, в окрестности точки фазового превращения, отклонений от теории достоверным образом пока не установлено [1,2]. Причина этого состоит в том, что для таких переходов температурная ширина области подобия весьма незначительна, а для некоторых из них область

подобия практически отсутствует (например, для переходов в одноосных сегнетоэлектриках [35-37]).

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

Прозрачная среда рассеивает свет при наличии флуктуаций компонент тензора диэлектрической проницаемости ϵ_{ij} . Неоднородности ϵ_{ij} возникают из-за наличия различных нарушений кристаллической решетки и могут носить статический характер. В то же время, неоднородности проницаемости могут быть обусловлены и тепловыми флуктуациями различных величин: плотности, энтропии и т.д. При этом от значения амплитуды флуктуации этих величин и степень их связи с ϵ_{ij} зависит эффективность динамического процесса рассеяния света.

Для небольших динамических возмущений диэлектрической проницаемости при отсутствии статических дефектов кристаллической решетки флуктуации ϵ_{ij} с достаточной степенью точности можно представить в виде величины $\Delta\epsilon_{ij} = \Delta\epsilon\delta_{ij}$, где δ_{ij} - символ Кронекера. В этом случае интенсивность рассеянного света, отнесенная к единице телесного угла и единичной интенсивности линейно поляризованного падающего света, равна [1,2,38]:

$$J(\bar{q}) = \left(\frac{V}{4\pi}\right)^2 \left(\frac{2\pi}{\lambda_0}\right)^2 \langle |\Delta\epsilon(\bar{q})|^2 \rangle \sin^2 \varphi = VQ_s \langle |\Delta\epsilon(\bar{q})|^2 \rangle. \quad (2.9)$$

Здесь:

$$Q_s = \frac{V}{16\pi^2} \left(\frac{\omega_0}{c}\right)^4 \sin^2 \varphi, \quad (2.10)$$

$$\Delta\epsilon(\bar{q}) = \frac{1}{V} \int_V \Delta\epsilon(\bar{r}) e^{-iq\bar{r}} d\bar{r}, \quad (2.11)$$

$$q = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{4\pi}{\lambda_0} \sin \frac{\theta}{2}. \quad (2.12)$$

Скобки $\langle \rangle$ отвечают статистическому усреднению, V - рассеивающий объем с показателем преломления $n(\omega_0)$, $\lambda = \frac{2\pi c}{\omega_0}$, φ - угол между электрическим вектором падающей волны и волновым вектором рассеянного света, θ - угол рассеяния, ω_0 - частота падающего света.

Спектр рассеянного света определяется кинетикой флуктуаций диэлектрической проницаемости. В случае, когда проницаемость зависит

только от параметра порядка, спектральный состав света обуславливается флуктуациями $\Delta\eta(\vec{q}, t)$. Для небольших значений волновых векторов $q \approx 0$, фигурирующих в задачах о рассеянии света, выражение для вида спектра КР имеет вид [1,2]:

$$J(0, \Omega) = J(\Omega) = VQ_s \left(\frac{d\varepsilon}{d\eta} \right)_{\eta=\eta_0}^2 \langle |\eta(0, \Omega)|^2 \rangle, \quad (2.13)$$

где $\Omega = \omega_0 - \omega'$, ω' - частота рассеянного света, $\langle |\eta(0, \Omega)|^2 \rangle$ - частотная функция Грина.

Согласно флуктуационно-диссипационной теореме [30] функция Грина в данном случае имеет вид:

$$\langle |\eta(0, \Omega)|^2 \rangle = \frac{k_B T}{\pi \Omega} Jm \chi(\Omega), \quad (2.14)$$

здесь k_B - постоянная Больцмана, $\chi(\Omega)$ - обобщенная восприимчивость, отвечающая параметру порядка.

Функция $\chi(\Omega)$ определяется из анализа уравнения движения $\eta(t)$. Для малых отклонений η от равновесного значения η_0 такое уравнение имеет вид [1,2]:

$$m \frac{d^2 \eta'}{dt^2} + \gamma \frac{d\eta'}{dt} + \Phi_{\eta\eta} \eta' = m \left(\frac{d^2 \eta'}{dt^2} + \Gamma \frac{d\eta'}{dt} + \Omega_i^2 \eta' \right) = h(t). \quad (2.15)$$

При этом $h(t)$ - обобщенная сила, $\Omega_i = (\Phi_{\eta\eta} / m)^{1/2}$ - частота мягкой моды, $\eta' = \eta - \eta_0$ (далее штрих над η' опущен).

Необходимо подчеркнуть, что уравнение (2.15) соответствует выделению одного нормального колебания кристаллической решетки (мягкой моды), ответственного за фазовый переход. Коэффициент m имеет смысл эффективной массы осциллятора и не должен проявлять каких-либо особенностей вблизи точки фазового перехода. В то же время в соответствии с (2.5)-(2.8) величина $\Phi_{\eta\eta}$ должна устремляться к нулю при приближении к температуре фазового превращения. Таким образом, фазовый переход характеризуется обращением в нуль частоты определенного колебания кристаллической решетки - мягкой моды ($\Omega_i = 0$, при $T = T_C$ или $T = T_S$). При этом в области применимости теории Ландау, частота мягкой моды имеет следующую температурную зависимость:

$$\Omega_i = \left(\frac{\Phi_{\eta\eta}}{m} \right)^{1/2} \sim x^{1/2}. \quad (2.16)$$

Выражение (2.16) справедливо для фазовых переходов второго рода, включая трикритическую точку. В случае фазовых переходов первого рода

при приближении к точке спинодали несимметричной фазы соответствующая температурная функция приобретает вид:

$$\Omega_i \sim x^{1/4} \quad . \quad (2.17)$$

В первом приближении можно полагать, что коэффициенты γ и $\Gamma = \gamma/m$, характеризующие затухание мягкой моды, не зависят от температуры. Кроме того, использование уравнения (2.15) с постоянными коэффициентами соответствует пренебрежению частотной дисперсией параметров мягкой моды.

Для величин η и h , изменяющихся по закону $\exp(-i\Omega t)$, выражение функции Грина в соответствии с (2.14) и (2.15) приобретает вид:

$$\langle |\eta(0, \Omega)|^2 \rangle = \frac{k_B T}{\pi m} \frac{\Gamma}{(\Omega_i^2 - \Omega^2)^2 + \Gamma^2 \Omega^2} \quad . \quad (2.18)$$

При этом, учитывая (2.13) и (2.18), получаем выражение для спектральной интенсивности рассеянного света:

$$J_1(\Omega) = J \frac{\Gamma \Omega_i^2}{\pi [(\Omega_i^2 - \Omega^2)^2 + \Gamma^2 \Omega^2]}, \quad J = \int_{-\infty}^{+\infty} J_1(\Omega) d\Omega \quad , \quad (2.19)$$

где J - интегральная интенсивность J . Как следует из (2.19), вблизи T_C , спектральная плотность $J_1(\Omega)$ имеет два максимума на частотах $\Omega = \pm \sqrt{\Omega_i^2 - \frac{\Gamma^2}{2}}$ и минимум на частоте $\Omega = 0$ (см. рис.2.1). При приближении к точке T_C частота мягкой моды стремится к нулю и максимумы спектральной интенсивности вначале сближаются, а затем, при $\Omega_i < \Gamma^2/2$, сливаются в одну центральную компоненту.

В релаксационном приближении ($\Omega_i \ll \Gamma$) спектральная плотность интенсивности центральной компоненты может быть представлена в виде:

$$J_1(\Omega) = \frac{\Omega_R J}{\pi(\Omega_R^2 + \Omega^2)} \quad , \quad (2.20)$$

где $\Omega_R = \Phi_{\eta\eta} \gamma^{-1}$ - частота релаксации мягкой моды.

В области применимости теории Ландау частота релаксации имеет такую же температурную зависимость, как и величина Ω_i^2 (см. (2.16) и (2.17)), в соответствии с определенным типом фазового перехода.

К настоящему времени выполнено большое число экспериментов по КР и неупругому рассеянию нейтронов при фазовых переходах в кристаллах, в целом подтверждающих картину спектра, изображенную на рис.2.1.

Одним из наиболее убедительных примеров такого рода являются спектры КР кристаллов SbSJ, испытывающих сегнетоэлектрический переход первого рода при температуре $T_S = 298$ К. На рис.2.2 представлены спектры

SbSJ, полученные в работе [39] при температурах, близких к точке фазового превращения. Как видно из этого рисунка, по мере приближения к T_C происходит смещение комбинационного спутника, соответствующего мягкой моде в несимметричной фазе, к возбуждающей линии. Подобные температурные аномалии наблюдаются также в спектрах КР сегнетоэлектрика SbSBr - изоморфного SbSJ [40].

На рис.2.3 представлено поведение линии спектра КР, соответствующей рассеянию на мягкой моде, для ферроэластических кристаллов Hg_2Br_2 ($T_C=143$ К) [41]; на рис.2.4 приведена температурная зависимость частоты мягкой моды в спектрах кристаллов Hg_2Cl_2 , испытывающих ферроэластический фазовый переход при $T_C=185$ К [41]. Как видно из этих рисунков, для обсуждаемых кристаллов в спектрах КР также обнаруживается мягкая мода.

При этом в [41] было установлено, что температурная зависимость мягкого колебания для Hg_2Br_2 и Hg_2Cl_2 аппроксимируется функцией $\Omega_i \approx x^{1/3}$. Такое поведение частоты мягкой моды для указанных выше кристаллов галогенидов ртути, а также для SbSJ и SbSBr авторы работы [1,2] объясняют близостью фазовых переходов этих кристаллических структур к трикритической точке.

Спектральная картина, соответствующая релаксационному характеру динамики параметра порядка, наблюдалась вблизи точки фазового перехода кристаллов ниобата лития [42-45]. На рис. 2.5 приведены спектры КР $LiNbO_3$, полученные в работе [45], при различных температурах в интервале частот от 0 до 350 см^{-1} . При этом линии КР, обусловленные фундаментальными колебаниями кристаллической решетки, обозначены сплошными стрелками; дополнительные (нефундаментальные) линии той же симметрии - штриховыми. Как видно из этого рисунка при нагревании кристалла от 873 К до 1130 К наблюдается размягчение дополнительного колебания с частотой 170 см^{-1} при $T = 873$ К. При 1130 К, то есть за 320 К от точки перехода ($T_C=1450$ К), низкочастотный спектр ($0-150 \text{ см}^{-1}$) приобретает континуальный характер и определить эволюцию мягкого колебания при более высоких температурах по спектрам КР становится затруднительно. При дальнейшем нагревании кристалла наблюдается резкое возрастание интенсивности низкочастотного крыла и уменьшение его ширины.

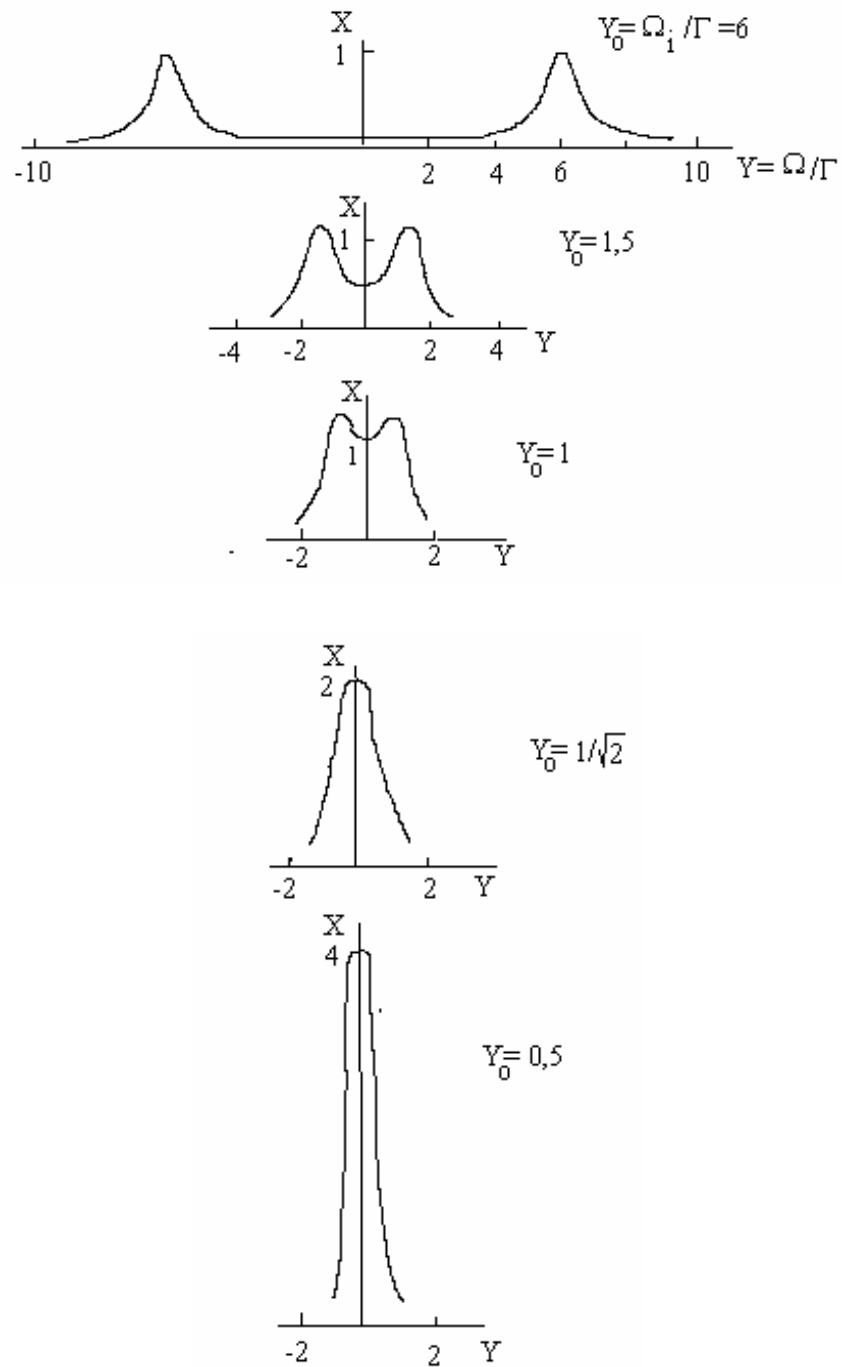


Рис.2.1. Спектр рассеянного света $X = \pi\Gamma J(Y)/I$ в зависимости от $Y = \Omega/\Gamma$ при различных значениях параметра $Y_0 = \Omega_1/\Gamma$ [1].

Как показал изочастотный анализ [20], выражение (2.20), соответствующее релаксационному приближению, удовлетворительно опи-

сывает изменения спектральной интенсивности в LiNbO_3 - в диапазоне частот от 15 до 100 см^{-1} при нагревании кристалла от 1300 К до 1500 К .

Следует отметить, что в ряде кристаллов наряду со “смягчающимся” резонансным или передемпфированным возбуждением в спектре наблюдается узкая центральная компонента - так называемый центральный пик.

Центральный пик объясняется как следствие взаимодействия мягкой моды с низкочастотными возбуждениями кристаллической решетки, которые в реальных кристаллах могут возникать за счет наличия примесей, дефектов и ряда других факторов [1,2]. Появление центрального пика в спектре флуктуаций параметра порядка можно описать при помощи модели осциллятора связанного с релаксатором [1,2]. Уравнения движения при этом записываются в виде:

$$m\ddot{\eta} + \gamma\dot{\eta} + \Phi_{\eta\eta}^{\xi}\eta + \Phi_{\eta\xi}^{\xi}\xi = h(t), \quad (2.21)$$

$$\gamma_{\xi}\dot{\xi} + \Phi_{\eta\xi}^{\eta}\eta + \Phi_{\xi\xi}^{\eta}\xi = 0. \quad (2.22)$$

Здесь $\Phi_{\eta\eta}^{\xi}$ - высокочастотный обобщенный модуль упругости, соответствующий параметру η , $\Phi_{\xi\xi}^{\eta}$ - обобщенный модуль упругости, отвечающий параметру ξ , $\Phi_{\eta\xi}^{\eta}$ - коэффициент линейной связи между ξ и η , γ и γ_{ξ} - коэффициенты сопротивления движению. Верхний индекс означает, что производные берутся при фиксированных значениях η и ξ .

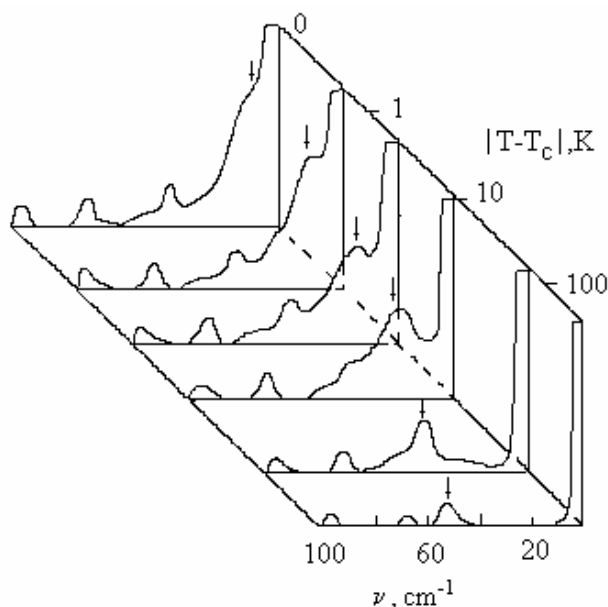


Рис.2.2. Спектры КРС кристаллов SbSJ при различных температурах в сегнетоэлектрической фазе [39].

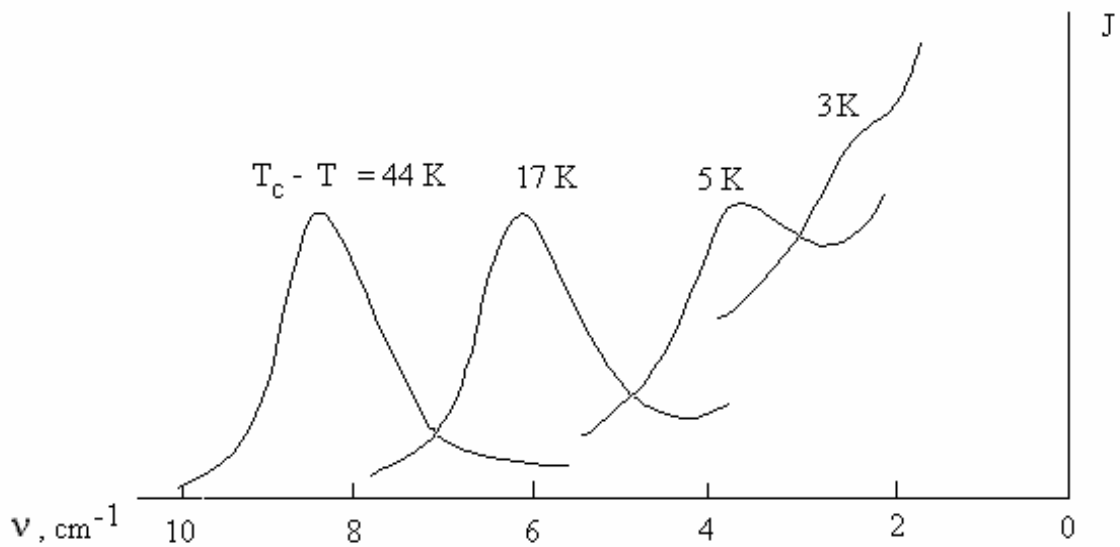


Рис.2.3. КР на мягкой моде для кристаллов Hg₂Br₂ [41].

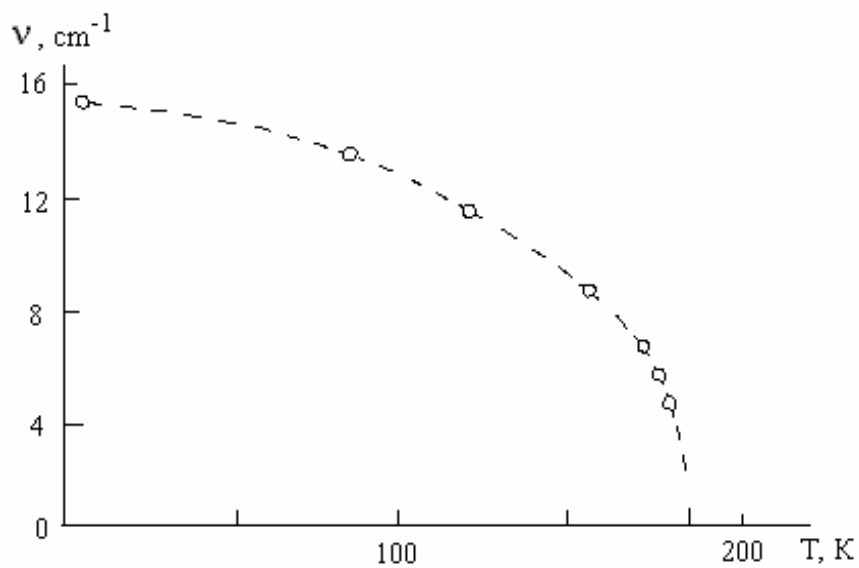


Рис.2.4. Зависимость от температуры частоты мягкой моды в кристаллах Hg₂Cl₂ [41].

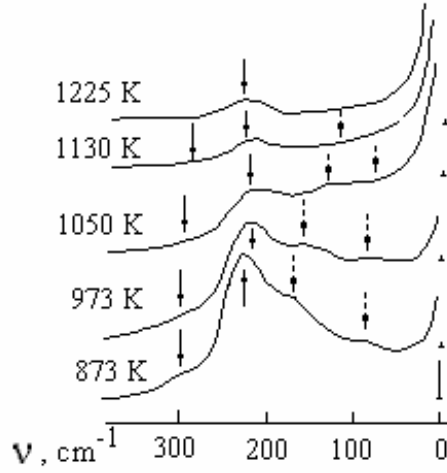


Рис.2.5. Спектры КР ниобата лития при различных температурах, записанные в области частот 0-350 см⁻¹ [45].

Предполагая, что η, ξ, h меняются по закону $\exp(-\Delta\Omega)$ для обобщенной восприимчивости, получаем:

$$\chi_{\eta\eta}^{-1}(\Omega) = m\Omega^2 - i\gamma(\Omega)\Omega + \Phi_{\eta\eta}(\Omega). \quad (2.23)$$

При этом

$$\gamma(\Omega) = \gamma + \frac{m\delta^2}{\Omega_\xi^2 + \Omega^2}, \quad (2.24)$$

$$\begin{aligned} \Phi_{\eta\eta}(\Omega) = m\Omega_i^2(\Omega) &= \Phi_{\eta\eta}^\xi - \frac{m\delta^2\Omega_\xi^2}{\Omega_\xi^2 + \Omega^2} = m\left(\Omega_i^2 - \frac{\delta^2\Omega_\xi^2}{\Omega_\xi^2 + \Omega^2}\right) = \\ &= \Phi_{\eta\eta}^g + \frac{m\delta^2\Omega^2}{\Omega_\xi^2 + \Omega^2} = m\left(\Omega_g^2 + \frac{\delta^2\Omega^2}{\Omega_\xi^2 + \Omega^2}\right). \end{aligned} \quad (2.25)$$

Здесь $\Omega_\xi = \Phi_{\xi\xi}^\eta / \gamma_\xi$ - частота релаксации параметра ξ при фиксированных значениях η , $m\delta^2 = \Phi_{\eta\xi}^2 / \Phi_{\xi\xi}^2$, $\Phi_{\eta\eta}^g = m\Omega_g^2$ - статический обобщенный модуль упругости η , определенный из соотношения: $m\delta^2 = \Phi_{\eta\eta}^\xi - \Phi_{\eta\eta}^g = m(\Omega_i^2 - \Omega_g^2)$; $\Omega_i^2 = \Phi_{\eta\eta}^\xi / m = \Omega_g^2 + \delta^2$.

Соотношение (2.25) удобно представить в "квазиосцилляторном" виде:

$$\chi_{\eta\eta}^{-1}(\Omega) = m[\Omega_i^2(\Omega) - \Omega^2 - i\Gamma(\Omega)\Omega],$$

где вводятся следующие обозначения:

$$\Gamma(\Omega) = \gamma(\Omega) / m = \Gamma + \frac{\delta^2\Omega_\xi}{\Omega_\xi^2 + \Omega^2}, \quad \Gamma = \gamma / m, \quad (2.26)$$

$$\Omega_i^2(\Omega) = \Omega_i^2 - \frac{\delta^2 \Omega_\xi}{\Omega_\xi^2 + \Omega^2} = \Omega_g^2 + \frac{\delta^2 \Omega^2}{\Omega_\xi^2 + \Omega^2} \quad (2.27)$$

Соответственно выражение для спектральной интенсивности принимает вид:

$$J(\Omega, T) = \frac{k_B T \eta_0^2(T)}{h\Omega} \text{Im} \chi(\Omega) = c' T \eta_0^2(T) \frac{\Gamma(\Omega)}{[\Omega_i^2(\Omega) - \Omega^2]^2 + \Gamma^2(\Omega) \Omega^2}, \quad (2.28)$$

где величины $\Omega_i^2(\Omega)$ и $\Gamma(\Omega)$ определяются из (2.27) и (2.26).

Как показывает анализ соотношения (2.28), с учетом (2.26) и (2.27) (см. работу [1,2]), характер эволюции спектра мягкой моды, в случае ее взаимодействия с высокочастотным релаксатором ($\Omega_\xi \gg \Omega_i$), аналогичен простой ситуации, когда это взаимодействие не учитывается (см. рис.2.1). В противоположном случае, когда $\Omega_\xi \ll \Omega_i$, быстрые изменения η "подстраиваются" под медленные изменения ξ . В результате в наблюдаемом спектре наряду с боковыми компонентами (рис.2.1) в спектре появляется центральный пик (рис.2.6). Если параметры η и ξ обладают одинаковыми трансформационными свойствами, т.е. коэффициент $\Phi_{\eta\xi}$ отличен от нуля не только в несимметричной, но и в симметричной фазе, то можно полагать, что величина $\Phi_{\eta\xi} = m\delta^2$ не зависит от температуры. Как видно из (2.27), при этом в точке перехода величина $\Omega_i^2 = \Omega_g^2 + \delta^2$ остается отличной от нуля (в нуль обращается величина Ω_g).

Рис.2.6 иллюстрирует эволюцию спектра в этом случае при приближении к точке перехода (согласно [1,2]). Как видно из этого рисунка, наблюдается частотный сдвиг боковых компонент к возбуждающей линии и возрастание интенсивности центрального пика с одновременным его сужением.

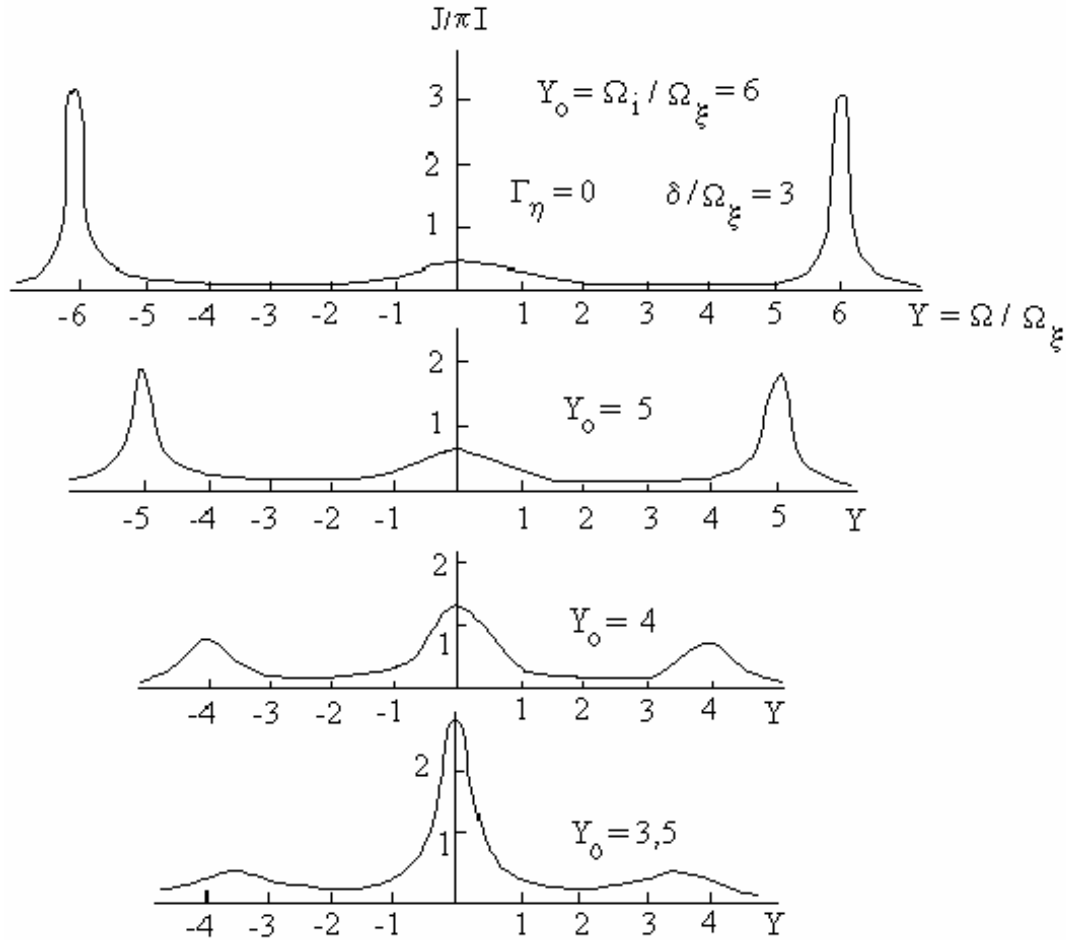


Рис.2.6. Спектр рассеянного света $X = \pi J(Y)/I$ в зависимости от $Y = \Omega/\Omega_\xi$ при линейной связи параметра порядка η с релаксирующей переменной ξ для нескольких значений $Y_0 = \Omega_i/\Omega_\xi$ и при $\gamma = 0, \delta/\Omega_\xi = 3$ [1].

Соотношение (2.28) можно представить в виде:

$$J(\Omega) = c'T\eta_0^2(T) \left[\frac{\Gamma}{(\Omega_i^2 - \Omega^2)^2 + \Gamma^2\Omega^2} + \frac{\delta^2\Omega_Q}{\Omega_g^2\Omega_i^2(\Omega_Q^2 + \Omega^2)} \right] \quad (2.29)$$

Здесь $\Omega_Q = \Omega_\xi\Omega_g^2/\Omega_i^2$. Первое слагаемое в (2.29) описывает боковые компоненты (см. рис. 2.6), а второе - центральный пик в спектре рассеянного света.

Узкий центральный пик наблюдался в экспериментах по неупругому рассеянию нейтронов в следующих кристаллах: BaMnF_4 [47], RbGaF_3 [48], LaAlO_3 [49], SrTiO_3 и KMnF_3 [50]. В экспериментах по рассеянию света был сделан вывод о существовании такого типа пика в кристаллах германата свинца [46] (см. рис. 2.7) и дигидрофосфата калия [51].

На рис.2.7 показан спектр мягкой моды в кристаллах SrTiO_3 и KMnF_3 , наблюдавшийся при неупругом рассеянии нейтронов в работе [50]. Как видно из этого рисунка, вблизи $T = 105$ К в SrTiO_3 и $T = 187$ К в KMnF_3 спектр состоит из бокового максимума и центральной компоненты. При приближении к точке перехода боковой максимум "размягчается" в соответствии с концепцией мягкой моды. Однако вблизи T_C эта компонента выходит на насыщение. Узкий центральный пик появляется уже вдали от точки перехода (приблизительно за 70 К до T_C) и характеризуется неограниченным ростом интенсивности при приближении к T_C . Ширина центрального пика оказывается очень малой: $< 10^6$ 1/с. Поэтому при анализе спектров комбинационного рассеяния с помощью спектрометров, позволяющих проводить исследования лишь в области частот больших 1 см^{-1} ($3 \cdot 10^{10}$ 1/с), необходимо учитывать лишь первое слагаемое в формуле (2.29).

Когда мягкая мода передемпфирована, выражение (2.29) для спектральной плотности интенсивности рассеянного света приобретает вид:

$$J_1(\Omega) = \frac{k_B T}{\pi} \eta_0^2(T) \left[\frac{1/\Gamma}{\Omega_R^2 + \Omega_R'^2 + \Omega^2} + \frac{\delta^2 \Omega_Q}{\Omega_g^2 (\Omega_g^2 + \delta^2)(\Omega_Q^2 + \Omega^2)} \right], \quad (2.30)$$

где $\Omega_R = \Omega_g^2 / \Gamma$, $\Omega_R' = \delta^2 / \Gamma$ - предельная "частота" релаксации мягкой моды.

Как следует из (2.30), в этом случае спектр состоит из широкого релаксационного крыла и узкого центрального пика. Спектральная картина, соответствующая передемпфированной мягкой моде, наблюдалась в экспериментах по рассеянию света в кристаллах германата свинца [52]. Как было установлено в этой работе, в спектрах КР этого кристалла присутствует мода, частота которой уменьшается с увеличением температуры кристалла. Выше 400К данное колебание становится передемпфированным и спектр принимает вид континуума с максимумом на нулевой частоте.

Таким образом, особенности температурной зависимости низкочастотного КР в кристаллах $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ качественно согласуются с картиной спектра, описываемой формулой (2.19) и изображенной на рис.2.1.

Однако, как показано в [46], вблизи T_C выражение (2.19) не дает количественного согласия с экспериментом, что может быть объяснено наличием в окрестности точки фазового перехода узкого центрального пика. Как было установлено в [46], в спектре рассеянного излучения этого кристалла присутствует центральная компонента (см. рис. 2.8), интенсивность которой увеличивается, а ширина уменьшается с увеличением температуры кристалла.

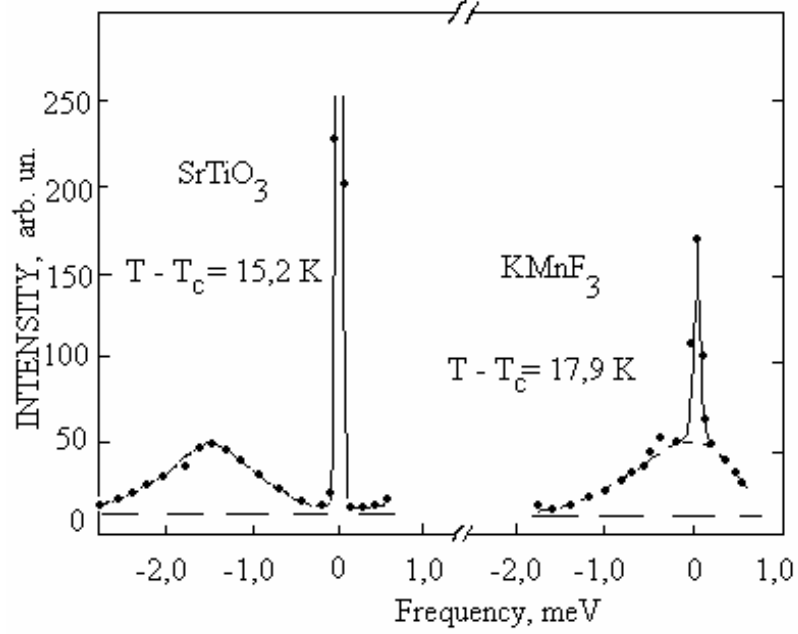


Рис. 2.7. Спектральная функция мягкой моды при рассеянии нейтронов в SrTiO_3 и KMnF_3 [50].

При дальнейшем нагревании кристалла интенсивность центрального пика в парафазе обращается в нуль. Если мягкая мода линейно связана с высокочастотным релаксатором и $\Omega \ll \Omega_\xi$, то в соответствии с (2.26) дисперсия коэффициента затухания $\Gamma(\Omega)$ может быть представлена следующим образом:

$$\Gamma(\Omega) = \Gamma'(1 - \sigma\Omega^2), \quad (2.31)$$

где $\Gamma' = \Gamma + \delta^2 / \Omega_\xi$, $\sigma = \delta^2 \Omega_\xi^{-2} (\Gamma \Omega_\xi + \delta^2)^{-1}$.

К такому же результату для зависимости $\Gamma(\Omega)$ можно прийти при учете в уравнении движения параметра порядка слагаемых с высшими производными. Соответствующий вывод был получен в нашей работе [52]. При этом уравнение движения выглядит следующим образом:

$$\dots + \varphi \ddot{\eta} + m \dot{\eta} + \gamma \eta + \Phi_{\eta\eta} \eta = h(t) \quad (2.32)$$

Здесь многоточие обозначает учет членов соответствующих производным более высоких порядков. Предполагается, что коэффициенты φ , m и γ не зависят от температуры в области применимости теории Ландау. Из (2.32) следует выражение для обобщенной восприимчивости $\chi(\Omega)$ (без учета производных не выше третьего порядка):

$$\chi^{-1}(\Omega) = \Phi_{\eta\eta} - i\Omega\gamma(\Omega) - \Omega^2 m, \quad (2.33)$$

где $\gamma(\Omega) = \gamma - \varphi\Omega^2 = \gamma(1 - \sigma'\Omega^2)$, $\sigma' = \varphi/\gamma$.

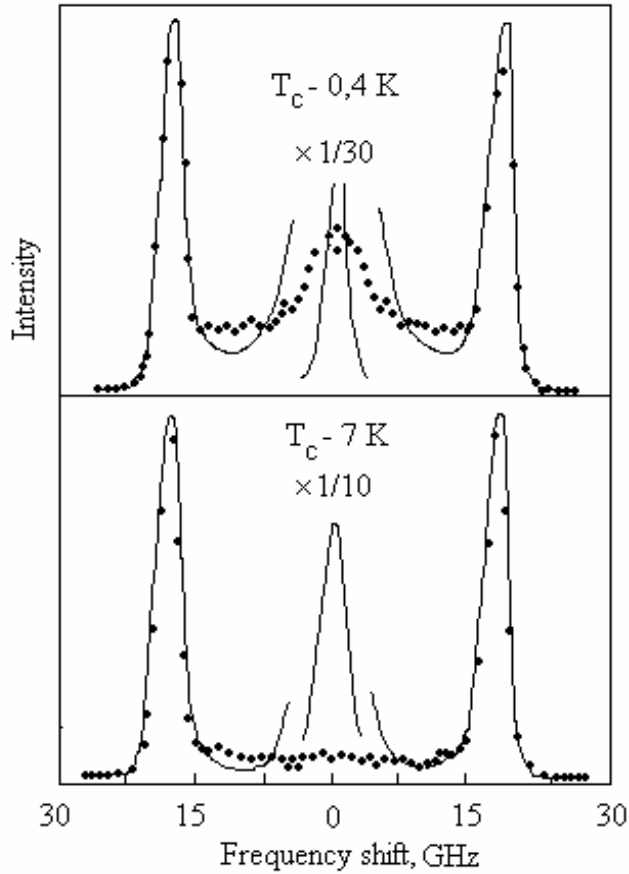


Рис.2.8. Изменение с температурой центральной компоненты спектра рассеянного света вблизи точки фазового перехода в $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ без (сплошная кривая) и при наличии (темные кружки) йодного фильтра [46].

Таким образом, коэффициент затухания $\Gamma(\Omega) = \gamma(\Omega)/m$ приобретает вид:

$$\Gamma(\Omega) = \gamma(1 - \sigma'\Omega^2)/m = \Gamma(1 - \sigma'\Omega^2). \quad (2.34)$$

Сопоставление соотношений (2.34) и (2.31) показывает, что они совпадают при $\sigma = \sigma'$, то есть учет членов с производными не выше третьего порядка в (2.32) аналогичен учету взаимодействия между мягкой модой и высокочастотным релаксатором.

2.3. Изочастотные зависимости квазиупругого (низкочастотного) рассеяния света вблизи точки фазового перехода в кристаллах

В первых работах по исследованию комбинационного рассеяния света на мягких модах анализировался вид спектра в низкочастотной области при различных фиксированных температурах. Как уже отмечалось, определенный интерес представляет также анализ спектральной интенсивности при фиксированных частотах с изменением температуры T . В этом случае выражение для спектральной интенсивности рассеянного света удобно представить следующим образом:

$$J(\Omega, T) = \eta_0^2(T)[m(\Omega) + 1] \text{Im} \chi(\Omega, T), \quad (2.35)$$

где $\eta_0(T)$ - температурная зависимость параметра порядка, $m(\Omega)$ - фактор Бозе-Эйнштейна, $\chi(\Omega, T)$ - восприимчивость, связанная с рассматриваемой мягкой модой. Исследования $J(\Omega, T)$ при фиксированных частотах Ω от температуры для некоторых кристаллов, испытывающих фазовый переход, были выполнены ранее в ряде экспериментальных работ [16-22]. В работах [53,54] были выполнен теоретический анализ изочастотных зависимостей для различных типов фазовых переходов и режимов мягкой моды. В пределе

высоких температур для обсуждаемых функций удобно использовать приведенную спектральную интенсивность рассеянного света $i(\Omega, x) = J(\Omega, T) / nT = \eta_0^2(T) \text{Im} \chi(\Omega, T)$ (n - некоторый коэффициент)

Для релаксационного приближения мягкой моды, обычно реализующегося для большинства структурных фазовых переходов, функция $i(\Omega, x)$ представляется в виде (для несимметричной фазы) [29]:

$$i(\Omega, x) = \eta_0^2(x) / [\Omega_R^2(x) + \Omega^2], \quad (2.36)$$

где $\eta_0(x)$ и $\Omega_R(x)$ -соответствующие температурные зависимости параметра порядка и «частоты» релаксации мягкой моды ($\Omega_R = \Phi_{\eta\eta} / (m\Gamma)$).

Учитывая, что η_0 и Ω_R обращаются в нуль в точке перехода (см. соотношения (2.6)-(2.8)), выражение (2.36) можно представить в виде:

$$i(\Omega, x) = x / (l^2 x^2 + \Omega^2), \quad (2.37)$$

где $l = c / (m\Gamma)$.

Формула (2.37) справедлива для фазовых переходов второго рода, далеких от трикритической точки; для переходов, близких к этой точке, приведенная интенсивность имеет вид:

$$i(\Omega, x) = x^{1/2} / (4l^2 x^2 + \Omega^2). \quad (2.38)$$

В случае фазовых переходов первого рода вблизи спинодали несимметричной фазы зависимости $i(\Omega, x)$ описываются уравнением:

$$i(\Omega, x) = (\rho x + \Omega^2)^{-1}, \quad (2.39)$$

где ρ - некоторый коэффициент.

Функции (2.37)-(2.39) при $\Omega = const$ всегда имеют максимумы с координатами:

$$i_0 \sim \Omega^{-1}, \quad (2.40 \text{ a})$$

$$x_0 = \Omega / l, \quad (2.40 \text{ b})$$

$$i_0 \sim \Omega^{-\frac{3}{2}}, \quad (2.41 \text{ a})$$

$$x_0 = (2l\sqrt{3})^{-1} \Omega \quad (2.41 \text{ b})$$

$$i_0 \sim \Omega^{-2}, \quad (2.42 \text{ a})$$

$$x_0 = 0, \quad (2.42 \text{ b})$$

для (2.37)-(2.39) соответственно.

На рис.2.9 приводятся результаты расчета изочастотных зависимостей $i(\Omega, x)$, выполненные по соотношениям (2.37)-(2.39) для значений частот

$\Omega=0,1; 5,0; 10,0 \text{ см}^{-1}$ при определенных значениях параметров l и ρ . При этом изочастотные зависимости для всех рассматриваемых случаев совмещались по величине максимума i_0 при $\Omega = 5 \text{ см}^{-1}$. Как видно из этого рисунка, изочастотные зависимости для всех типов фазовых переходов имеют отчетливые максимумы, величина которых резко увеличивается с уменьшением частоты наблюдения Ω . При этом необходимо отметить, что величина максимумов i_0 растет быстрее для фазовых переходов первого рода, чем для других рассматриваемых типов фазовых превращений. В то же время положение максимумов изочастотных зависимостей на температурной шкале стремится к точке перехода при уменьшении Ω для фазовых переходов второго рода, далеких от трикритической точки, и переходов, близких к этой точке. В случае фазовых переходов первого ряда максимумы изочастотных зависимостей проявляются при одной и той же температуре, равной T_S . В соответствии (2.40 а), (2.41а), (2.42а) при $\Omega \rightarrow 0$ максимум спектральной интенсивности i_0 неупругого рассеяния во всех рассматриваемых случаях должен неограниченно возрастать вблизи точки фазового перехода, что и соответствует ДО.

При взаимодействии мягкой оптической моды с высокочастотным релаксатором для приведенной спектральной интенсивности, с учетом (2.20) и (2.31), имеет место:

$$i(\Omega, x) = x(1 - \delta\Omega^2)^{-1} [l^2 x^2 / (1 - \delta\Omega^2) + \Omega^2]^{-1}, \quad (2.43)$$

$$i_0 \sim \Omega^{-1}, \quad (2.44 \text{ а})$$

$$x_0 = l^{-1} \Omega (1 - \delta\Omega^2). \quad (2.44 \text{ б})$$

Выражения (2.43) и (2.44) справедливы для фазовых переходов второго рода, далеких от трикритической точки.

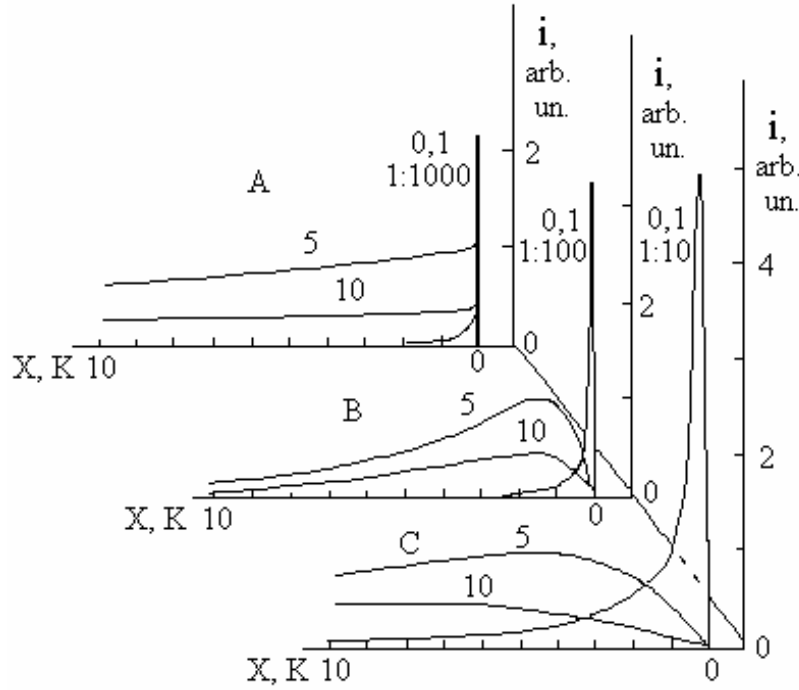


Рис.2.9. Изочастотные зависимости, рассчитанные согласно (2.37)-(2.39), при $l = 1 \text{ см}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$, $\rho = 1 \text{ см}^{-2} \cdot \text{град}^{-1}$. Цифры у кривых – частоты в см^{-1} . А - переход первого рода; В - переход, соответствующий трикритической точке; С - переход второго рода, далекий от трикритической точки.

Для фазовых переходов, близких к этой точке, соответственно получаем:

$$i(\Omega, x) = x^{1/2} (1 - \delta\Omega^2) [4l^2 x^2 (1 - \delta\Omega^2)^{-1} + \Omega^2]^{-1}, \quad (2.45)$$

$$i_0 \sim (1 - \delta\Omega^2)^2 \Omega^2, \quad (2.46 \text{ a})$$

$$x_0 = (2l\sqrt{3})^{-1} \Omega (1 - \delta\Omega^2). \quad (2.46 \text{ b})$$

В то же время для фазовых переходов первого рода, вблизи T_S , соответствующая функция $i(\Omega, x)$ и координаты ее максимума задются в виде:

$$i(\Omega, x) = (1 - \delta\Omega^2)^{-1} [\rho x (1 - \delta\Omega^2)^{-1} + \Omega^2]^{-1}, \quad (2.47)$$

$$i_0 \sim (1 - \delta\Omega^2)^{-1} \Omega^2, \quad (2.48 \text{ a})$$

$$x_0 = 0. \quad (2.48 \text{ b})$$

Отметим также, что функции (2.46a) и (2.48a) имеют минимум на определенной частоте Ω , равной:

$$\Omega = (3/5\sigma)^{1/2}, \quad (2.49)$$

$$\Omega = (1/2\sigma)^{1/2}, \quad (2.50)$$

для случаев (2.46a) и (2.48a) соответственно.

На рис.2.10 представлены результаты, выполненного нами расчета изочастотных зависимостей $i(\Omega, x)$, на основе соотношений – (2.43), (2.45) и (2.47) для значений частот $\Omega=0,1; 5,0; 10,0 \text{ см}^{-1}$ при определенных параметрах l, ρ, δ . При этом изочастотные зависимости для всех рассматриваемых случаев совмещались по величине максимума i_0 при $\Omega=5 \text{ см}^{-1}$. Как видно из этого рисунка, и в случае взаимодействия мягкой моды с релаксатором, следует ожидать проявления эффекта ДО в окрестности фазового перехода.

В случае линейной связи мягкой моды с низкочастотным релаксатором для приведенной спектральной интенсивности с учетом (2.30) имеет место:

$$i(\Omega, x) = x \left[(lx + \Omega'_R) + \Omega^2 \right]^{-1} + \Delta(\Omega, x)x, \quad (2.51)$$

где $\Delta(\Omega, x) = \delta^2 \Omega_Q \Gamma(\Omega_Q^2 + \Omega^2)^{-1} \Omega_Q^2 \Omega_i^2$ - величина, характеризующая приведенную спектральную интенсивность центрального пика.

Выражение (2.51) справедливо для фазовых переходов второго рода далеких от трикритической точки. Для фазовых переходов, близких к этой точке, функция $i(\Omega, x)$ имеет вид:

$$i(\Omega, x) = x^{1/2} \left[(2lx + \Omega'_R)^2 + \Omega^2 \right]^{-1} + x^{1/2} \Delta(\Omega, x), \quad (2.52)$$

Для фазовых переходов первого рода вблизи точки спинодали несимметричной фазы приведенная спектральная интенсивность есть:

$$i(\Omega, x) = \left[(\rho^{1/2} x^{1/2} + \Omega'_R)^2 + \Omega^2 \right]^{-1} + \Delta(\Omega, x) \quad (2.53)$$

В (2.51)-(2.53) первое слагаемое характеризует рассеяние на мягкой моде, второе описывает центральный динамический пик.

На рис.2.11 представлены результаты расчета изочастотных зависимостей $i(\Omega, x)$, выполненные при помощи соотношений (2.51)-(2.53) при определенных параметрах l, ρ, Ω'_R и Ω_ξ для значений частот $\Omega = 0,1; 5,0$ и $10,0 \text{ см}^{-1}$. При этом изочастотные зависимости для всех рассматриваемых случаев совмещались по величине максимума i_0 при $\Omega = 5 \text{ см}^{-1}$. Как видно из этого рисунка, в случае линейной связи с низкочастотными релаксатором для всех структурных фазовых переходов также должно наблюдаться аномальное возрастание интенсивности неупругого рассеяния света вблизи точки перехода.

Так как ширина центрального пика ($<10^6 \text{ с}^{-1}$) существенно меньше минимальных значений частот $\Omega \sim 10^{11} \text{ с}^{-1}$, достигаемых при анализе изочастотных зависимостей с помощью спектрометров КР (двойных монохроматоров), то при анализе экспериментальных данных вторым слагаемым в (2.53)-(2.54), ответственным за центральный пик, можно пренебречь. С учетом такого замечания величина i_0 максимума спектральной интенсивности и его положения x_0 на шкале температур в трех рассматриваемых случаях соответственно принимают вид:

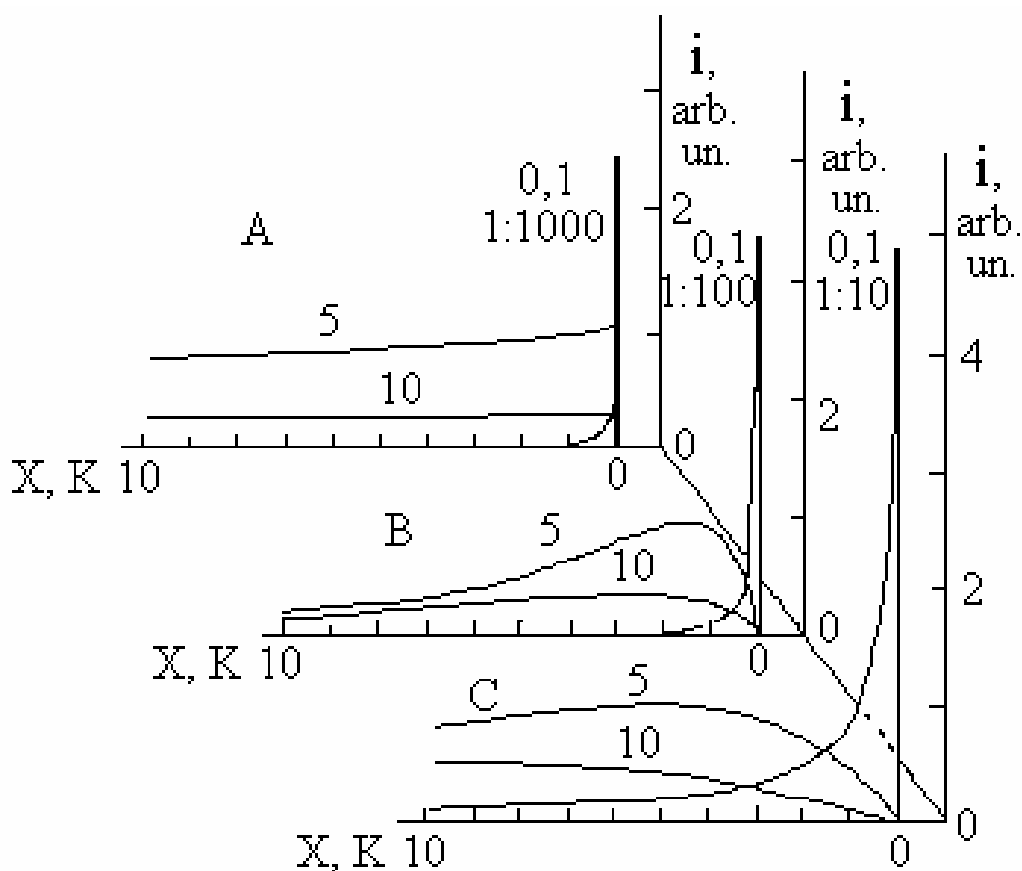


Рис.2.10. Изочастотные зависимости, рассчитанные согласно (2.43), (2.45), (2.47), при $l = 1 \text{ см}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$, $\rho = 1 \text{ см}^{-2} \cdot \text{град}^{-1}$, $\sigma = 4 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-2}$. Цифры у кривых – частоты в см^{-1} . А - переход первого рода; В - переход, соответствующий трикритической точке; С - переход второго рода, далекий от трикритической точки.

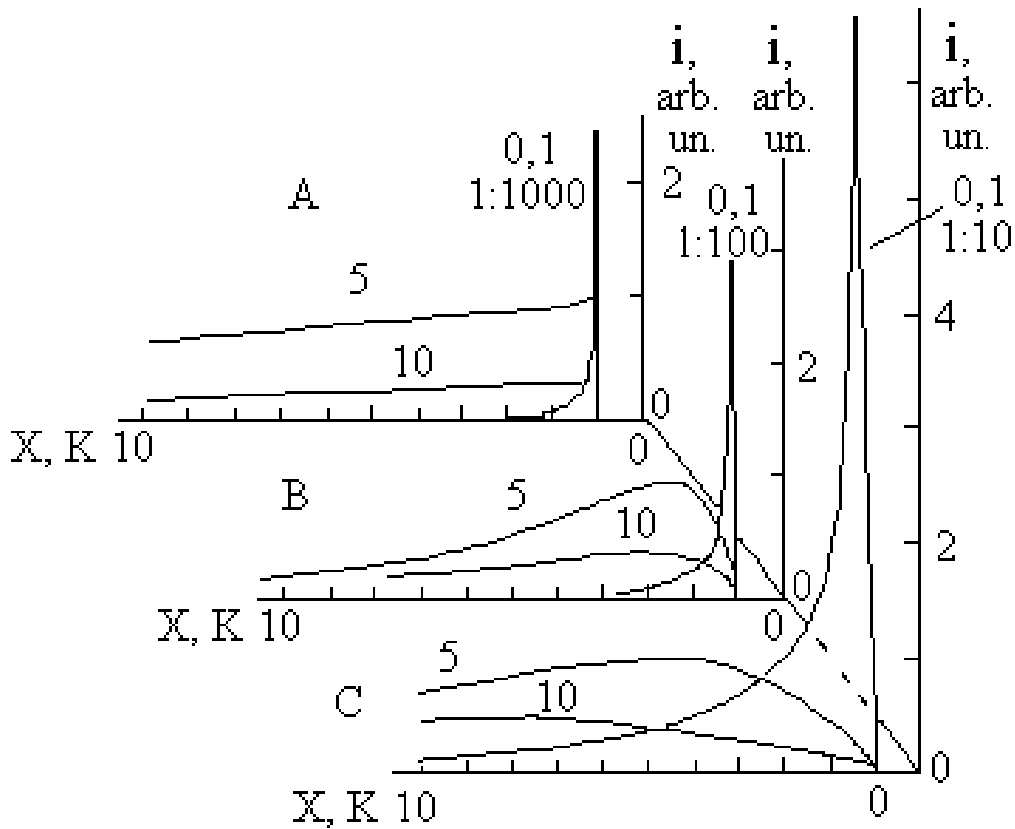


Рис.2.11. Изочастотные зависимости, рассчитанные согласно (2.51)-(2.53), при точке; С - переход второго рода, далекий от трикритической точки. $l = 1 \text{ см}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$, $\rho = 1 \text{ см}^{-2} \cdot \text{град}^{-1}$, $\Omega'_R = 0,1 \text{ см}^{-1}$, $\Omega'_\xi = 10^{-3} \text{ см}^{-1}$. Цифры у кривых – частоты в см^{-1} . А - переход первого рода; В - переход, близкий к трикритической

$$i_0 \sim (\Omega_R + \sqrt{\Omega_R'^2 + \Omega^2})^{-1}, \quad (2.54 \text{ a})$$

$$x_0 = (\Omega_R'^2 + \Omega)^{1/2} l^{-1}, \quad (2.54 \text{ b})$$

$$i_0 \sim x_0^{1/2} [(2lx_0 + \Omega_R'^2 + \Omega^2)]^{-1}, \quad (2.55 \text{ a})$$

$$x_0 = (\Omega_R' + \sqrt{4\Omega_R'^2 + 3\Omega})(6l)^{-1}, \quad (2.55 \text{ b})$$

$$i_0 \sim (\Omega_R'^2 + \Omega^2)^{-1}, \quad (2.56 \text{ a})$$

$$x_0 = 0. \quad (2.56 \text{ b})$$

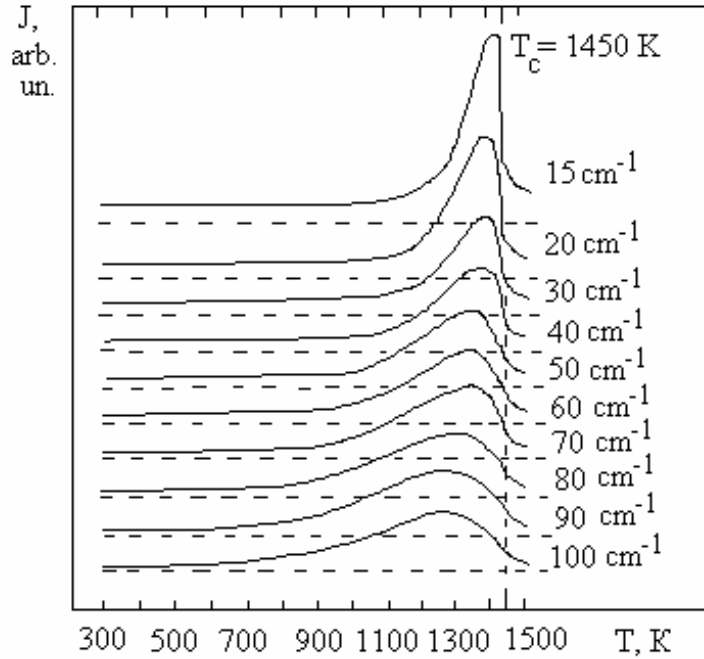


Рис.2.12. Наблюдаемые изочастотные зависимости $J(\Omega, T)$ для кристаллов ниобата лития [20]. Цифры у кривых – частоты в см^{-1} .

На рис. 2.12 приведены экспериментальные изочастотные кривые, полученные ранее, в работе [20], для интервале частот $15 - 100 \text{ см}^{-1}$ для кристаллов ниобата лития, испытывающих сегнетоэлектрический фазовый переход при температуре $T_C = 1450 \text{ К}$. В работе [20] было установлено, что экспериментальные зависимости в согласии с теорией имеют хорошо выраженные максимумы спектральной интенсивности, величина которых быстро увеличивается, а положение на шкале температуры стремится к точке фазового перехода при уменьшении частоты наблюдения Ω .

Кроме того, анализ изочастотных зависимостей КР для LiNbO_3 , выполненный в [20], показал качественное согласие эксперимента с теорией для зависимостей величин i_0 и x_0 от частоты Ω . При этом теоретические величины определялись по выражениям (2.40a,b), задающим координаты максимума для фазовых переходов второго рода, далеких от трикритической точки. Сравнительно небольшое (3-5 раз) увеличение спектральной интенсивности для частот $\Omega \geq 10 \text{ см}^{-1}$ наблюдалось с помощью изочастотной методики и для ряда других кристаллов [17-19,21,22]. При этом, однако, оставалось неясным, в какой мере такое возрастание будет происходить при дальнейшем понижении частоты Ω .

3. Методика эксперимента.

3.1. Характерные особенности метода изочастотной спектроскопии.

Практическая реализация изочастотного метода КР описана в [16] и заключается в том, что используемый спектрометр настраивается на определенную частоту ω' ($\omega' = \omega_0 - \Omega$), а объект исследования медленно нагревается в интервале температур, включающем точку фазового перехода. При этом, на двухкоординатном самописце (координаты: спектральная интенсивность на частоте ω' и температура) регистрируется изочастотная зависимость, для установленной частоты $\Omega = \omega_0 - \omega'$. Затем, при необходимости, спектрометр перестраивается на другую частоту и проводится следующий цикл измерений.

В результате экспериментов подобного рода получается совокупность изочастотных кривых, анализ которых на основе описанной теории дает информацию о характере рассеяния света на мягком оптическом колебании и позволяет определять параметры такого колебания в рамках применимости используемых теоретических положений. На рис.3.1 в качестве примера приведена оригинальная экспериментальная изочастотная кривая, полученная нами при исследовании кристаллов ниобата калия. Как видно из представленного рисунка, обсуждаемая кривая имеет хорошо выраженные максимумы интенсивности в окрестности точек фазовых превращений и характеризуются незначительным уровнем шумов.

При этом отметим следующие моменты.

1. Изочастотные зависимости при малых Ω характеризуются хорошо выраженными максимумами.
2. При проведении изочастотного анализа нет необходимости в длительной термостабилизации образца, а достаточно обеспечить медленное его нагревание (охлаждение), не обязательно равномерное. При этом легко включить в исследуемый интервал саму точку перехода, в то время как при изотемпературном анализе осуществить длительную стабилизацию температуры точно в точке фазового перехода затруднительно.
3. Вследствие резкого возрастания спектральной интенсивности для малых частот Ω в области фазового перехода, регистрация изочастотных аномалий оказывается возможной в режиме малой интенсивности возбуждающего излучения, в частности, в таких условиях, когда обычные спектры КР оказываются на уровне шумов.
4. Наличие резких изменений в изочастотных зависимостях вблизи перехода позволяют независимым образом контролировать температуру фазового перехода даже с учетом нагрева образца под действием лазерного излучения, в то время как при обычной методике здесь всегда имеется неопределенность вследствие невозможности установки термодпары непосредственно в исследуемый участок кристалла. Необходимо отметить также, что, вообще

говоря существует принципиальная возможность построения изочастотных зависимостей из спектров КР. Ясно, однако, что число точек, для построения

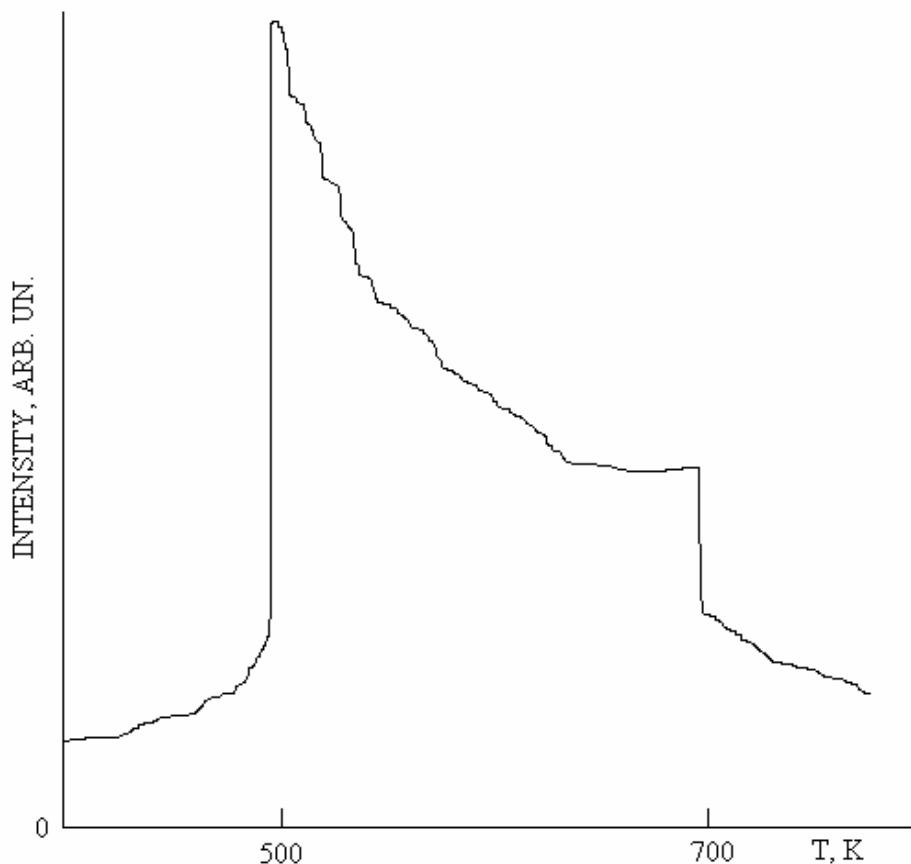


Рис. 3.1. Изочастотные зависимости для кристаллов ниобата калия в широком интервале температур для частоты $\Omega = 5 \text{ см}^{-1}$.

изочастотных кривых невелико, а сам процесс построения является весьма трудоемким.

Главная особенность при использовании метода изочастотных зависимостей для получения количественной информации о мягкой моде состоит в том, что данные о ее частоте получаются не из спектров, а на основе соответствующей связи между искомыми параметрами и характеристиками изочастотных кривых: положением изочастотного максимума, его величиной и т.д.. При этом используются соотношения, справедливые лишь при выполнении определенных приближений: неизменность массы осциллятора, соответствующего мягкой моде, и его коэффициента затухания при различных температурах; применимость осцилляторной, квазиосцилляторной или релаксаторной модели. С уменьшением частоты Ω величина температурного интервала, на котором проявляются изочастотные аномалии резко падает;

поэтому можно полагать, что отмеченные приближения вблизи точки фазового перехода выполняются достаточно хорошо.

В целом можно утверждать, что изочастотная методика является важным дополнением к изотемпературной методике особенно в случае переторможенных мод, а также когда в низкочастотном спектре КР реализуется несколько связанных осцилляторов или релаксаторов. В последнем случае описание всего спектра может быть достигнуто лишь с учетом довольно большого числа параметров: "затравочных" частот, констант "затухания" (релаксации), коэффициентов связи и "трения" между модами и т.д. В то же время, при проведении изочастотного анализа вдали от области резонансного взаимодействия между модами в ограниченной области частот весьма эффективными могут быть простые модели осциллятора или релаксатора с характерным размягчением частоты вблизи точки фазового перехода.

3.2. Установка для регистрации изочастотных зависимостей неупругого рассеяния света

Установка для регистрации изочастотных зависимостей неупругого рассеяния света имеет те же структурные элементы, что и установка для исследования спектров КР, а именно: 1) источник монохроматического излучения; 2) изучаемый объект; 3) спектральный прибор, с чувствительным приемником рассеянного света; 4) электрическую систему регистрации рассеянного света.

Сигналы КР в наших экспериментах возбуждались с помощью гелий-неонового лазера ЛНГ-104 и аргонового лазера- ПЛА-120.

Излучение лазера ЛНГ-104 имело следующие характеристики: суммарная мощность излучения в многомодовом режиме ~ 50 мвт, диаметр луча на выходе из активного элемента - 6 мм, спектральная ширина используемой линии генерации ($\lambda = 632,8$ нм) не более $0,01 \text{ см}^{-1}$. К преимуществам данного типа оптических квантовых генераторов делающих целесообразным их применение при исследовании неупругого рассеяния методом изочастотных зависимостей, следует отнести: а) высокую

стабильность мощности излучения в течение достаточно протяженных временных интервалов, б) возможность исследования неупругого рассеяния окрашенных веществ (например, титаната бария), характеризующихся сильной люминесценцией или поглощением в более коротковолновой области спектра. Как известно, недостатком гелий-неонового лазера является его сравнительно небольшая мощность излучения. В наших исследованиях этот недостаток, в целом ряде экспериментов компенсировался интенсивным сигналом неупругого рассеяния в области фазового перехода, т.е. самим эффектом ДО. Для использованной нами линии генерации $\lambda = 488,0$ нм аргонового лазера ПА -120 излучение имело следующие характеристики: мощность излучения в одномодовом режиме ~ 1 Вт, диаметр луча на выходе из лазера 1,5 мм, полный угол расхождения не более 0,5 мрад, спектральная ширина используемой линии генерации - порядка $0,1 \text{ см}^{-1}$.

К достоинствам аргонового лазера следует отнести: а) достаточно высокую стабильность мощности излучения (колебания $P_{\text{изл}}$ составляли не более $\pm 3\%$ за один час работы, б) относительно большое значение мощности излучения, позволяющее исследовать вещества с малым сечением КР, в) возможность работы в сине-зеленой области спектра, в которой наблюдается максимум чувствительности обычных фотоумножителей.

К недостаткам аргонового лазера следует отнести трудность исследования с его помощью спектров КР окрашенных веществ и известные трудности, связанные с его эксплуатацией.

Как известно, использование для возбуждения и исследования КР лазерных источников света значительно упростило геометрические схемы экспериментов

[55]. В наших исследованиях использовались схемы: 90-градусное и 180-градусное рассеяние ("на отражение").

Экспериментальное изучение особенностей неупругого рассеяния проводилось с помощью спектрометра ДФС-24. При этом, во всех экспериментах относительное отверстие коллиматора было равно 1:6, что обеспечивало практически полное использование светосилы прибора равной 1:5,5. При этом линейная дисперсия прибора имела величину $4,5 \text{ \AA}/\text{мм}$.

Для оценки разрешающей способности спектрометра были исследованы искажения, вносимые прибором в регистрируемый спектр излучения гелий-неонового и аргонового лазеров, при различных значениях щелей

спектрометра. Результаты измерений показали, что предельная ширина аппаратной функции используемого спектрометра ДФС-24 составляла величину около $0,5 \text{ см}^{-1}$.

В качестве приемника рассеянного излучения в наших исследованиях использовался фотоумножитель ФЭУ-79, характеризующийся высоким соотношением сигнал-шум и достаточной чувствительностью во всем интервале длин волн видимого диапазона. Это дало возможность его использования в экспериментах как с гелий-неоновым, так и с аргоновым лазером. Электрический сигнал, пропорциональный интенсивности рассеянного света, с фотоэлектронного умножителя подавался на вход усилителя постоянного тока, со 100 % обратной связью, а затем, после усиления, поступал на вход "У", двухкоординатного потенциометра ПДС-021. Электрический сигнал от термопары, характеризующий температуру исследуемого объекта, подводился к клеммам "Х" этого прибора.

3.3. 0 влиянии фона возбуждающего излучения на вид изочастотных зависимостей.

Хорошо известно (см. напр. [56]), что измерение интенсивности линий КР, расположенных вблизи линии возбуждающего излучения затруднено из-за влияния «паразитного» рассеянного света (фона), всегда присутствующего в спектральном приборе вследствие большой интенсивности возбуждающего излучения. Этот фон особенно велик в одинарных монохроматорах. При использовании двойного (тройного) монохроматора интенсивность этого фона может быть существенно ослаблена. Поэтому в наших экспериментах был использован монохроматор двойного разложения ДФС-24 с предельно малыми значениями спектральной ширины щелей ($0,5 \text{ см}^{-1}$).

При этом для наблюдаемого сигнала рассеянного света имело место:

$$J_{\text{набл.}}(\omega', T) = K(\Omega) \cdot J_{\text{упр.}}(\omega_0, T) + J_{\text{неупр.}}(\omega', T) \quad (2.1)$$

Здесь $J_{\text{упр.}}(\omega_0, T)$ - интенсивность фона при различных температурах; $J_{\text{неупр.}}(\omega', T)$ - интенсивность неупругого рассеяния (полезного сигнала); $J_{\text{набл.}}(\omega', T)$ - полная интенсивность сигнала, наблюдаемого на частоте ω' в плоскости выходной щели монохроматора; $K(\Omega)$ - коэффициент ослабления сигнала упругого рассеяния (с частотой ω_0) двойным монохроматором на частоте $\omega' = \omega_0 - \Omega$. Функции $K(\Omega)$, характеризующие уровень фона упругого рассеяния при определенных значениях Ω , были построены при тех же ширинах щелей и для того же телесного угла рассеянного света, что и при записи изочастотных зависимостей низкочастотного КР. При этом в качестве

рассеивающего объекта мы использовали слой порошка хлористого калия толщиной 3 мм. Как известно, поликристаллы КС1 характеризуются отсутствием интенсивного КР первого порядка. Вид построенных функций $K(\Omega)$ показан на рис. 3.2.

Оценка погрешности ΔK осуществлялась при одновременном учете погрешности пропускания абсорбционных светофильтров СС-11, ФС-6, ЖЗС-17 и УФС-8, использованных при определении экспериментальной зависимости $k(\Omega)$, и точности установки частоты спектрометра ($\sim 0,1 \text{ см}^{-1}$); максимальное значение относительной ошибки в определении кривых $K(\Omega)$ составило не более 30 %. Как видно из рис.3.3 уровень фона рассеянного в приборе света при используемых ширинах щелей $0,5-0,6 \text{ см}^{-1}$ изменялся от 10^{-5} до 10^{-8} с увеличением частоты от 2 до 20 см^{-1} . В то же время на рис. 3.3 изображены в виде штриховых кривых данные по частотной зависимости уровня фона рассеянного света в спектрометре ДФС-24, полученные в работе [57] при ширинах щелей от 1 до 6 см^{-1} . Как видно из обсуждаемого рисунка, наши экспериментальные результаты по зависимости $K(\Omega)$ находятся в удовлетворительном согласии с известными литературными данными.

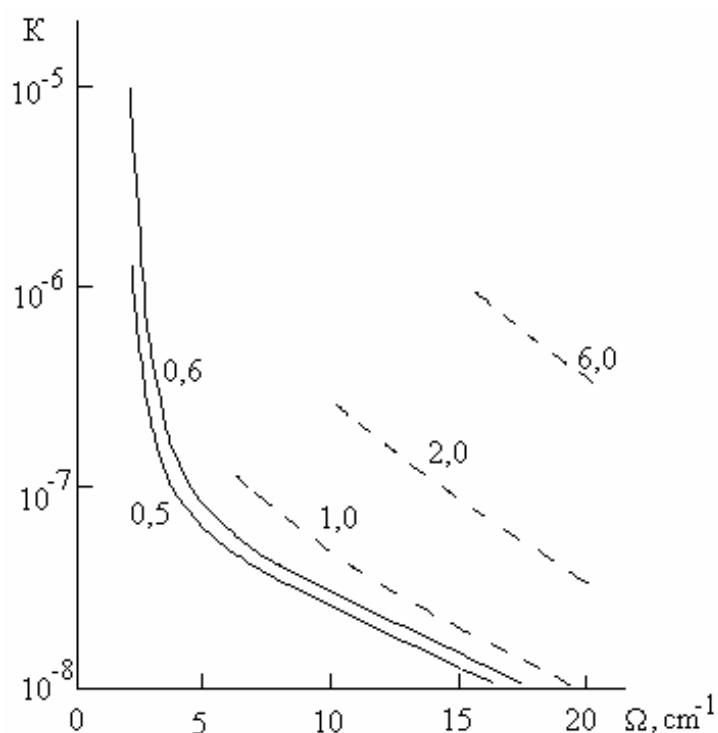


Рис.3.2. Частотные зависимости уровня рассеянного света в спектрометре ДФС-24. Цифры у кривых – ширина щелей в см^{-1} . Сплошные кривые – наши экспериментальные

данные ($\Delta = 0,5 \text{ см}^{-1}$, $\lambda = 488,0 \text{ нм}$; $\Delta \cong 0,6 \text{ см}^{-1}$, $\lambda = 632,8 \text{ нм}$). Штриховые кривые – данные работы [84].

В случае монокристаллов титаната бария и ниобата калия наблюдаемые особенности упругого рассеяния, записанные с большей чувствительностью, чем неупругое рассеяние, не коррелировали с аномалиями неупругого рассеяния.

В случае кристаллов кварца и монокристаллов танталата лития и ниобата бария-натрия имелась определенная корреляция между температурными зависимостями упругого и неупругого рассеяния (для полидоменных кристаллов этого не наблюдалось), однако вклад фона упругого рассеяния в наблюдаемые на смещенных частотах Ω сигналы был несущественным.

В то же время необходимо отметить, что температурные зависимости фона упругого рассеяния света на наиболее низких частотах наблюдения Ω во всех рассматриваемых случаях могут вносить в наблюдаемые изочастотные сигналы КР небольшие искажения, проявляющиеся в смещении по шкале температур характерных особенностей неупругого рассеяния.

Для дальнейшего уменьшения влияния фона упругого рассеяния на сигналы изочастотных зависимостей низкочастотного КР целесообразно, по-видимому, применять тройные монохроматоры, руководствуясь при этом известными условиями их эксплуатации [56].

3.4. Техника температурных измерений. Методика монодоменизации кристаллов - сегнетоэлектриков

Исследование температурных особенностей низкочастотного КР в монокристаллах и поликристаллах титаната бария проводилось нами с использованием термокриостата, позволяющего изменять температуру исследуемых объектов в интервале 77-600 К. Нагреватель был изготовлен из медных брусков, имеющих сквозные отверстия, в которых находились кварцевые трубки с нихромовыми спиралями. Объект исследования крепился к нагревательному элементу, который в свою очередь плотно соединялся с хладопроводом термокриостата. Температура измерялась железоконстантановой термопарой.

Конструкция криостата позволяла производить изучение неупругого рассеяния как по схеме "на просвет", так и 180-градусного рассеяния, для чего в его нижней части имелось пять окон. Окна диаметром 40 мм

изготавливались из плоскопараллельных пластин плавленого кварца и соединялись с корпусом клеем "К-400". В верхней части криостата, выполняющей функции сосуда Дьюара, имелся штуцер, через который осуществлялась откачка воздуха из объема криостата. Верхняя и нижняя части соединялись между собой посредством вакуумного уплотнения.

Изочастотные зависимости в интервале температур 300-1000 К получались нами с использованием трубчатой оптической печи. В качестве нагревательного элемента печи использовалась спираль из нихрома, намотанная на трубку из плавленого кварца. Трубка диаметром 30 мм и длиной 120 мм посередине имела отверстия для ввода и вывода лазерного излучения, которые использовались нами при исследовании рассеяния света в кристаллах по 90-градусной геометрии. Нагреватель изолировался от окружающей среды посредством асбестовых листов и последующим заключением в корпус из шамотного кирпича. Для увеличения механической прочности печь снизу и сверху жестко фиксировалась с помощью пластин из листового алюминия. В процессе нагрева температура объектов измерялась хромель-копелевой термопарой.

При исследовании аномалий неупругого рассеяния в узких температурных интервалах в окрестности точек фазовых переходов кристаллов кварца, танталата лития и ниобата бария-натрия была проведена частичная компенсация ЭДС хромель-копелевой термопары. Компенсация осуществлялась в целях записи зависимостей $J(\Omega, T)$ на самой чувствительной температурной шкале – 7 mV, координаты "X" самописца ПДС-021. Точность измерения температуры в этих экспериментах составляла ~ 0,1 градус. Для остальных экспериментов, точность измерения температуры составляла ~1 К.

Экспериментальная схема измерения и регистрации температуры с частичной компенсацией ЭДС термопары приведена на рис. 2.3. В качестве усилителя постоянного тока (УПТ) использовался усилитель, входящий в комплект регистрирующей аппаратуры спектрометра ДФС-24. На вход УПТ подавалось напряжение 14 В, а с его выхода для компенсации ЭДС термопары снималось 30-40 mV. Таким образом, в результате введения компенсации точность измерения температуры в наших работах по сравнению с ранее выполненными изочастотным методом [16-23] была повышена на порядок.

В наших исследованиях кристаллы танталата лития и ниобата бария-натрия предварительно монодоменизировались. Этот процесс осуществлялся в трубчатой печи сопротивления. Установка для проведения монодоменизации вышеуказанных кристаллов-сегнетоэлектриков была аналогична установке, описанной в работе [58]. Ее блок-схема приведена на рис. 3.4. Электрическое поле прикладывалось вдоль

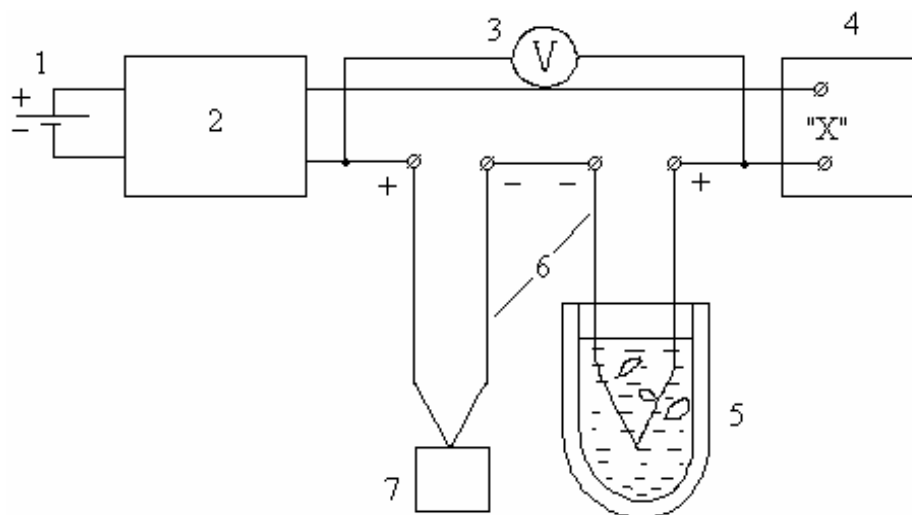


Рис.3.3. Схема регистрации температуры. 1 – гальванический источник постоянного тока, 2 – усилитель постоянного тока, 3 – цифровой вольтметр В7-21, 4- двухкоординатный самописец, 5 -дьюар со льдом, 6 – термопары, 7 – объект исследования. полярной оси образцов.

Для этого на грани кристаллов, перпендикулярные полярной оси, наносились электроды из серебросодержащей пасты. Кристаллы танталата лития монодоменизировались во внешнем электрическом поле $E = 10$ В/см. Процесс монодоменизации происходил в электрическом поле $E = 10$ В/см.

Монодоменизация осуществлялась в сегнетоэлектрической фазе ниже точки перехода на 1-5 К. Время, в течение которого проводилась монодоменизация LiTaO_3 , составляло около 30 минут. Электрическое поле оставалось приложенным к образцу и в процессе измерений; при этом его величина была < 1 В/см.

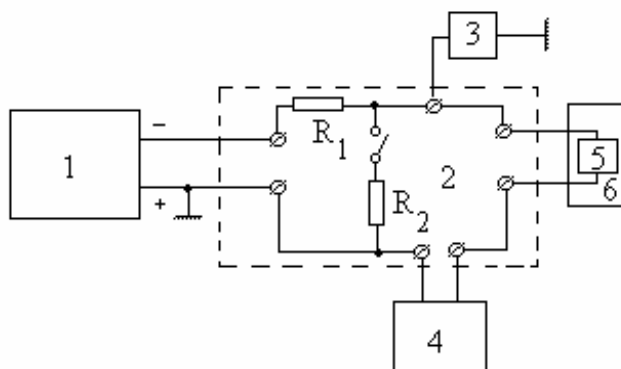


Рис.3.4. Схема установки для монодоменизации кристаллов танталата лития и ниобата бария-натрия. 1- источник высокого напряжения, 2 – делитель напряжения, 3 – вольтметр, 4 – микроамперметр, 5 – кристалл, 6 – оптический термостат.

Монокристаллы ниобата бария-натрия монодоменизировались внешним электрическим полем с напряженностью $E \cong 50$ В/см. Процесс мо-

нодоменизации происходил в сегнетофазе в течение 30 минут. Во время экспериментов монокристаллы ниобата бария-натрия находились в электрическом поле ($E = 10 \text{ В/см}$).

Контроль процесса монокристаллизации в вышеуказанных кристаллах осуществлялся путем измерения сигнала рассеяния на частоте $\Omega = 0$ (квазиупругое рассеяние). В процессе монокристаллизации интенсивность этого сигнала постепенно уменьшалась и выходила на насыщение. Уровень сигнала при насыщении был на порядок ниже величины $J(\Omega = 0, T)$ при $T = 300 \text{ К}$ в поликристаллических образцах.

Таким образом, монокристаллизация кристаллов танталата лития и ниобата бария-натрия приводила к резкому уменьшению рассеяния света доменными стенками в этих объектах.

3.4. Характеристики исследуемых образцов.

Все исследованные монокристаллы имели искусственное происхождение; примеси в них специально не вводились.

Кристаллы кварца (SiO_2) представляли собой прозрачные объекты, вырезанные в виде прямых призм размером $4 \times 12 \times 8 \text{ мм}^3$; наибольшая длина соответствовала оптической оси кристалла.

Сегнетоэлектрические кристаллы танталата лития (LiTaO_3), прозрачные в видимой области спектра, представляли собой прямые призмы размером $5 \times 10 \times 6 \text{ мм}^3$. Их наибольший размер соответствовал оптической оси кристалла. Сегнетоэлектрические кристаллы ниобата бария-натрия ($\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$) были подобны кристаллам танталата лития и имели размеры $3 \times 4 \times 8 \text{ мм}^3$. Сегнетоэлектрические кристаллы титаната бария (BaTiO_3) представляли собой прозрачные пластинки желтоватого цвета толщиной $\sim 0,1 \text{ мм}$. Сегнетоэлектрические кристаллы ниобата калия (KNbO_3) характеризовались размерами $3 \times 3 \times 6 \text{ мм}^3$.

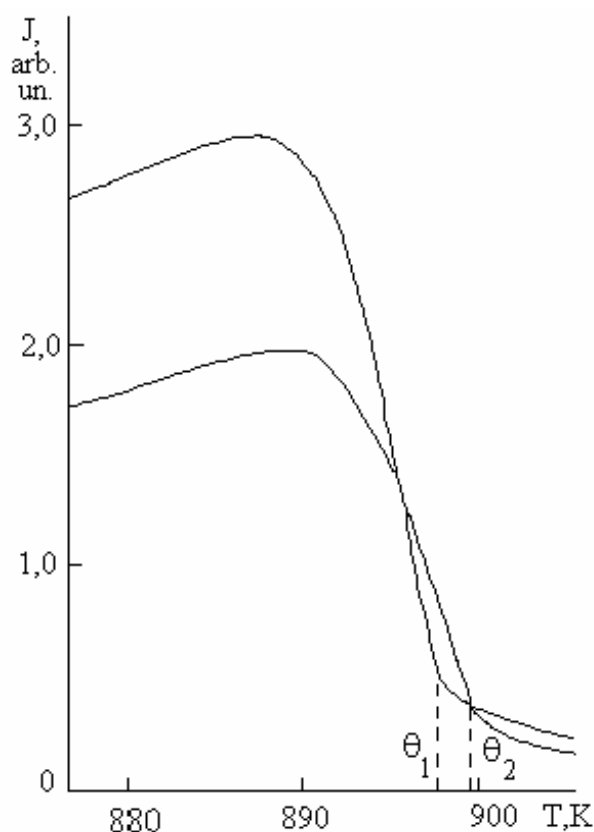


Рис.3.5. Наблюдаемые изочастотные зависимости $J(\Omega, T)$ для двух различных образцов танталата лития. Частота наблюдения $\Omega = 5 \text{ см}^{-1}$.

Как оказалось, изочастотные кривые, полученные для различных образцов кристаллов одинаковых соединений, несколько отличались друг от друга при сохранении главных особенностей вблизи точки перехода. В качестве примера на рис. 3.5 приведены изочастотные кривые ($\Omega = 5 \text{ см}^{-1}$), полученные для двух образцов танталата лития в широком интервале температур, включающем точку фазового перехода. Различие в наблюдаемых изочастотных зависимостях свидетельствует о том, что сегнетоэлектрические фазовые переходы в этих кристаллах “сдвинуты” по шкале температуры, что может быть обусловлено влиянием примесей или условий роста.

4. АНОМАЛИИ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ СПЕКТРАЛЬНОЙ ИНТЕНСИВНОСТИ 90-ГРАДУСНОГО НЕУПРУГОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА В МОНОКРИСТАЛЛАХ.

4.1. Аномалии спектральной интенсивности рассеянного света вблизи точки сегнетоэлектрического фазового перехода в монокристаллах танталата лития.

При исследовании неупругого рассеяния в прозрачных монокристаллах высокого качества в спектроскопии КР обычно применяется 90-градусная геометрия рассеяния. Основным преимуществом этой геометрии рассеяния является относительно небольшая величина фона упругого излучения, попадающего в спектральный прибор при проведении эксперимента, что позволяет изучать низкочастотные спектры КР. Кроме того, для 90-градусной геометрии рассеяния удобно проведение поляризационных измерений, позволяющих выделить определенные типы колебаний кристаллической решетки, в частности, мягкие моды, т.е. колебания, ответственные за динамику фазовых превращений в кристаллах. В танталате лития в несимметричной фазе такое колебание проявляется при геометрии $X(YY)Z$.

Кристаллы танталата лития являются сегнетоэлектриками с точкой Кюри $T_C = 898$ К. Пространственная группа симметрии низкотемпературной фазы рассматриваемого кристалла - C_{3v}^6 . Ниже T_C элементарная ячейка содержит две формульные единицы. Основу ячейки составляет слегка деформированный кислородный октаэдр O_6 , в центре которого расположен атом Та. При этом атомы тантала и лития располагаются на кристаллографической оси Z , а атомы кислорода находятся в плоскостях, перпендикулярных оси Z .

Элементарная ячейка кристаллов танталата лития имеет 18 колебательных степеней свободы [59], из которых 13 активны в спектрах КР, четыре моды A_1 - типа симметрии и девять мод E - типа.

В результате фазового перехода атомы лития и тантала перемещаются в центросимметричные положения, что обуславливает появление центра инверсии в элементарной ячейке. При этом ($T > T_C$) кристалл характеризуется точечной группой D_{3d} , для которой в спектрах КР должно проявляться три колебания E -типа симметрии и одно – A_1 -типа.

Сегнетоэлектрический фазовый переход в танталате лития связан с аномальным возрастанием диэлектрической проницаемости ϵ вдоль полярной оси кристалла. Температурная зависимость ϵ и ее обратной величины, полученная для LiTaO_3 в работе [60], приведена на рис.4.1. Как видно из этого рисунка, диэлектрическая проницаемость в процессе нагрева кристалла возрастает от 500 при 700 К до $5 \cdot 10^4$ в окрестности точки Кюри. При этом обратная диэлектрическая проницаемость, вблизи T_C , является линейной функцией температуры. Кроме того, отношение наклонов величины $1/\epsilon$ до и выше температуры Кюри близко к двум. Такие особенности температурного поведения величины $1/\epsilon$ характерны для фазового перехода второго рода. Так как фазовый переход в кристаллах танталата лития связан с возрастанием диэлектрической проницаемости вдоль оси Z , мягкое колебание в соответствии с видом тензора КР должно относиться к $A_1(Z)$ - типу симметрии и проявляться в случае 90-градусного рассеяния света при $X(ZZ)Y$ -геометрии.

Спектры КР кристалла танталата лития исследовались во многих работах [42,44,45,59,61-63]. Как выяснилось, в случае $X(ZZ)Y$ -геометрии рассеяния при 80 К, в интервале частот от 0 до 800 см^{-1} , в спектре КР присутствуют четыре хорошо выраженных максимума, относящиеся к фундаментальным $A_1(\text{TO})$ - модам.

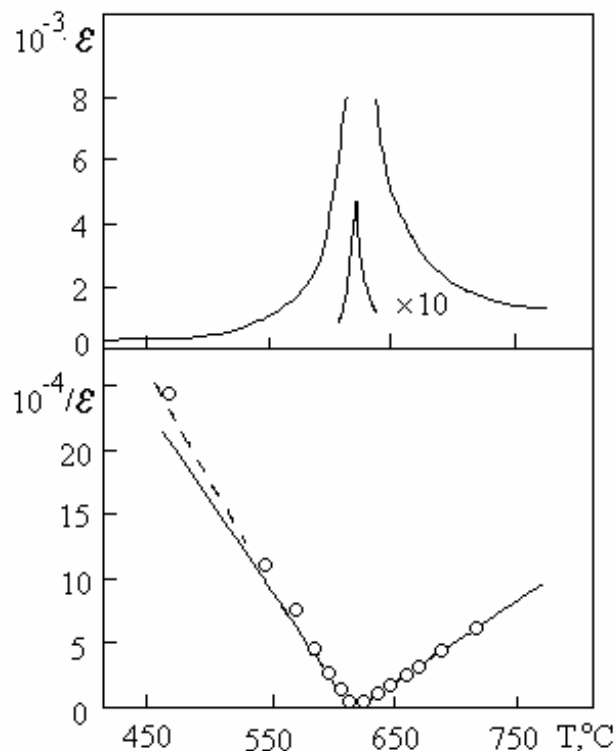


Рис.4.1. Изменение диэлектрической проницаемости и ее обратной величины с ростом температуры для кристаллов танталата лития [60].

Кроме того, в спектре КР при этой геометрии были обнаружены слабые дополнительные линии, обусловленные двухфононными процессами. На рис. 4.2 приводятся полученные из спектров КР температурные зависимости частот трех фундаментальных ($3A_1$, $2A_1$ и $1A_1$) и двух дополнительных (90 см^{-1} и 180 см^{-1}) максимумов. Как видно из этого рисунка, при приближении к температуре перехода происходит последовательное "размягчение" колебаний: $2A_1$, $1A_1$ и дополнительных мод. При этом в спектрах КР наблюдается последовательное перераспределение интенсивности между модами, сопровождающееся смещением "центра тяжести" спектра в сторону более низких частот. В соответствии с этим было сделано предположение [45] о возможности описания наблюдаемых изменений в низкочастотном колебательном спектре посредством введения одной эффективной мягкой моды, ответственной за фазовый переход. Однако измерить однозначным образом частоту и коэффициент затухания этой моды из обычных спектров КР не представляется возможным, так как в окрестности точки перехода наблюдаемый спектр принимает вид континуума с максимумом на нулевой частоте (см. рис. 4.3) [62].

В результате анализа изочастотных зависимостей неупругого рассеяния света, полученных для частот $\Omega \geq 10\text{ см}^{-1}$, в [17,18] было показано, что хорошее согласие теории с экспериментом вблизи точки фазового перехода в полидоменных образцах танталата лития осуществляется при использовании модели эффективного мягкого релаксатора.

Нами решалась задача получения количественной информации об эффективной мягкой моде и эффекте ДО как в полидоменных, так и монодоменных образцах танталата лития [64-66]. Изочастотные зависимости наблюдались в диапазоне частот от 0 до 40 см^{-1} . Для возбуждения КР использовалась линия генерации ($\lambda = 488,0\text{ нм}$) аргонового лазера ПА -120; при этом ширина щелей спектрометра составляла от $0,5$ до $0,8\text{ см}^{-1}$ (25 - 40 мкм).

При экспериментальном исследовании рассеяния света на частоте возбуждающего излучения ($\Omega = 0$) в полидоменных образцах танталата лития было установлено, что его интенсивность плавно уменьшалась при приближении к точке Кюри. В самой точке перехода обнаруживался резкий максимум (см. рис.4.4). При исследовании монодоменных образцов было обнаружено, что вдали от точки Кюри интенсивность рассеяния была существенно меньше соответствующего сигнала в полидоменных образцах; в то же время резкий максимум интенсивности в самой точке перехода оставался и в монодоменных кристаллах. Это дает основание

считать, что этот максимум не связан с рассеянием на доменных стенках, а обусловлен динамическими флуктуациями параметра порядка, возрастающими в точке перехода. Такой вывод подтверждается также исследованиями рассеяния света на смещенной частоте

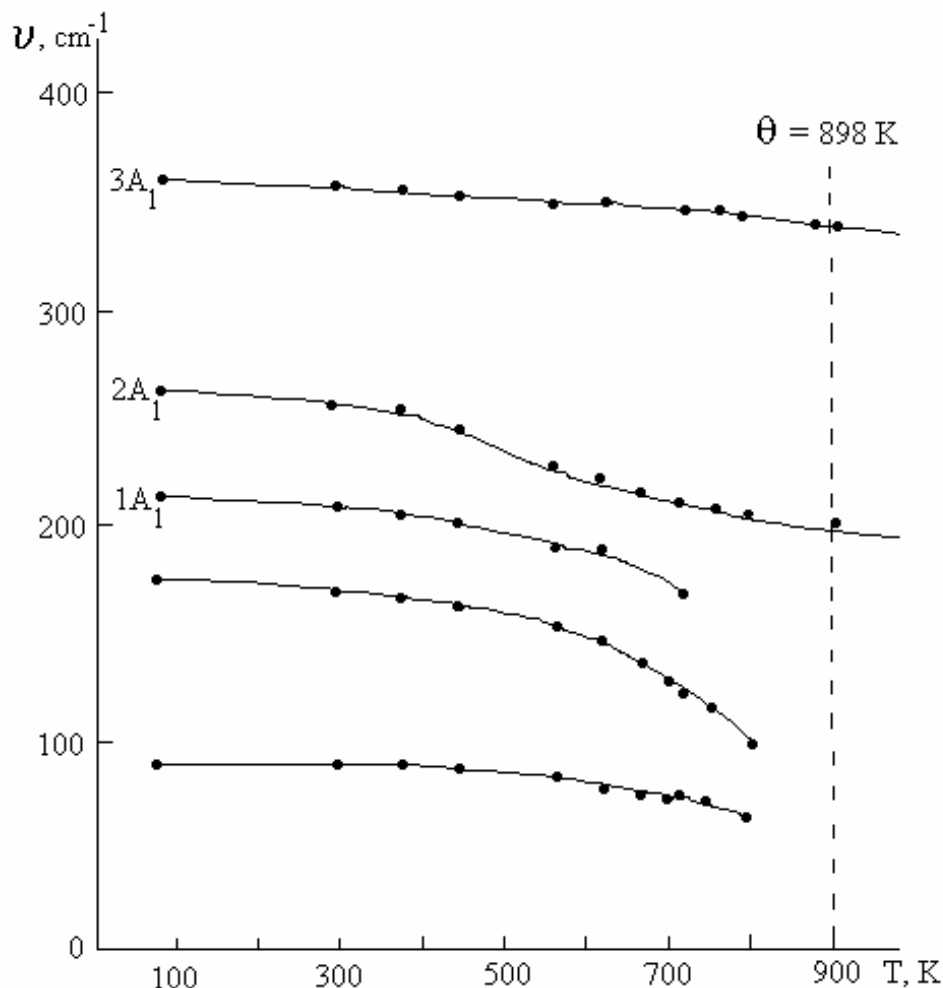


Рис.4.2. Температурная зависимость частот фундаментальных колебаний и дополнительных максимумов в КР света для кристаллов танталата лития [61].

($\Omega \neq 0$). Как выяснилось (см. рис.4.5), и в этом случае обнаруживался максимум интенсивности рассеяния; однако этот максимум проявлялся ниже температуры перехода, а его положение на шкале температур зависело от частоты Ω . С уменьшением Ω положение этого максимума приближалось к точке перехода, а его величина резко возрастала.

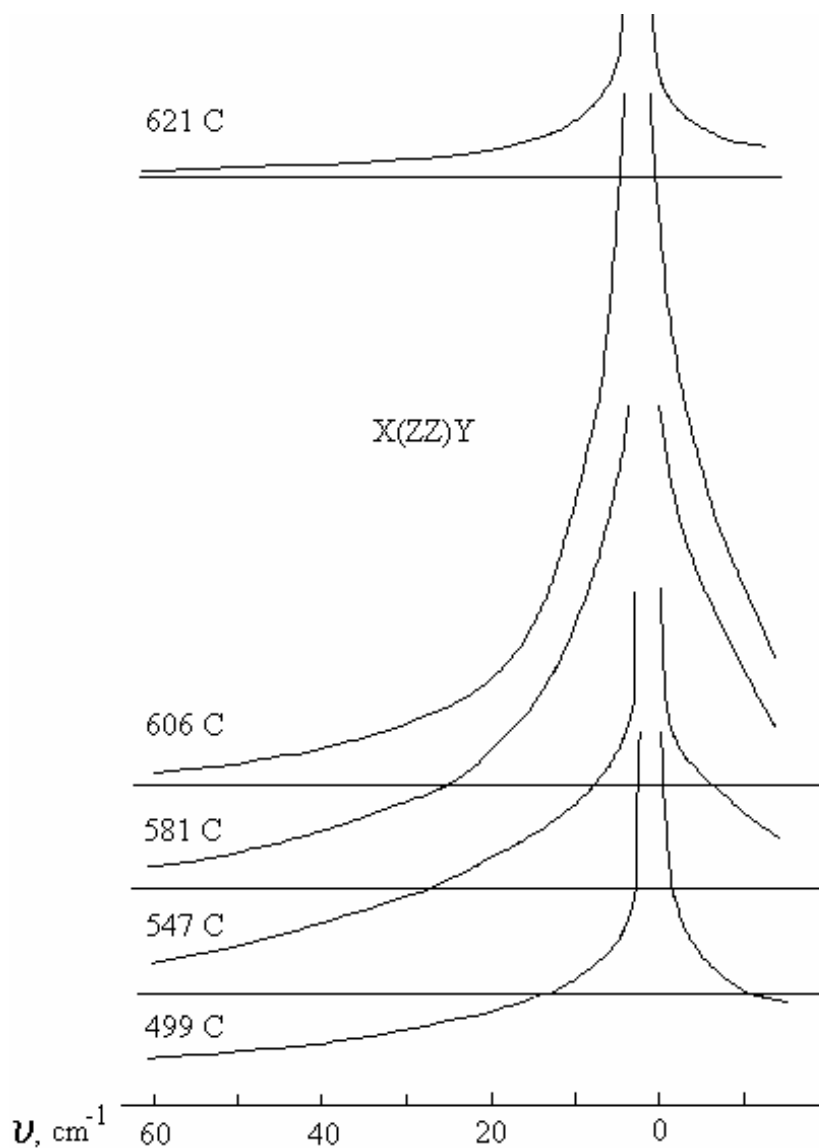


Рис.4.3. Низкочастотные спектры КР танталата лития при X(ZZ)Y геометрии рассеяния вблизи температуры перехода [62] ($T_C = 625$ C).

В области наиболее низких частот характер изменения интенсивности рассеянного света приобретал вид опалесценции. Как видно из рис.4.5, интенсивность динамического максимума при переходе от 40 cm^{-1} до минимально возможных на нашей установке частот Ω возрастала в $\sim 10^3$ раз.

На рис.4.5, в виде штриховой кривой, изображена температурная зависимость фона квазиупругого рассеяния на частоте $\Omega = 2,5 \text{ cm}^{-1}$. Эта зависимость была получена с использованием величины $K(\Omega = 2,5 \text{ cm}^{-1}) =$

$1,2 \cdot 10^{-6}$ (см. рис.4.3). Как видно из рис.4.5, искажения, вносимые «паразитным» рассеянием в полезный сигнал на частоте $\Omega = 2,5 \text{ см}^{-1}$,

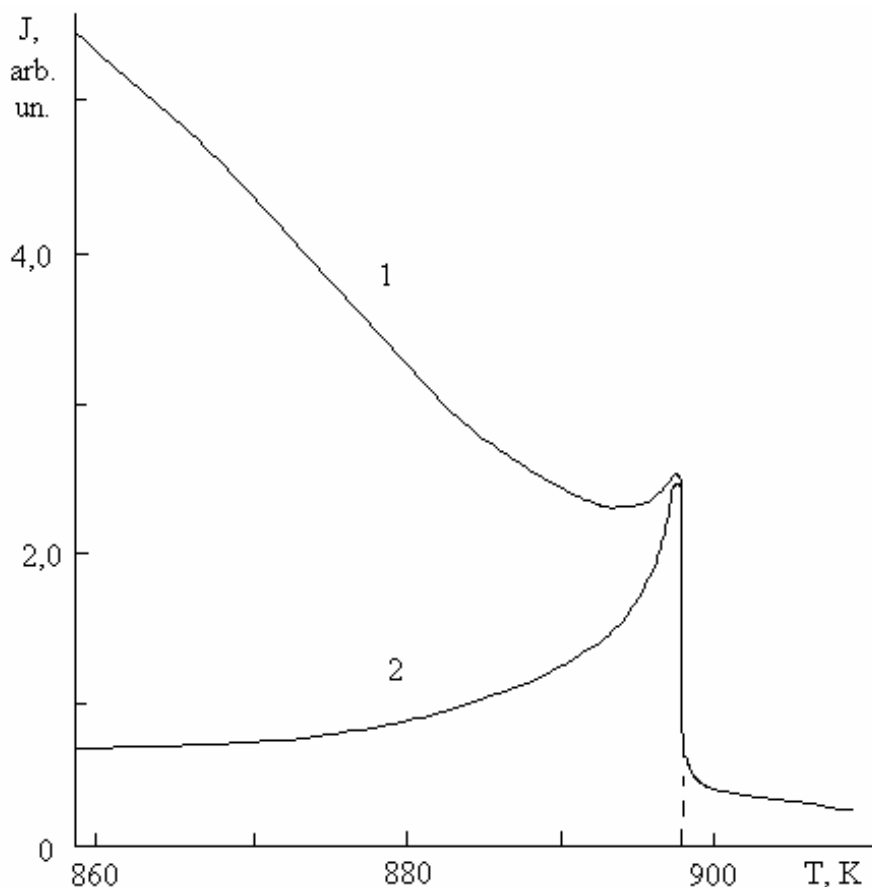


Рис.4.4. Температурная зависимость интенсивности квазиупругого рассеяния света в кристаллах танталата лития в нулевом поле (кривая 1) и в поле, достаточно сильном для монодоменизации низкотемпературной фазы (кривая 2). $T_C=898 \text{ K}$.

не превышали 1%; для кривых $J(\Omega, T)$ с $\Omega > 2,5 \text{ см}^{-1}$ вклад упругого рассеяния становился еще меньше.

Нами было проведено сопоставление экспериментальных и теоретических изочастотных зависимостей во всем исследованном диапазоне частот. При этом мы перешли от наблюдаемых спектральных интенсивностей к приведенным и определили соответствующие значения i_0 и x_0 .

Экспериментальные и теоретические значения этих величин приводятся в табл.4.1. За экспериментальные значения i_0 принималась разность между величиной максимума соответствующей изочастотной зависимости и сигналом фона той же зависимости в парафазе. Экспериментальные значения i_0 сравнивались с теоретическими (см. 2.40a), соответствующими случаю фазовых переходов второго рода. Совмещение теоретических и экспериментальных значений i_0 проводилось для $\Omega = 10 \text{ см}^{-1}$.

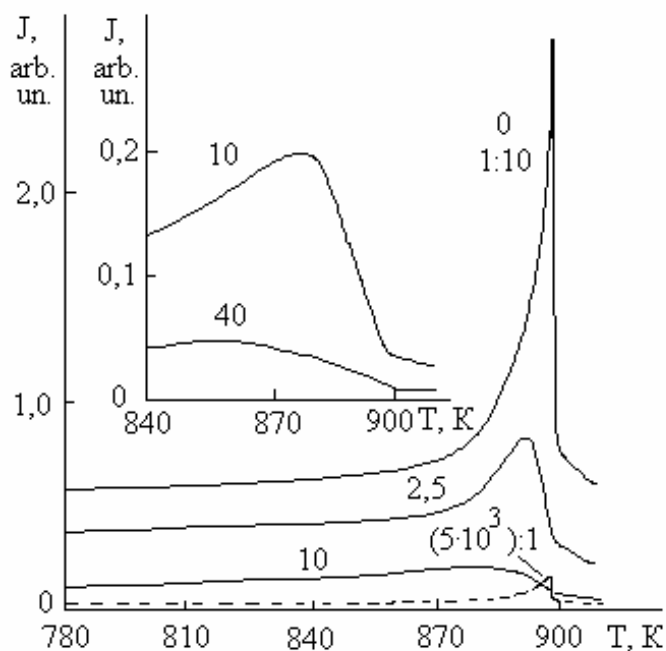


Рис.4.5. Наблюдаемые изочастотные зависимости $J(\Omega, T)$ для танталата лития при $X(ZZ)Y$ геометрии рассеяния. Цифры у кривых - частоты в см^{-1} . Штриховая линия - температурная зависимость рассеяния на частоте $\Omega = 2,5 \text{ см}^{-1}$. $T_C = 898 \text{ К}$.

Как следует из табл.4.1, между экспериментом и теорией наблюдается удовлетворительное согласие во всем исследованном диапазоне частот Ω . Таким образом, подтверждается вывод о том, что фазовый переход в кристаллах танталата лития относится к фазовым переходам второго рода.

Теоретические значения x_0 определялись из соотношения $x_0 = \Omega/l$ - (2.40b). При этом величина l считалась постоянной; ее значение $l = 0,51 \text{ см}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$ было определено для $\Omega = 2,5 \text{ см}^{-1}$ с использованием экспериментальной величины $x_0 = 4,9 \text{ К}$. Для $\Omega = 2,5 \text{ см}^{-1}$ было произведено совмещение экспериментальных и теоретических данных по x_0 , см. табл.4.1.

Таблица 4.1. Параметры изочастотных зависимостей в танталате лития.

$\Omega, \text{см}^{-1}$	0	2,5	5,0	10,0	15,0	20,0	25,0	30,0	40,0
i_0 , отн.ед. (эксперимент).	14300	407	204	100	66	50	37	29	22
i_0 , отн.ед. (теория)	∞	400	200	100	67	50	40	33	25
x_0 , К (эксперимент)	0,4	4,9	9,7	18,7	26,8	33,3	38,5	41,6	51,2
x_0 , К (теория)	0	4,9	9,8	19,6	29,4	39,2	49,0	58,8	78,4

На рис.4.6 показаны соответствующие дисперсионные зависимости координаты максимума приведенной спектральной интенсивности. Экспериментальные значения x_0 обозначены точками, сплошная кривая 1 соответствует теоретическим значениям x_0 , вычисленным для релаксационной модели, то есть по формуле (2.40 б). Как видно из рис.4.6, кривая 1 близка к эксперименту лишь в области низких частот $\Omega \leq 10 \text{ см}^{-1}$; для $\Omega > 10 \text{ см}^{-1}$ кривая 1 только качественно согласуется с ним. Для объяснения таких особенностей эксперимента нами было использовано более сложное соотношение $x_0 = (1 - \sigma\Omega^2)\Omega l^{-1}$ (2.44б), соответствующее модели мягкой моды, взаимодействующей с высокочастотным релаксатором.

При этом значение коэффициента $\sigma = (3,45 \pm 0,65) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-2}$ было определено путем обработки экспериментальных данных по x_0 , полученных в интервале частот от $2,5 \text{ см}^{-1}$ до 30 см^{-1} . Обработка производилась при помощи метода наименьших квадратов.

При вычислении величин x_0 из соотношения (2.44 б) величина l , входящая в (2.44 б), считалась постоянной; ее значение $l = 0,51 \text{ см}^{-1} \text{ град}^{-1}$ было определено для $\Omega = 2,5 \text{ см}^{-1}$ с использованием экспериментальной величины $x_0 = 4,9 \text{ К}$. На рис. 4.6 сплошная кривая 2 соответствует зависимости $x_0(\Omega)$, построенной по формуле (2.44 б). Как видно из этого рисунка,

экспериментальные значения весьма близки к теоретическим для $\Omega \leq 30 \text{ см}^{-1}$. Отклонения кривой 2 от экспериментальных значений, начинающееся для частот больших 30 см^{-1} можно объяснить неприменимостью для более высоких частот релаксационного приближения или нелинейной зависимостью параметра порядка η_0 от температуры при $x > 40 \text{ К}$. Отклонения кривой 2 от экспериментальных значений, начинающееся для частот больших 30 см^{-1} можно объяснить неприменимостью для более высоких частот релаксационного приближения или нелинейной зависимостью параметра порядка η_0 от температуры при $x > 40 \text{ К}$.

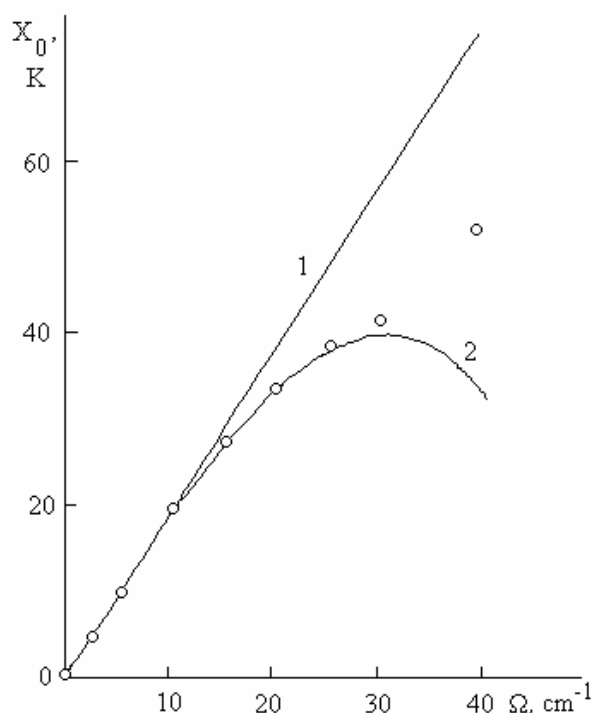


Рис.4.6. Зависимость величины x_0 от частоты Ω . \circ - экспериментальные значения. Сплошные кривые 1 и 2- теоретические зависимости $x_0(\Omega)$, полученные из соотношений 2.40а и 2.44.b соответственно.

Нами были определены также [66] экспериментальные значения координат максимума температурной производной приведенной спектральной интенсивности вблизи точки фазового перехода кристаллов танталата лития. Как оказалось, величина этого максимума резко возрастает по интенсивности с уменьшением частоты наблюдения Ω ; положение максимума не зависит от

частоты и совпадает с точкой перехода T_C . Согласно теории [67,68], координаты обсуждаемого максимума для простого релаксационного приближения задаются в виде:

$$i'_0 \sim l\Omega^{-2}, \quad (4.1a)$$

$$x'_0 = 0. \quad (4.1b)$$

В случае взаимодействия мягкой моды с высокочастотным релаксатором функция $i'_0(\Omega, x)$ имеет максимум с координатами:

$$i'_0 \sim l(1 - \sigma\Omega^2)^{-1}\Omega^{-2}, \quad (4.2a)$$

$$x'_0 = 0. \quad (4.2b)$$

Как следует из (4.1b), (4.2b) максимум температурной производной приведенной спектральной интенсивности должен проявляться при одной и той же температуре ($T = T_C$), что хорошо согласуется с экспериментом.

В таблице 4.2 приводятся соответствующие теоретические, рассчитанные по формулам 4.1a и 4.2a соответственно, и экспериментальные значения i'_0 . В табл.4.2 величина i'_0 , соответствующая $\Omega = 10 \text{ см}^{-1}$, полагалась равной 100 как для эксперимента, так и для теории.

Рис. 4.7 иллюстрирует характер функций $i'_0(\Omega)$, получаемых экспериментально и для двух рассмотренных (формулы 4.1a и 4.2a) теоретических приближений. Как видно из этого рисунка, кривая 2, учитывающая частотную дисперсию, находится в лучшем согласии с экспериментом, чем кривая 1, построенная без ее учета.

Таблица 4.2. Значения максимума i'_0 функции $i'_0(\Omega, x)$ в танталате лития.

$\Omega, \text{см}^{-1}$	0	2,5	5,0	10,0	15,0	20,0	25,0	30,0	40,0
i'_0 , отн.ед. (эксперимент).	$3,1 \cdot 10^6$	1536	388	100	47	31	23	18	14
i'_0 , отн.ед. (теория-4.1а)	∞	1600	400	100	44	25	16	11	6
i'_0 , отн.ед. (теория-4.2а)	∞	1529	386	100	47	29	22	18	25

При этом величина σ , входящая в (4.2а), полагалась равной $(4,75 \pm 0,3) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-2}$. Это значение σ было определено путем обработки экспериментальных данных по i'_0 , полученным для интервала частот от 2,5 до 40 см^{-1} методом наименьших квадратов. Величина σ также предполагалась равной $4,75 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-2}$ при построении теоретической зависимости коэффициента затухания от частоты Ω , вида $\Gamma(\Omega) = \Gamma'(1 - \sigma\Omega^2)$, см. (2.31), при постоянной температуре $T = T_C$. Соответствующий график приведен на рис.4.8. Точки на этом рисунке дают значения $\Gamma(\Omega)$, определенные при помощи соотношения (4.2 а), с использованием экспериментальных данных по i'_0 . При $\Omega = 10 \text{ см}^{-1}$ все значения Γ принимались за 100. Как видно из рис.4.7, наблюдается достаточно хорошее соответствие эксперимента с теорией, учитывающей дисперсионные эффекты; значительные отклонения начинают проявляться лишь в области достаточно высоких частот: $\Omega > 10 \text{ см}^{-1}$. Таким образом, анализ температурной зависимости спектральной интенсивности неупругого рассеяния света, в области низких частот, монодоменизированного кристалла танталата лития показал, что при уменьшении частоты Ω в этом кристалле обнаруживается резкое возрастание спектральной интенсивности, т.е. эффект ДО. Количественное описание наблюдаемых аномалий в области фазового перехода удалось объяснить на основе модели одной эффективной мягкой моды, связанной с высокочастотным релаксатором. Обнаружилась также резкая аномалия температурной производной интенсивности рассеяния с максимумом в самой точке перехода независимо от частоты Ω .

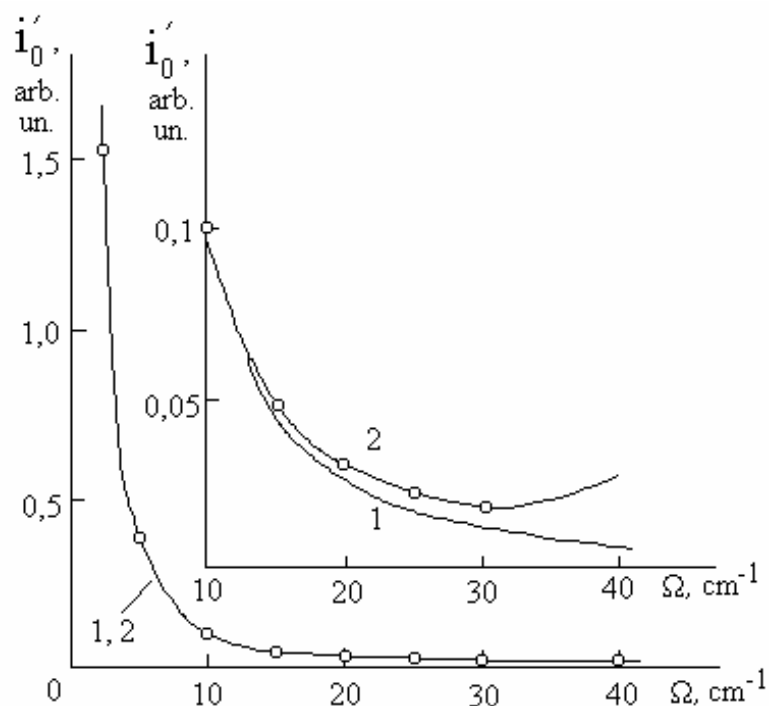


Рис.4.7. Зависимость величины i'_0 от частоты Ω для кристаллов танталата лития. Точки (\circ) - экспериментальные значения. Сплошные кривые - теоретические зависимости $i'_0(\Omega)$ (формулы 4.1а и 4.2а).

4.2. Динамическая опалесценция в монокристаллах ниобата бария-натрия.

Сегнетоэлектрические кристаллы ниобата бария-натрия (НБН) кристаллы характеризуются исключительно высокими пьезоэлектрическими, электрооптическими и пьезоэлектрическими свойствами. В этом кристалле осуществлено эффективное удвоение частоты мощного лазерного излучения ($\lambda = 1,06$ мкм) [58].

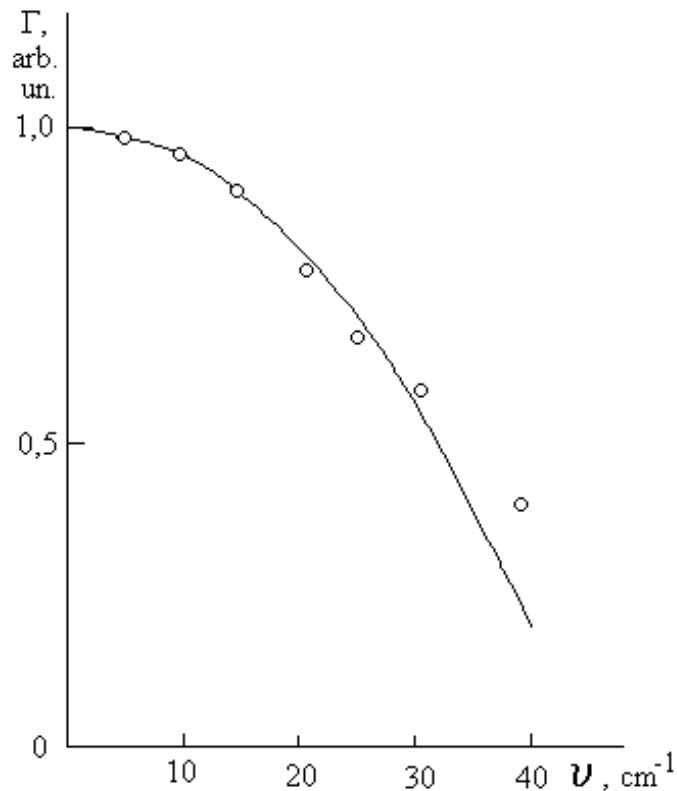


Рис.4.8. Зависимость величины коэффициента затухания мягкой моды в танталате лития от частоты Ω вблизи $T_C = 898$ К; светлые кружки- значения Γ , определенные при обработке экспериментальных данных по i'_0 . Сплошная кривая - теоретическая зависимость (см. формулу 2.31).

Кристаллы НБН относятся к классу кислородно-октаэдрических сегнетоэлектриков со структурой типа калий-вольфрамовой бронзы. В этой структуре слегка искаженные октаэдры NbO_6 являются "каркасом" кристаллической решетки. При этом комплексы NbO_6 , соединяясь своими вершинами, образуют пустоты трех типов - α, β и γ [69]. Области α и β заполняются ионами Na и Ba соответственно, а γ - остаются свободными.

В парафазе (выше $T_S = 858$ К) кристаллическая структура НБН имеет центр инверсии и характеризуется пространственной группой D_{4h}^5 . Элементарная ячейка НБН при $q = 0$ в парафазе имеет 98 колебательных степеней свободы, из которых 40 активны в спектре КР [70].

Ниже температуры Кюри устойчивой оказывается нецентросимметричная тетрагональная фаза с симметрией C_{4h}^2 . При этом в элементарной ячейке кристалла присутствуют две формульные единицы и полное число колебательных степеней свободы элементарной ячейки оказыва-

ется равным 138, из которых 112 должны быть активны в КР. Дальнейшее охлаждение кристалла приводит к сегнетоэлектрическому ферроэластическому фазовому переходу при температуре $T'_c = 573$ К [71]. В результате тетрагональная структура приобретает небольшое орторомбическое искажение и симметрия кристаллов понижается от C_{4h}^2 до C_{2h}^{11} . Для этой фазы в элементарной ячейке кристалла имеется восемь формульных единиц, при этом элементарная ячейка НБН имеет 552 колебательных степени свободы [70].

Сегнетоэлектрический фазовый переход в кристаллах НБН характеризуется аномальным возрастанием диэлектрической проницаемости ε_0 вдоль полярной оси кристалла [58,72]. На рис.4.9 приведена зависимость диэлектрической проницаемости НБН от температуры, полученная в работе [72]. Как видно из этого рисунка, диэлектрическая проницаемость в процессе нагрева возрастает от ~ 30 при комнатной температуре, до $\sim 10^5$ в точке Кюри. Аномалий ε_0 при ферроэластическом фазовом переходе не наблюдается.

Обратная диэлектрическая проницаемость кристаллов НБН в интервале 750-950 К является линейной функцией температуры. Для нее наблюдается хорошее выполнение закона Кюри-Вейсса выше T_S . Отношение наклонов C_0/C_1 , где C_0 - постоянная Кюри-Вейсса, а C_1 - обратная величина наклона для $T < T_S$, составляет 6-7, что характеризует этот переход как фазовый переход первого рода [57].

Так как фазовый переход в кристаллах НБН связан с возрастанием диэлектрической проницаемости вдоль оси Z , мягкое колебание должно относиться к $A_1(ТО)$ - типу симметрии и проявляться в случае 90-градусной геометрии рассеяния со схемой $X(ZZ)Y$.

Ранее спектры КР в НБН изучались в ряде работ [50,73-76]. На рис.4.10 изображены спектры КР обсуждаемого кристалла [61], полученные в интервале частот 0-200 см^{-1} , вблизи T_S . Как видно из этого рисунка, в низкочастотном спектре КР при $T = 588$ К наблюдается ряд комбинационных спутников, которые, по-видимому, обусловлены колебаниями ионов Na и Ва относительно октаэдрических групп NbO_6 . При повышении температуры кристалла происходит перераспределение интенсивности между низкочастотными модами и сильное их перекрытие. Вблизи температуры сегнетоэлектрического перехода наблюдаемый спектр принимает вид континуума с максимумом на нулевой частоте.

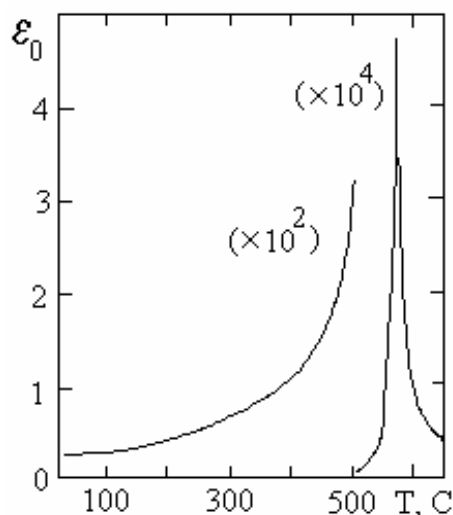


Рис.4.9. Диэлектрическая проницаемость НБН как функция температуры [72].

Таким образом, из наблюдаемых спектров кристалла НБН трудно выделить какое-либо колебание, играющее роль мягкой моды и однозначно измерить его частоту и затухание при приближении к T_S . В то же время выполненные ранее [21,78] изочастотные измерения в полидоменных кристаллах НБН вблизи точки Кюри показали наличие характерных для "конденсирующегося" мягкого колебания изочастотных максимумов; однако удовлетворительного количественного описания наблюдаемых эффектов на основе динамической теории до сих пор не было получено. Для монодоменных кристаллов НБН выполненные нами [65] изочастотные измерения привели к обнаружению аномального возрастания спектральной интенсивности низкочастотного неупругого рассеяния света в этих кристаллах, т.е. эффекта ДО. Сигналы КР в [65] возбуждались излучением аргонового лазера ІЛА-120 ($\lambda = 488,0$ нм). В данной работе мы остановимся на более детальном изочастотном исследовании в монодоменных кристаллах НБН выполненных с использованием гелий-неонового лазера ЛГН-104. Эти изочастотные исследования проводились в диапазоне $0-40$ см^{-1} . При этом ширина щелей спектрометра составляла $0,6$ см^{-1} (50 мкм).

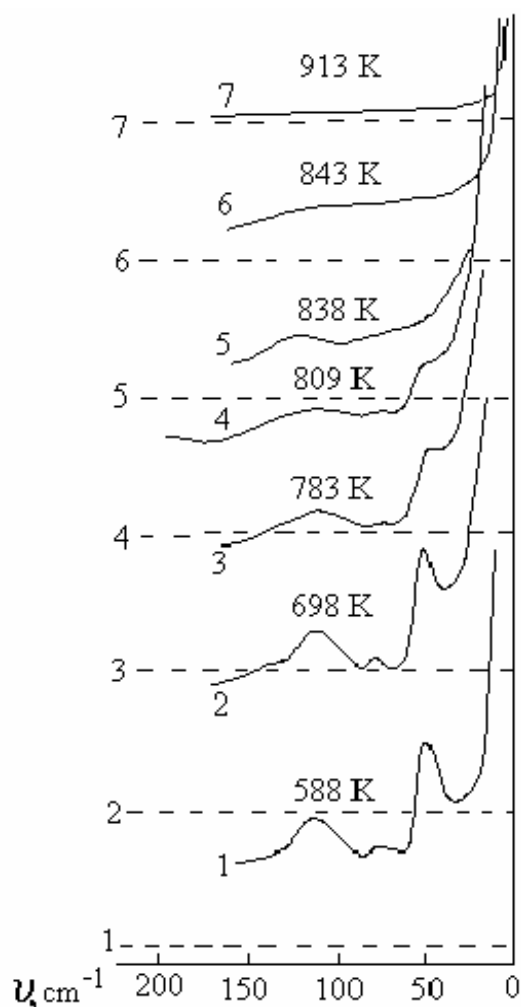


Рис.4.10. Низкочастотные спектры КР ниобата бария-натрия, полученные для диапазоне температур 588-913 К при $X(ZZ)Y$ -геометрии рассеяния [51].

При исследовании упругого рассеяния света ($\Omega = 0$) в электрическом поле на монокристалле НБН было обнаружено, что вблизи T_c проявляется слабый, но весьма отчетливый максимум интенсивности (см. кривую 2 рис. 4.11, а также верхнюю кривую рис.4.12). Появление этого максимума нельзя объяснить рассеянием на доменах, так как он присутствует в монокристаллическом образце, помещенном в электрическое поле. Наличие этого максимума связывается нами с динамическим квазиупругим рассеянием вблизи точки фазового перехода.

Рис.4.12 и 4.13 иллюстрируют, каким образом обсуждаемый максимум "трансформируется" по мере изменения частоты наблюдения Ω , то есть при переходе от квазиупругого к неупругому рассеянию света. Как видно из этих рисунков, с увеличением Ω величина этого максимума уменьшается. При этом температура быстрого уменьшения спектральной интенсивности на рис.4.12,

4.13 соответствует точке перехода T_S , а максимум спектральной интенсивности наблюдается при температуре T_C ($T_C < T_S$, $T_C = 839$ К), неизменной для всех частот $\Omega < 40$ см⁻¹.

Изочастотные кривые, полученные для монокристаллического образца, характеризуются наличием протяженной области спада интенсивности при $T > T_C$. Наличие этой области свидетельствует о том, что в НБН, как и в других кристаллах со структурой калий-вольфрамовой бронзы, фазовый переход оказывается "размытым". Такое "размытие" обусловлено наличием катионных вакансий в кристаллической решетке НБН [69].

Несмотря на "размытость" фазового перехода, характер неупругого рассеяния света в НБН для наиболее низких частот Ω приобретал вид опалесценции: интенсивность неупругого рассеяния вблизи T_C возрастала приблизительно на четыре порядка при изменении частоты Ω в диапазоне 25–0 см⁻¹. На рис.4.12 в виде штриховой кривой изображена температурная зависимость фона квазиупругого рассеяния света при установке спектрометра на частоту $\Omega = 2$ см⁻¹. Эта зависимость была получена с использованием величины $K(\Omega = 2 \text{ см}^{-1}) = 6,7 \cdot 10^{-6}$. Как видно из рисунка 4.12, искажения, вносимые квазиупругим рассеянием в полезный сигнал на частоте $\Omega = 2$ см⁻¹, не превышают 1% ; для кривых $J(\Omega, T)$ с $\Omega > 2$ см⁻¹ искажения такого рода становятся еще более слабыми. Для сопоставления эксперимента с теорией мы перешли от наблюдаемых спектральных интенсивностей к приведенным и определили соответствующие значения i_0 и x_0 . Как оказалось, для всех анализируемых функций $i(\Omega, x)$, максимум интенсивности i_0 проявляется при одной и той же температуре $T_C = 839$ К, которую мы отождествляем с точкой спинодали. Соответственно, для всех кривых значение x_0 полагалось равным нулю. Такая особенность является, по-видимому, характерной для фазовых переходов первого рода и находится в согласии с выводами теории. В качестве экспериментального значения i_0 принималась разность между максимумом сигнала $i(\Omega, x)$ и уровнем фона в парафазе. В табл. 4.3 приводятся полученные таким образом значения i_0 для различных частот Ω . Кроме того, здесь приводятся соответствующие теоретические значения, полученные для простой модели передемпфированной мягкой моды (соотношение (2.42a)) и более сложной модели, в которой учитывается взаимодействие мягкого релаксатора с другим, низкочастотным релаксатором (соотношение (2.56a)). Экспериментальные и теоретические значения i_0 совмещались для $\Omega = 8$ см⁻¹. Численное значение предельной "частоты" релаксации, входящей в (2.56 а), было равно 3,8 см⁻¹.

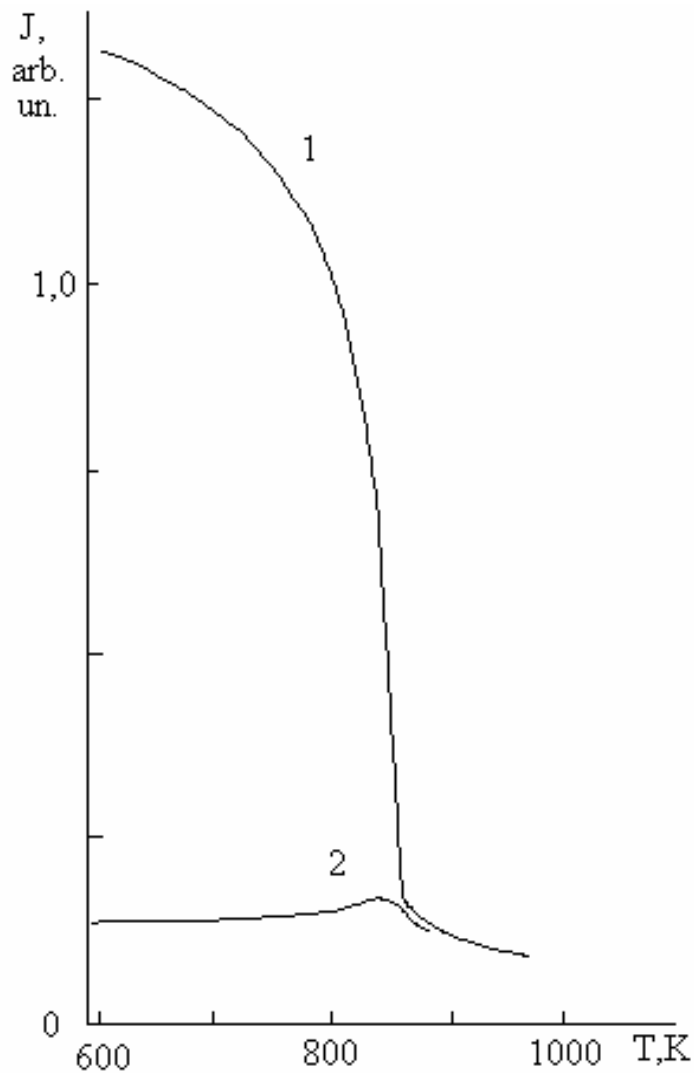


Рис.4.11. Квазиупругое рассеяние света ($\Omega=0$) вблизи точки фазового перехода кристаллов НБН; 1- без внешнего электрического поля, 2 - в электрическом поле, достаточно сильном для монодоменизации.

Как следует из табл. 4.3, экспериментальные значения i_0 близки к теоретическим, учитывающим взаимодействие мягкой моды с низкочастотным релаксатором (формула 2.56а). Теоретические значения i_0 , полученные для простого приближения одной эффективной мягкой моды (формула 2.42а), лишь качественно согласуются с экспериментом.

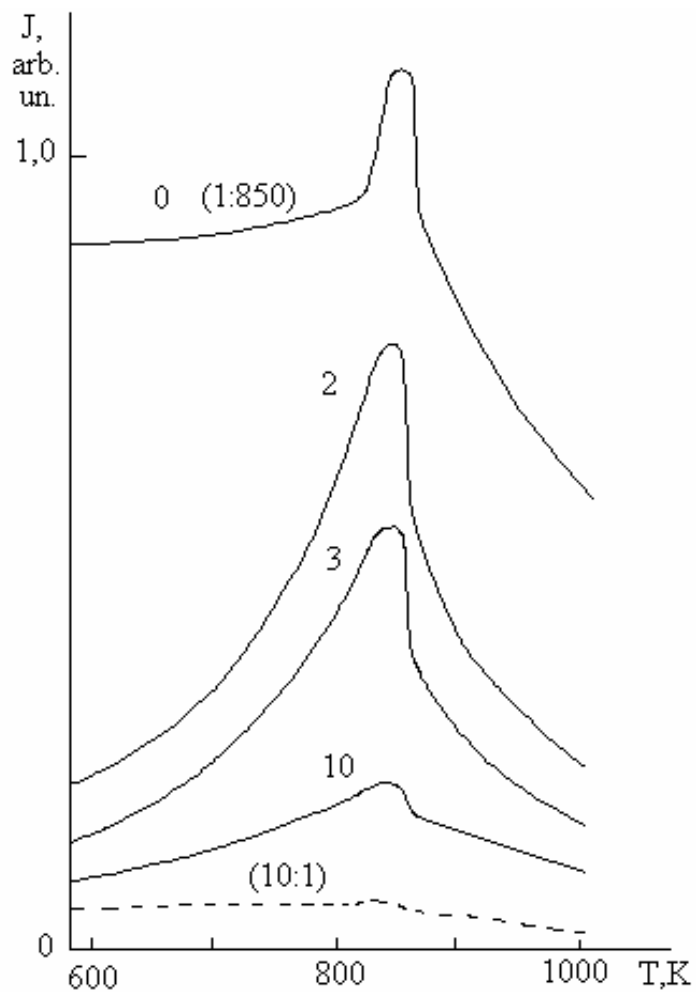


Рис.4.12. Наблюдаемые изочастотные зависимости $J(\Omega, T)$ для кристаллов НБН при $X(ZZ)Y$ геометрии рассеяния. Штриховая линия - температурная зависимость фона квазиупругого рассеяния на частоте $\Omega = 2 \text{ см}^{-1}$.

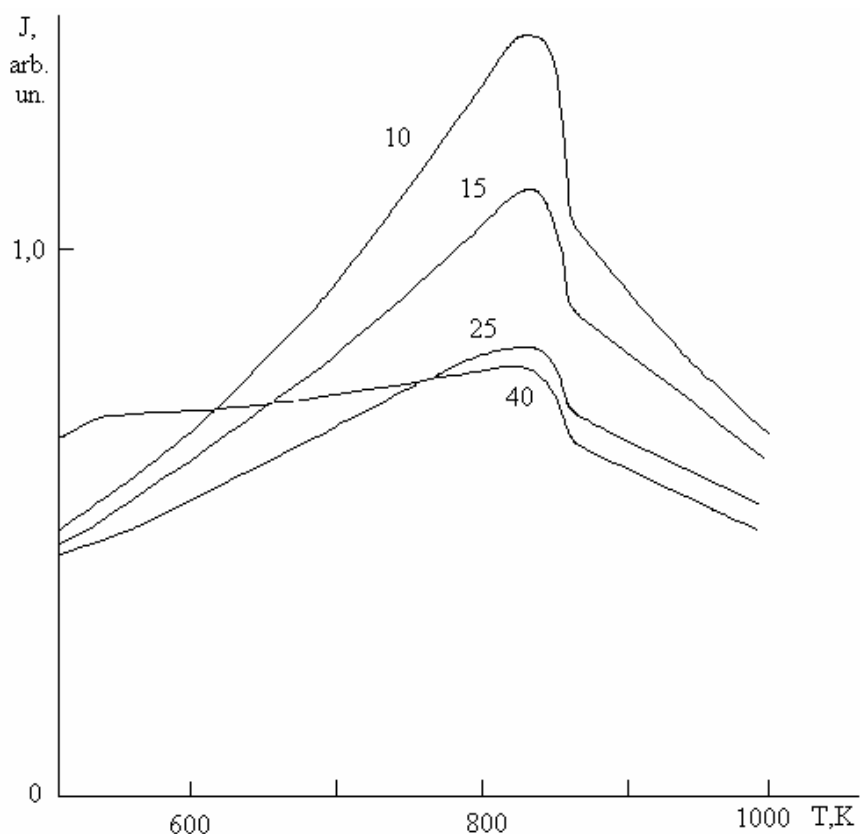


Рис.4.13. Зависимости, аналогичные приведенным на рис.4.12. Цифры у кривых - частоты в см^{-1} .

Таблица 4.3. Экспериментальные и теоретические значения i_0 для кристаллов НБН.

$\Omega, \text{см}^{-1}$	0	2	3	4	6	8	10	12	15	20	25	30
i_0 , отн.ед. (эксперимент).	$2,9 \cdot 10^5$	419	330	251	156	100	73	60	43	31	33	24
i_0 , отн.ед. (теория-2.42а)	∞	1600	711	400	178	100	64	44	28	26	10	7
i_0 , отн.ед. (теория-2.56а)	547	428	336	258	152	100	68	49	33	19	12	9

4.3. Исследования особенностей квазиупругого рассеяния света и низкочастотного КР в кристаллах кварца.

Исследования структурного фазового перехода в кристаллическом кварце привели к обнаружению тепловых, упругих и оптических аномалий в области фазового перехода этого кристалла. В частности, в окрестности перехода (846 К) ранее было обнаружено резкое возрастание интенсивности рассеянного света [8,9] На рис.4.14 показана температурная зависимость интенсивности рассеянного света в кристалле кварца, полученная в работах [8,9] для 90-градусной геометрии рассеяния. Как видно из этого рисунка, до температуры $\sim 500^{\circ}\text{C}$ наблюдается линейное возрастание интегральной интенсивности рассеянного света; выше этой температуры подъем интенсивности становится более резким.

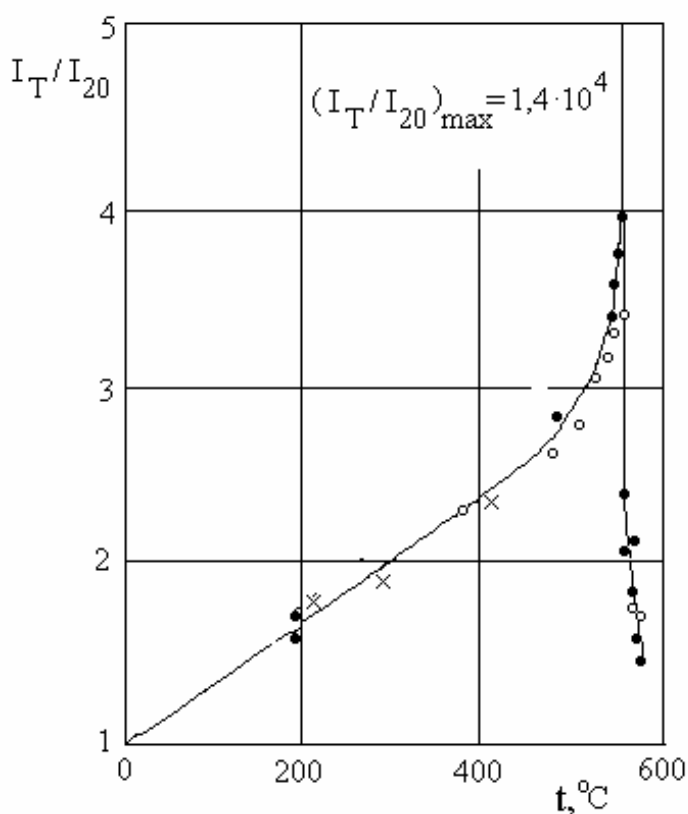


Рис.4.14. Зависимость интенсивности рассеянного света от температуры в кристалле кварца. Точки \bullet - нагрев, \circ - охлаждение, \times - повторный опыт [8,9].

В окрестности точки фазового превращения, в узком интервале ($\sim 0,1$ градуса), интенсивность возрастает в $1,4 \cdot 10^4$ раз по отношению к ее значению при $T = 293$ К, т.е. наблюдается опалесценция.

В дальнейшем было установлено [10,11], что наблюдавшаяся в работах [8,9] опалесценция носит статический характер и обусловлена помутнением образца в точке перехода из-за образования большого числа статических дефектов. Их появление можно объяснить неустойчивостью кристаллической решетки по отношению к деформациям, приводящим к образованию двух типов доменов - "двойников". Соответственно с этим был сделан вывод [10-11] о том, что опалесценция, наблюдавшаяся в работах [8,9], носила статический характер.

В то же время, как было отмечено выше, для любого фазового перехода, сопровождающегося конденсацией мягкой моды должна наблюдаться опалесценция динамической природы. Поэтому в работах [54,79] нами были проведены дополнительные исследования неупругого низкочастотного рассеяния в кристаллах кварца с целью обнаружения эффекта ДО, предсказываемого теорией.

Кристаллическая структура низкотемпературной α -фазы кварца образована правильными тетраэдрами SiO_4 . Тетраэдры SiO_4 имеют в вершинах общие атомы кислорода, т.е. каждый атом кремния связан с четырьмя атомами кислорода, а каждый атом кислорода - с двумя кремния. Структура α -фазы кварца относится к тригональной кристаллической системе с симметрией D_3 . При этом в примитивной ячейке кристалла имеется три формульные единицы, т.е. полное число колебательных степеней свободы элементарной ячейки оказывается равным 24 [80,81], из которых 12 должны проявляться в спектрах КР. Они соответствуют четырем колебательным модам полносимметричного типа A_1 и восьми - типа E .

Нагрев кристалла приводит к фазовому переходу из α в β фазу при $T \cong 846$ К. В результате перехода атомы кремния занимают новое положение в плоскостях, перпендикулярных к оптической оси. В соответствии с этим β фаза SiO_2 принадлежит к гексагональной кристаллической системе с более высокой симметрией D_6 , для которой в спектре КР оказывается лишь линия типа A_1 .

Первое исследование особенностей КР в кристаллах кварца в окрестности точки фазового превращения было выполнено в классической работе [82] Г. Ландсберга и Л. Мандельштама. Отметим также, что эта работа явилась первым исследованием фазового перехода в кристаллах методом КР. В этой работе изучалось температурное поведение двух из четырех линий A_1 -симметрии, а именно линий, имеющих при 300 К, частоты 207 и 466 см^{-1} . Как выяснилось, линия с частотой 466 см^{-1} с повышением температуры уширялась,

но не испытывала значительных изменений по частоте. Кроме того, она присутствовала в спектре КР и выше точки фазового превращения. Линия 207 см^{-1} с нагреванием кристалла сильно размывалась; при этом ее частота смещалась к линии возбуждающего излучения, а выше точки перехода ее присутствие в спектре КР не было обнаружено. В соответствии с этим, в более поздней работе [63], был сделан вывод о том, что именно колебание с частотой 207 см^{-1} выполняет роль мягкого колебания в кристаллах кварца.

Однако в результате анализа температурных изменений спектров комбинационного рассеяния, полученных с использованием лазерных источников возбуждающего излучения [10,11,80,84-86] было установлено, что обсуждаемое колебание при температуре фазового превращения характеризуется конечной частотой и интенсивностью. Кроме того, как выяснилось из работ [10,11], в $X(ZZ)Y$ - спектре рассеяния роль мягкой моды выполняет не одна из четырех линий A_1 -типа симметрии, характерных для кварца, а линия 147 см^{-1} (при $T \sim 300 \text{ К}$), соответствующая нефундаментальному оптическому колебанию (бифонону).

На рис.4.15, 4.16 приведены спектры КР кристаллов кварца, полученные в работе [66], при различных температурах вблизи точки перехода. Как видно из этих рисунков, "лишняя" линия с нагреванием кристалла уменьшается по частоте от 147 см^{-1} при $T \sim 300 \text{ К}$, до $\sim 40 \text{ см}^{-1}$ при $T = 819 \text{ К}$. При более высоких температурах в несимметричной фазе спектр КР принимает вид континуума с максимумом на нулевой частоте и проследить за изменением частоты мягкой моды не представляется возможным. В связи с этим нами было проведено изучение параметров мягкой моды в кристаллах кварца методом изочастотных зависимостей КР.

Изочастотные зависимости наблюдались в диапазоне частот от 0 до 60 см^{-1} . Для возбуждения спектров КР использовалась линия генерации $\lambda = 488,0 \text{ нм}$. аргонного лазера ILA -120; при этом ширина щелей спектрометра составляла $\sim 1 \text{ см}^{-1}$ (50 мкм).

На рис.4.17 приведена температурная зависимость интенсивности рассеянного света, в интервале 300-1000К, полученная в том случае, когда спектрометр был настроен на частоту ω_0 возбуждающего излучения. Как видно из представленного рисунка, на наблюдаемой зависимости вблизи точки спинодали T_{S1} рассматриваемого фазового перехода (переход носит характер первого рода; T_{S1} - точка спинодали при нагреве кристалла, T_{S2} - при охлаждении) обнаруживается резкое возрастание интенсивности рассеяния. Этот максимум, по-видимому, имеет ту же природу, что и пик интегральной интенсивности (опалесценция), обнаруженный в экспериментах, выполненных в работах [8,9] без использования спектрометра. Рис.4.18а иллюстрирует изменения интенсивности квазиупругого рассеяния в более узком, по сравнению с рис.4.17, температурном интервале в непосредственной

окрестности точек T_{S1} и T_{S2} . Как видно из этого рисунка, зависимость $J(\Omega = 0, T)$ вблизи T_{S1} и T_{S2} имеет более сложный характер, чем изображенная на рис.4.17. В этом случае, наряду с основным интенсивным максимумом (штриховая стрелка, координаты - T_{S1}, T_{S2}), проявляется (особенно отчетливо при охлаждении) дополнительный максимум (сплошная стрелка), сдвинутый относительно основного на 0,1-0,2 градуса; его координаты - T'_{S1} (нагрев) и T'_{S2} (охлаждение). Отметим также, что на высокотемпературном крыле в окрестности перехода (см. рис.4.18a) обнаруживается излом обсуждаемой кривой. Положение излома по шкале температур сдвинуто относительно основного максимума приблизительно на 2 и 4 градуса при нагревании и охлаждении соответственно. Рис.4.18b показывает, каким образом указанные максимумы интенсивности трансформируются при переходе к неупругому рассеянию. Как видно из этого рисунка, максимум, наблюдающийся при T_{S1} и T_{S2} , резко уменьшается по величине ($\sim 10^5$ раз). Второй, более слабый максимум, уменьшается при этом всего лишь в ~ 160 раз. Кроме того, как видно из рис. 4.18 положение дополнительного максимума на шкале температур сдвинуто относительно основного максимума приблизительно на 2 и 4 градуса при нагревании и охлаждении соответственно. Рис.4.18b показывает, каким образом указанные максимумы интенсивности трансформируются при переходе к неупругому рассеянию. Как видно из этого рисунка, максимум, наблюдающийся при T_{S1} и T_{S2} , резко уменьшается по величине ($\sim 10^5$ раз). Второй, более слабый максимум, уменьшается при этом всего лишь в ~ 160 раз. Кроме того, как видно из рис.4.18б, искажения, вносимые упругим рассеянием на частоте $\Omega = 5 \text{ см}^{-1}$ в полезный сигнал, существенны лишь в узком температурном интервале $\sim 0,1 \text{ К}$, вблизи T_{S1} и T_{S2} . Вне этого интервала искажения зависимости $J(\Omega = 5 \text{ см}^{-1}, T)$ не превышают 1%. Для кривых $J(\Omega, T)$ с $\Omega > 5 \text{ см}^{-1}$ величина вклада фона упругого рассеяния в полезный сигнал становится еще меньше. Рис. 4.19 и 4.20 иллюстрируют характер температурных изменений спектральной интенсивности для неупругого рассеяния на частотах $\Omega = 5, 9, 17, 19, 21, 23, 28$ и 32 см^{-1} . Как видно из этих рисунков, и в этом случае вблизи T_{S1} отчетливо проявляются два максимума, один из которых естественно отнести к статическому (левый максимум), а другой - к динамическому сигналам. Такая интерпретация подтверждается сравнением рис. 4.19 и 4.20 с температурной эволюцией обсуждаемых зависимостей, полученных при более высоких значениях частоты Ω (см. рис.4.21). С увеличением Ω высокотемпературный максимум начинает уширяться и сдвигаться в сторону более низких температур. Для частот $\Omega \geq 40 \text{ см}^{-1}$ этот максимум расположен уже ниже точки T'_{S1} . При переходе от более высоких частот Ω к низким интенсивность обоих максимумов увеличивается; в области наиболее низких частот характер изменения интенсивности приобретает вид опалесценции, то есть интенсивность резко возрастает в

узком интервале температур. Как видно из рис. 4.18, 4.19, интенсивность динамического максимума при переходе от 17 см^{-1} до минимально возможных на нашей установке частот Ω возрастает в $\sim 10^3$ раз. Проявление же пика статической опалесценции для частот $\Omega \neq 0$ можно объяснить недостаточной монохроматизацией используемого спектрометра. Для кристаллов кварца нами было проведено количественное сопоставление экспериментальных данных по неупругому рассеянию света с теорией изочастотных зависимостей (см. гл. 1). Сопоставление производилось для интервала частот от 0 до 32 см^{-1} . При этом мы перешли от наблюдаемых спектральных интенсивностей к приведенным и определили соответствующие значения i_0 и x_0 . Экспериментальное значение i_0 максимума при переходе от 17 см^{-1} до минимально возможных на нашей установке частот Ω возрастает в $\sim 10^3$ раз.

Проявление же пика статической опалесценции для частот $\Omega \neq 0$ можно объяснить недостаточной монохроматизацией используемого спектрометра. Для кристаллов кварца нами было проведено количественное сопоставление экспериментальных данных по неупругому рассеянию света с теорией изочастотных зависимостей (см. гл. 1). Сопоставление производилось для интервала частот от 0 до 32 см^{-1} . При этом мы перешли от наблюдаемых спектральных интенсивностей к приведенным и определили соответствующие значения i_0 и x_0 . За экспериментальное значение i_0 принималась разность между значением сигнала в точке спинодали несимметричной фазы и сигналом фона в парафазе.

Экспериментальные и теоретические значения i_0 приведены в табл. 4.4. Так как для зависимостей $i(\Omega, x)$, полученных на частотах $\Omega \leq 32 \text{ см}^{-1}$, максимум интенсивности проявлялся при одной и той же температуре (T'_{S1} при нагреве или T'_{S2} при охлаждении), значение соответствующей координаты x_0 для этих кривых полагалось равным нулю. Такой экспериментальный факт согласуется с предсказаниями теории для релаксационной модели в случае фазовых переходов первого рода. Теоретические значения i_0 определялись нами из соотношения $i_0 \sim \Omega^{-2}$, (см. формулу (2.42a)), справедливого для случая одной передемпфированной мягкой моды. Для $\Omega = 23 \text{ см}^{-1}$ были совмещены теоретические и экспериментальные значения величины i_0 . Как видно из табл. 4.4, имеет место лишь качественное согласие теории с экспериментом.

Для уточнения характера дисперсионной зависимости мы использовали более сложное соотношение $i_0 \sim (1 - \sigma\Omega^2)^{-1}\Omega^{-2}$ (2.48a), полученное для модели мягкой моды, взаимодействующей с высокочастотным релаксатором. Значение коэффициента σ находилось из выражения (2.50), для $\Omega = 23 \text{ см}^{-1}$; при этом $\sigma = (9 \pm 3) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-2}$. Как следует из табл. 4.4, теоретические значения i_0 , определенные по (2.48a), хорошо согласуются с экспериментом для $\Omega < 28$

cm^{-1} . Величина σ также была равной $9 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-2}$ при построении теоретической дисперсионной

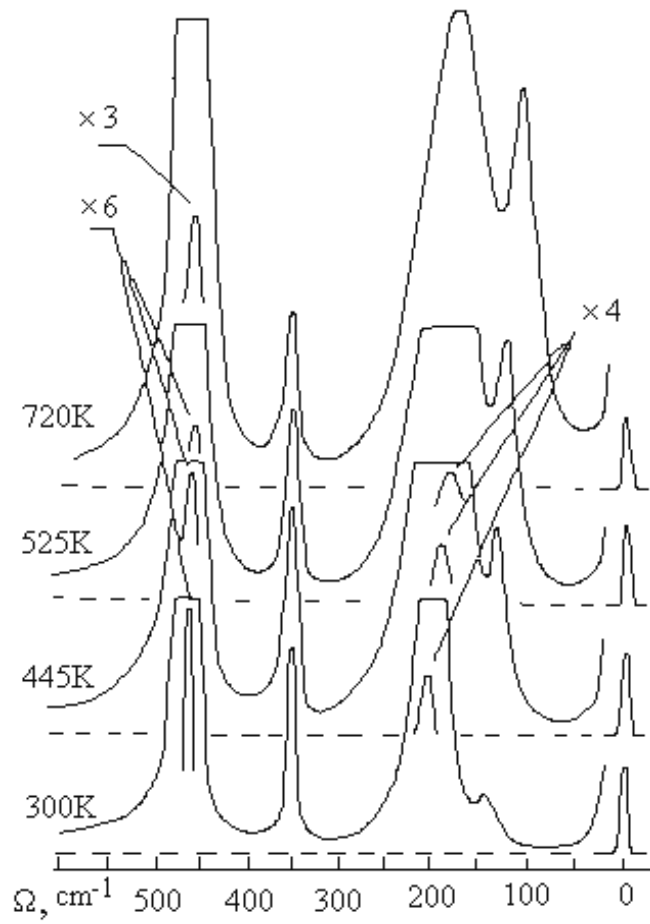


Рис.4.15. Спектры КР кристаллов кварца при $X(ZZ)Y$ геометрии рассеяния в интервале температур 300-720 К [86].

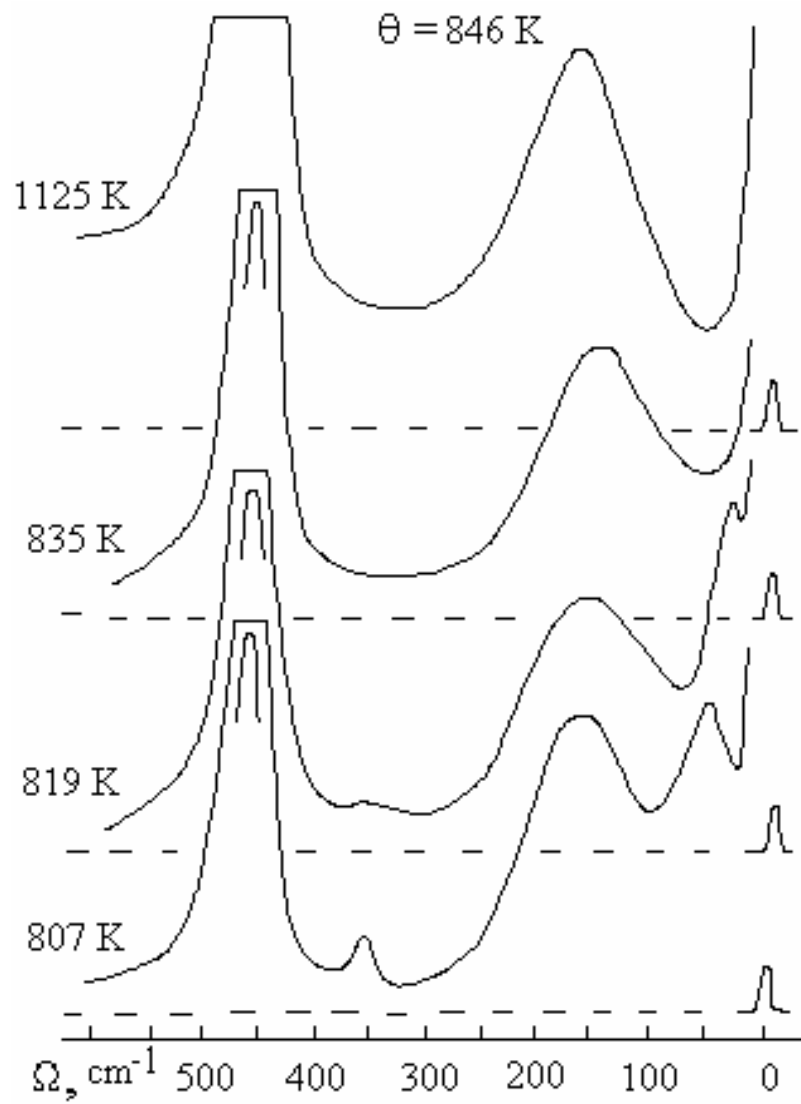


Рис. 4.16. Спектры КР кристаллов кварца при $X(ZZ)Y$ геометрии рассеяния в интервале температур 807 - 1125 К [86].

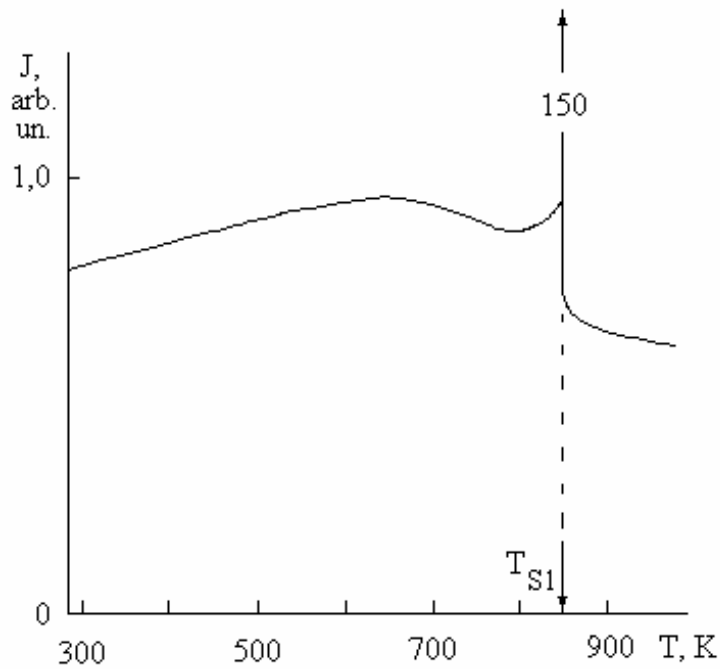


Рис.4.17. Температурная зависимость упругого рассеяния в кристаллах кварца.

Для уточнения характера дисперсионной зависимости мы использовали более сложное соотношение $i_0 \sim (1 - \sigma\Omega^2)^{-1}\Omega^{-2}$ (2.48a), полученное для модели мягкой моды, взаимодействующей с высокочастотным релаксатором. Значение коэффициента σ находилось из выражения (2.50), для $\Omega = 23 \text{ см}^{-1}$; при этом $\sigma = (9 \pm 3) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-2}$. Как следует из табл.4.4, теоретические значения i_0 , определенные по (2.48a), хорошо согласуются с экспериментом для $\Omega < 28 \text{ см}^{-1}$. Величина σ также была равной $9 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-2}$ при построении теоретической дисперсионной зависимости вида $\Gamma(\Omega) = \Gamma'(1 - \sigma\Omega^2)$ (см. (2.31)) при постоянной температуре $T = T'_{S1}$.

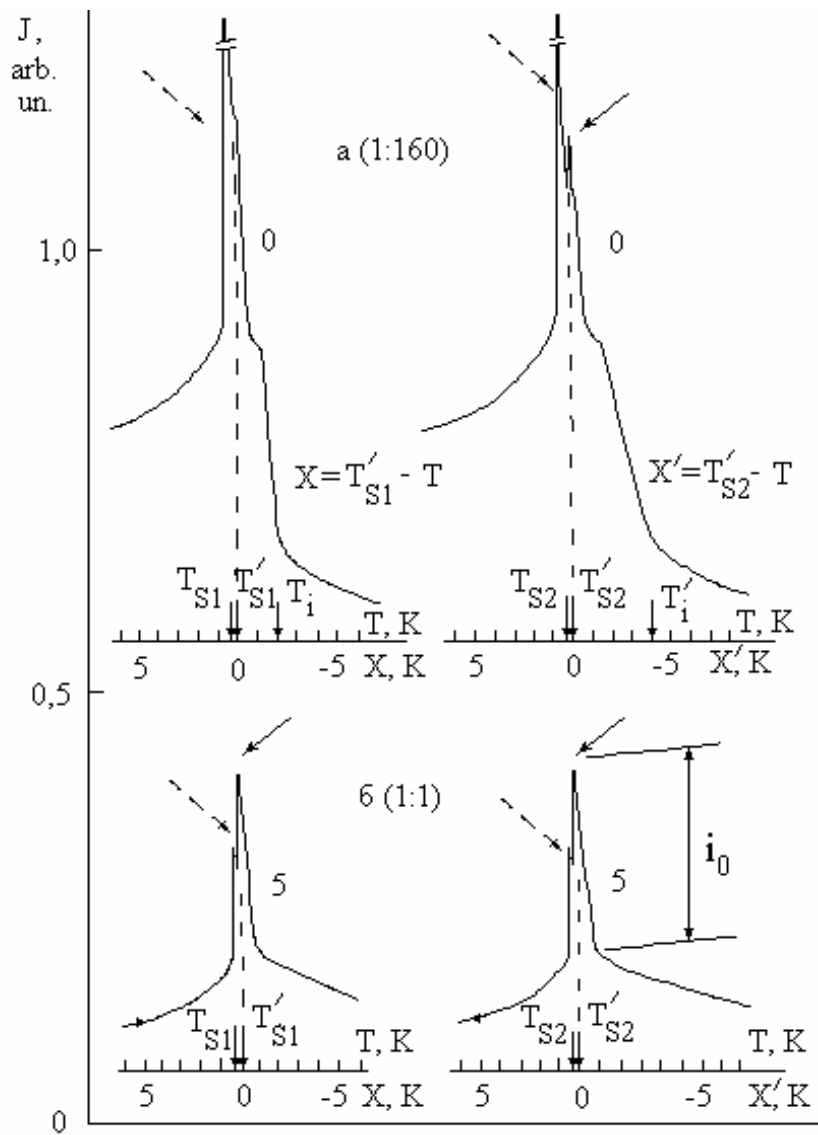


Рис.4.18 . Температурные зависимости рассеянного света для кристаллов кварца на частотах 0 и 5 см⁻¹. Сплошная стрелка соответствует динамическому максимуму, штриховая - статическому. Верхняя часть рисунка соответствует масштабу 1:160, нижняя - 1:1.

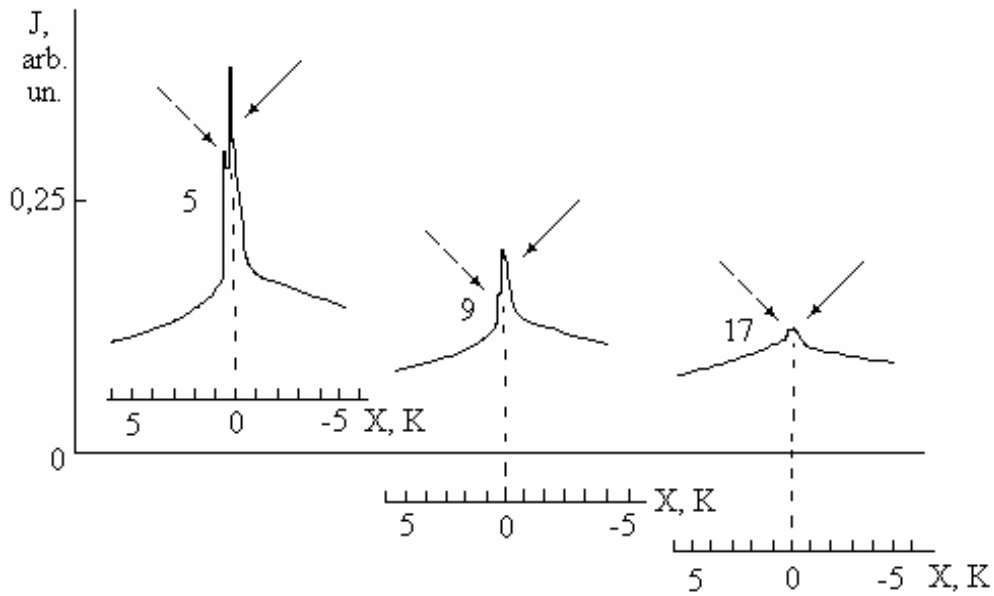


Рис.4.19. Изочастотные зависимости неупругого рассеяния света вблизи точки фазового перехода в кварце для $\Omega = 5, 9, 17 \text{ см}^{-1}$. Сплошная стрелка соответствует динамическому максимуму, штриховая - статическому.

Соответствующий график приведен на рис. 4.22. Точки на этом рисунке дают значения $\Gamma(\Omega)$, определенные при помощи соотношения (2.48a), с использованием экспериментальных данных по i_0 . Для $\Omega = 23 \text{ см}^{-1}$ значения $\Gamma(\Omega)$ совмещались. Как видно из рис.4.22, наблюдается достаточно хорошее соответствие эксперимента с теорией во всем исследованном диапазоне частот Ω .

Относительно изломов, наблюдаемых на рис.4.18a, отметим, что они, по-видимому, связаны с существованием в небольшом интервале температур (1-4 градуса) несоизмерной фазы, теоретически предсказанной в работе [87], а затем экспериментально исследованной в [88]. Наличие такой фазы обусловлено так называемым смешанным инвариантом Лифшица [87]:

$$a \left[(u_{xx} - u_{yy}) \frac{\partial \eta}{\partial x} - 2u_{xx} \frac{\partial \eta}{\partial y} \right] \quad (4.3)$$

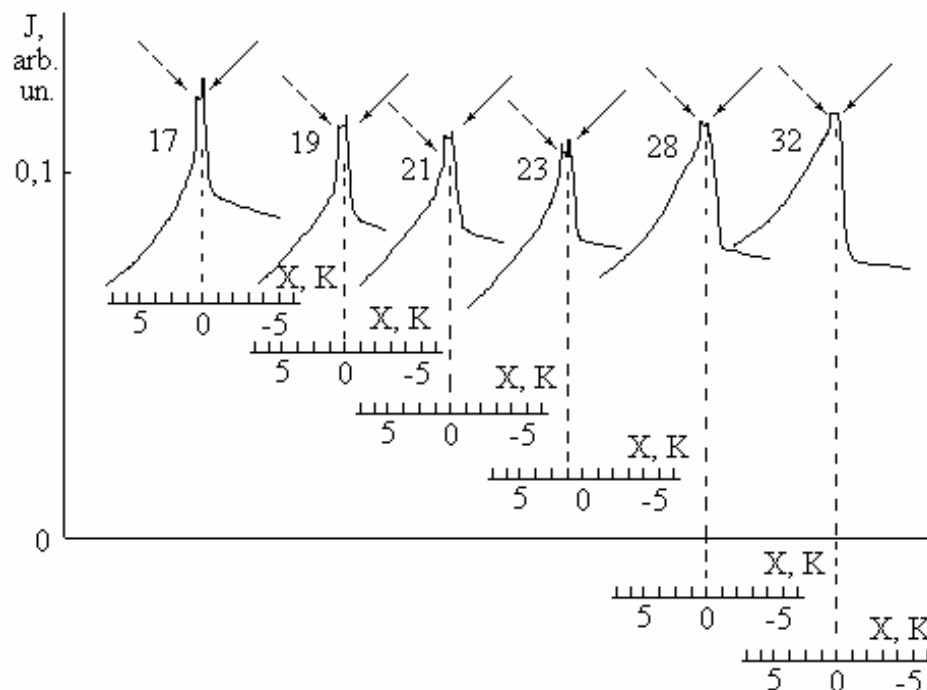


Рис.4.20. Зависимости, аналогичные приведенным на рис. 4.19, для $\Omega=17$ 19, 21, 23, 28, 32 см^{-1} .

Как выяснилось в результате рентгеновских исследований, модулированная структура связана с вектором $q_0 \approx 0,03 \text{ \AA}^*$, направленным вдоль шести возможных эквивалентных направлений типа (100) обратной решетки гексагональной фазы. Наличие инварианта (4.3) приводит к сильному взаимодействию мягкой оптической моды с соответствующими акустическими модами и в конечном итоге к появлению на наиболее низких частотах колебаний кристаллической решетки центрального пика. Можно полагать, что нестабильность кристаллической решетки с изменением температуры последовательно осуществляется для всех волновых векторов от нулевого значения до $q_0 \approx 0,03 \text{ \AA}^*$. При этом нестабильность при $q_0 = 0$ соответствует двойникованию кристалла и проявлению эффекта статической опалесценции.

При наблюдении неупругого рассеяния света в видимом диапазоне имеет место: $q_0 \approx 10^{-3} \text{ \AA}^*$. "Размягчение" кристаллической решетки для этого значения волнового вектора q_0 происходит при более высокой температуре, чем для $q_0 = 0$. Соответственно температура проявления динамической опалесценции несколько смещена по отношению к статической опалесценции. Точки излома на рис.4.18а соответствуют границе несоизмерной фазы.

Таким образом, выполненные экспериментальные исследования спектральной интенсивности рассеянного света позволяют сделать однозначный вывод о том, что вблизи точки структурного перехода в кристаллах кварца проявляется как статическая опалесценция, наблюдавшаяся ранее, так и неупругая, динамическая опалесценция, обусловленная размягчением кристаллической решетки вблизи точки фазового перехода. Температуры проявления статической и динамической опалесценции отличаются на 0,1-0,2 градуса. При этом пик статической опалесценции резко подавляется при отстройке от частоты возбуждающего излучения, не изменяя однако своего положения на шкале температур; пик неупругой опалесценции плавно спадает с увеличением частоты $\Omega = \omega_0 - \omega'$, а его положение на шкале температур при малых значениях Ω практически не зависит от частоты Ω , а при больших Ω - сдвигается в сторону более низких температур. В целом наблюдаемые температурные изменения сигнала неупругой спектральной опалесценции удовлетворительно согласуются с теоретическими изочастотными зависимостями, полученными для модели одной эффективной мягкой моды, взаимодействующей с высокочастотным релаксатором.

Таблица 4.4. Экспериментальные и теоретические значения i_0 для кристаллов кварца.

$\Omega, \text{см}^{-1}$	0	5	7	9	11	13	15	17	19	23	28	32
i_0 , отн.ед. (эксперимент).	$1,6 \cdot 10^5$	1039	546	337	263	191	151	126	109	100	124	152
i_0 , отн.ед. (теория-2.42a)	∞	1600	1080	653	437	313	235	183	147	100	68	52
i_0 , отн.ед. (теория-2.48a)	∞	1134	592	369	257	193	155	130	114	104	120	345

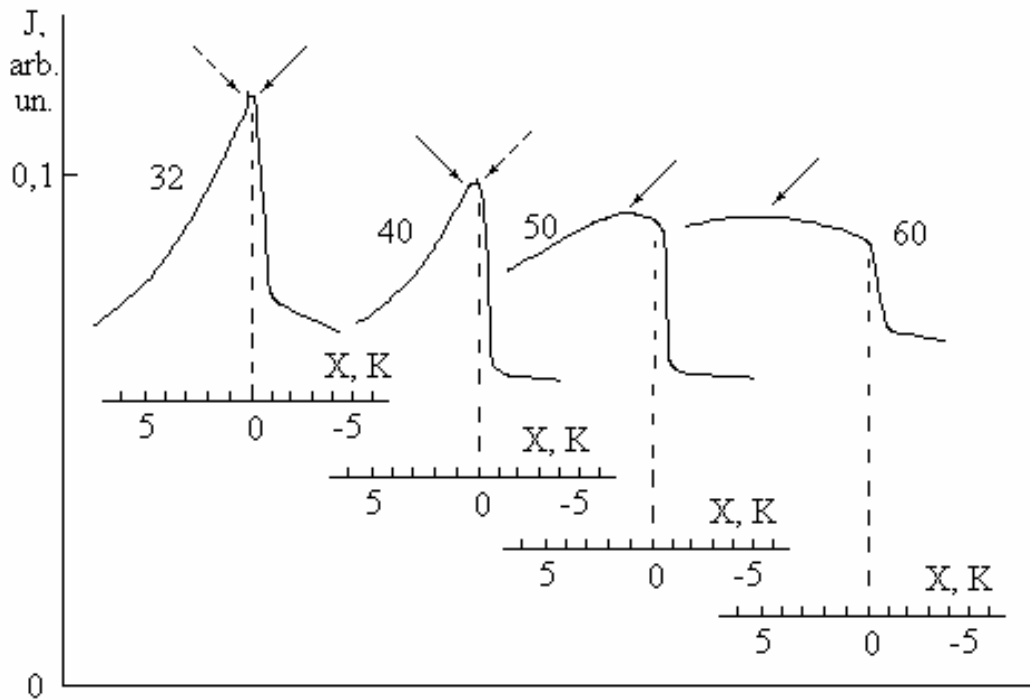


Рис. 4.21. Зависимости, аналогичные приведенным на рис. 4.19, для $\Omega = 32, 40, 50, 60 \text{ см}^{-1}$.

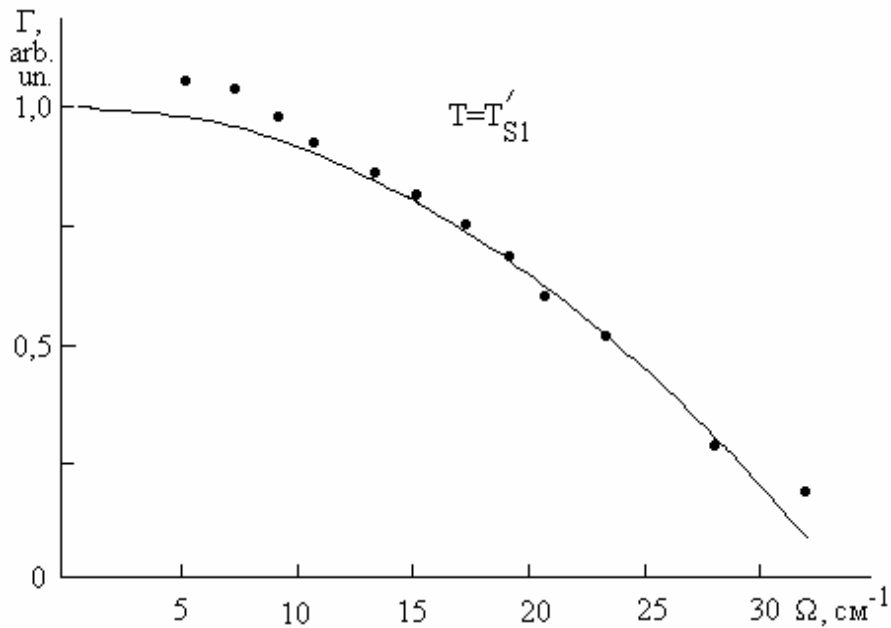


Рис. 4.22. Зависимость величины коэффициента затухания от частоты Ω в кристаллах кварца при $T = T'_{S2}$; точки \bullet - экспериментальные значения Γ ; сплошная кривая - теоретическая зависимость $\Gamma(\Omega)$.

5. АНОМАЛИИ СПЕКТРАЛЬНОЙ ИНТЕНСИВНОСТИ КВАЗИУПРУГОГО ОТРАЖЕНИЯ СВЕТА ВБЛИЗИ ТОЧЕК ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ.

5.1. Особенности спектральной интенсивности 180-градусного рассеяния света в кристаллических пленках титаната бария

Для получения спектров КР в непрозрачных или оптически неоднородных кристаллах использовать 90-градусную геометрию рассеяния нецелесообразно. В этом случае обычно применяют так называемую 180-градусную геометрию рассеяния, т.е. наблюдение осуществляется в направлении, близком к нормальному отражению (т.е. перпендикулярному к поверхности образца). Кроме того, такая геометрия рассеяния является наиболее удобной при исследовании монокристаллических пленок и тонких слоев.

При 180-градусной геометрии, как и при рассеянии под углом 90 градусов, можно использовать различные поляризационные установки и ориентации кристалла, позволяющие выделять рассеяние на различных типах колебаний, в частности, на мягких модах.

В нашей работе 180-градусная геометрия рассеяния света использовалась при исследовании сегнетоэлектрических переходов в тонких пленках кристаллов титаната бария и в оптически неоднородных кристаллах ниобата калия.

Основным недостатком обсуждаемой оптической схемы является значительная величина фона возбуждающего излучения. Поэтому успешная реализация этой схемы возможна лишь в случае использования спектрального прибора с высокой степенью монохроматизации и достаточной светосилой. Вследствие этого изучение особенностей 180-градусного рассеяния света в кристаллах титаната бария и ниобата калия осуществлялось нами с использованием спектрометра ДФС-24.

Кристаллы титаната бария являются сегнетоэлектриками с точкой Кюри $\sim 120^\circ\text{C}$. Выше нее эти кристаллы обладают кубической структурой типа перовскита с группой симметрии O_h ; элементарная ячейка содержит одну формульную единицу.

При $q = 0$ элементарная ячейка титаната бария имеет 12 колебательных степеней свободы [89]; соответствующие колебания классифицируются следующим образом: $T_{\text{кол.}} = 3F_{1u} + F_{2u}$, где F_{1u} - тип симметрии, активный только в ИК-поглощении, а F_{2u} - не активен ни в ИК, ни в КР.

Ниже температуры Кюри титанат бария переходит в сегнетоэлектрическое состояние и становится тетрагональным с точечной группой симметрии C_{4v} . Для этой фазы элементарная ячейка также содержит одну формульную единицу BaTiO_3 . При этом в спектре КР должно проявляться восемь колебательных степеней свободы [89]; из них - три A_1 , четыре - E и одна - B_1 - типа симметрии. При дальнейшем охлаждении титаната бария имеют место переходы в орторомбическую модификацию (2°C) с точечной группой C_{2v} , а затем (при температуре -64°C в ромбоэдрическую фазу с точечной группой C_{4v} .

Фазовые переходы в титанате бария сопровождаются аномалиями диэлектрических, упругих и тепловых свойств. На рис. 5.1 иллюстрируются

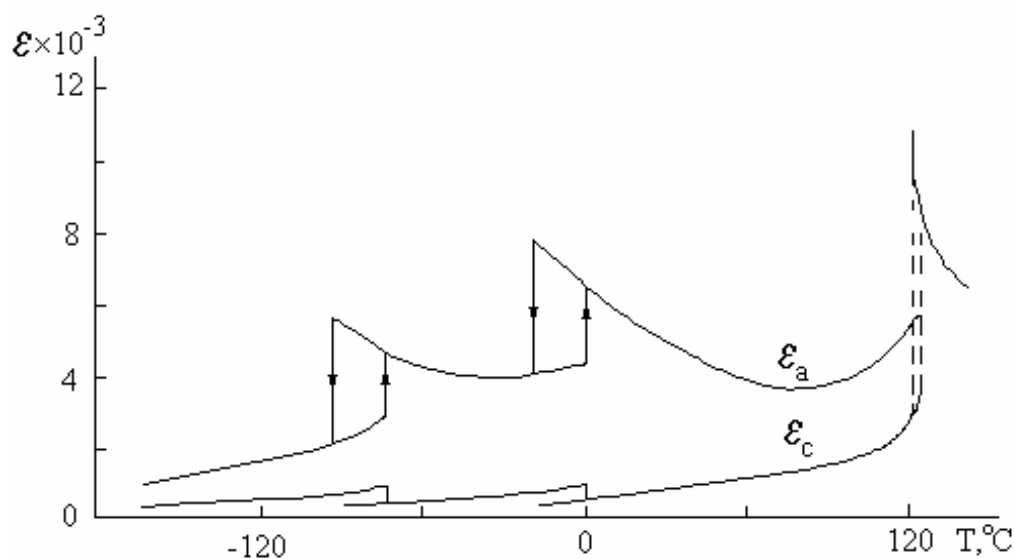


Рис.5.1. Зависимость диэлектрической проницаемости кристаллов титаната бария от температуры [90].

аномалии диэлектрической проницаемости в кристаллах титаната бария, наблюдавшиеся в работе [90], вдоль осей a и c . Как видно из этого рисунка, в окрестности всех фазовых переходов ϵ_a и ϵ_c испытывают резкие изменения. Согласно известной концепции [1,2] диэлектрические аномалии могут быть объяснены конденсацией мягких мод кристаллической решетки: поэтому представляет интерес исследование таких мод в кристаллах BaTiO_3 , в частности, методом КР.

Спектры КР кристаллов титаната бария вблизи точек фазовых переходов изучались ранее в ряде работ [91,92]. При этом аномальное поведение диэлектрической проницаемости вдоль оси c вблизи 120°C связывалось с "конденсацией" при этой температуре полносимметричной мягкой моды A_1 -типа симметрии, присутствующей в тетрагональной фазе. Однако до настоящего времени убедительных доказательств размягчения моды A_1 -типа по спектрам КР не было получено. Такой факт объясняется сильным затуханием этой моды, а также возможностью резкого изменения ее параметров лишь в очень узком интервале температур вблизи точки перехода. В этой же фазе титаната бария наблюдалась переторможенная поперечная мягкая мода E -симметрии, ответственная за диэлектрическую аномалию вдоль оси a вблизи точки перехода из орторомбической в тетрагональную фазу. КР

на этой E-моды, полученное в работе [91] в тетрагональной фазе, иллюстрируется на рис.5.2. Как видно из рис.5.2 мягкое колебание E-типа проявляется в низкочастотном спектре КР как широкий континуум с максимумом на нулевой частоте. Спектральная интенсивность КР в этой области существенно возрастает при приближении к точке фазового превращения.

Нами были исследованы особенности изочастотных зависимостей неупругого рассеяния света в области фазовых превращений титаната бария. Изочастотные зависимости были получены в интервале частот от 0 до 60 см^{-1} при нагревании кристаллов в широком интервале температур, включающем точки всех структурных фазовых переходов. Для возбуждения КР использовалось излучение ($\lambda = 632,8 \text{ нм}$) гелий-неонового лазера ЛГН-104. Изучаемые кристаллы имели вид тонких кристаллических пленок с "а" и "с" доменами. Исследовалась геометрия "на отражение", то есть 180° -градусное рассеяние света. Изочастотные зависимости регистрировались при ширине щелей двойного монохроматора, равной $\sim 0,6-1,5 \text{ см}^{-1}$ ($50-130 \text{ мкм}$). На рис.5.3 приведен общий вид полученных изочастотных зависимостей спектральной интенсивности $J(\Omega, T)$ в титанате бария для нескольких значений Ω . Как видно из этого рисунка, все приведенные кривые характеризуются наличием аномалий в окрестности точек фазовых переходов ($\Theta_1=209$, $\Theta_2=275$ и $\Theta_3=394 \text{ К}$). Особенно резкие изменения спектральной интенсивности имели место для перехода из орторомбической в тетрагональную фазу; в этом случае "скачок" интенсивности в точке Θ_2 с уменьшением частоты Ω увеличивается. В области наиболее низких частот (см. кривые 5 и 7 см^{-1}) характер изменения спектральной интенсивности приобретал вид опалесценции, то есть интенсивность неупругого рассеяния возрастала более чем на порядок при изменении частоты наблюдения от 40 см^{-1} до 5 см^{-1} . На вставке рис.5.3 изображена температурная зависимость упругого рассеяния света кристаллом титаната бария. Как видно из этого рисунка, обсуждаемая кривая также обнаруживает небольшие изменения в окрестности точек фазовых переходов. Следует отметить, что эти изменения не коррелируют с изменениями интенсивности неупругого рассеяния света. Такой ход экспериментальной зависимости может быть объяснен проявлением при упругом рассеянии света статических неоднородностей, обусловленных доменной структурой кристаллов титаната бария. Отметим также, что в окрестности точки Θ_2 вид кривой $J(\Omega = 0, T)$ обратен виду изочастотных зависимостей на смещенных частотах, что свидетельствует о различной природе рассеяния

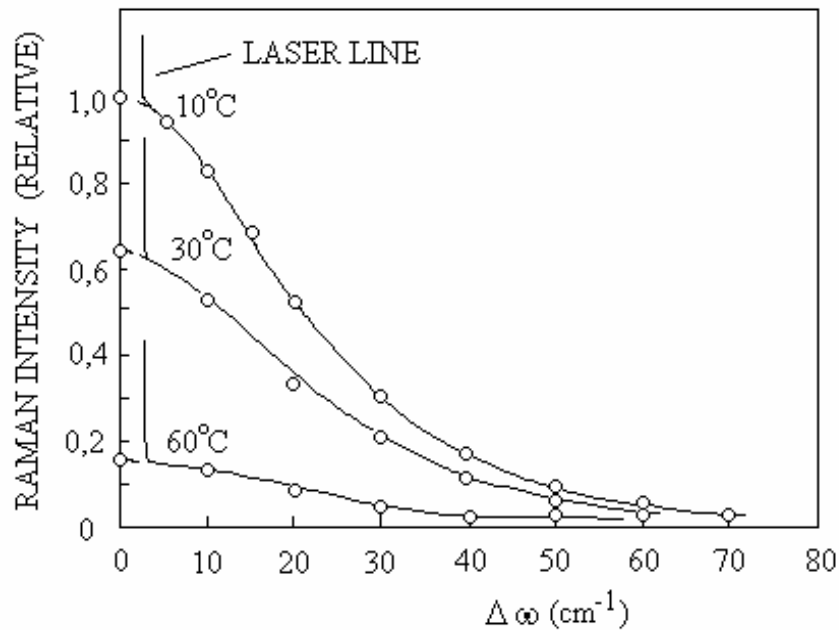


Рис.5.2. Температурное поведение мягкой оптической моды E- типа симметрии, вблизи Θ_2 , в кристаллах титаната бария [91].

света для $\Omega = 0 \text{ см}^{-1}$ и $\Omega \geq 5 \text{ см}^{-1}$. На вставке рис. 5.3 в виде штриховой кривой изображена температурная зависимость фона упругого рассеяния на смещенной частоте $\Omega = 5 \text{ см}^{-1}$. Эта кривая была построена с использованием величины $K(\Omega = 5 \text{ см}^{-1}) = 8,5 \cdot 10^{-8}$, см. рис.2.2. Как видно из рис.4.3, вклад фона упругого рассеяния в сигнал, регистрируемый нами на эксперименте, для $\Omega = 5 \text{ см}^{-1}$ в окрестности $T =$ составлял около 20%. При этом искажение, вносимое фоном упругого рассеяния в величину "скачка" интенсивности неупругого рассеяния на этой частоте вблизи Θ_2 , составляло не более 6%. Для $\Omega > 5 \text{ см}^{-1}$ величина искажений подобного рода становилась еще меньше. Отсюда можно сделать вывод о том, что наблюдаемые аномалии интенсивности неупругого рассеяния имеют динамическую природу и не связаны с статическими неоднородностями. Наиболее детально нами был изучен эффект ДО, наблюдавшийся в кристаллах титаната бария вблизи Θ_2 . Ответственным за этот переход, как было указано выше, является мягкое колебание кристаллической решетки E-симметрии. При этом мы перешли от наблюдаемых изочастотных зависимостей к приведенным и определили соответствующие значения x_0 и i_0 . Как оказалось, координата максимума приведенной спектральной интенсивности для всех анализируемых кривых $i(\Omega, x)$ была постоянной: $x_0 = 0 (T = \Theta_2)$.

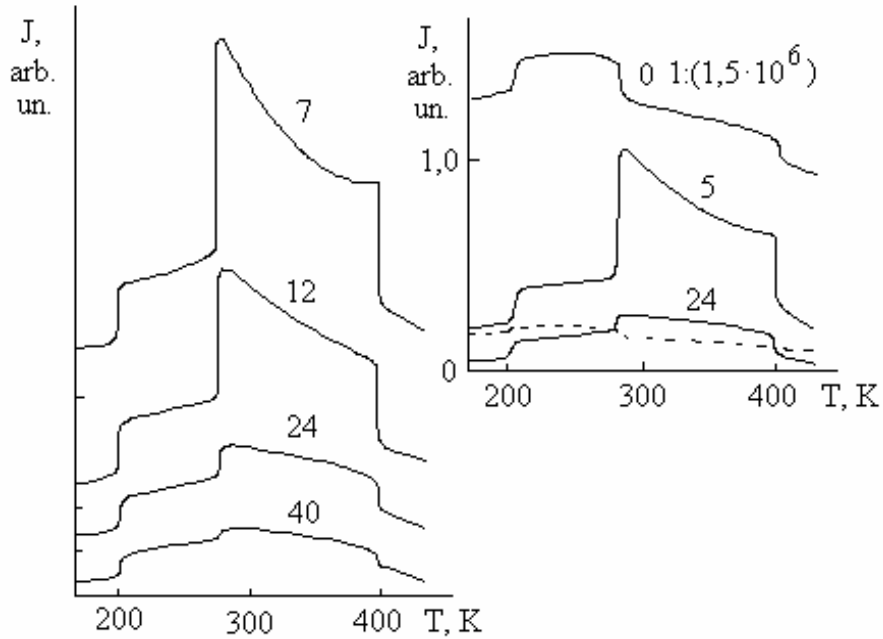


Рис.5.3. Наблюдаемые изочастотные зависимости $J(\Omega, T)$ для кристаллов титаната бария. Цифры у кривых - частоты в см^{-1} . Штриховая линия - температурная зависимость фона упругого рассеяния на частоте $\Omega = 5 \text{ см}^{-1}$.

Этот экспериментальный факт не противоречит выводам теории изочастотных зависимостей, согласно которой для релаксационного приближения мягкой моды, в случае фазовых переходов первого рода, координата максимума функций $i(\Omega, x)$ имеет значение $x_0 = 0$. Таким образом, анализ изочастотных зависимостей подтверждает вывод о том, что фазовый переход, при $T = \Theta_2$, в кристаллах титаната бария имеет характер первого рода.

В табл.5.1 приведены экспериментальные и теоретические значения величины максимума приведенной спектральной интенсивности, полученные для монокристаллов титаната бария при температуре $T = \Theta_2$. За экспериментальную величину i_0 принималась разность между сигналом $i(\Omega, x = 0)$ и уровнем шума зависимости $i(\Omega, x)$ в орторомбической фазе.

Теоретические данные по i_0 были получены при помощи соотношения (2.42а), справедливого для фазовых переходов первого рода в приближении одной эффективной мягкой моды. Теоретические и экспериментальные значения i_0 совмещались по величине максимума приведенной спектральной интенсивности при $\Omega = 18 \text{ см}^{-1}$.

Таблица 5.1. Экспериментальные и теоретические значения i_0 для кристаллических пленок титаната бария.

$\Omega, \text{см}^{-1}$	5	7	9	12	15	18	24	30	40	60
i_0 , отн.ед. (эксперимент).	343	286	236	182	142	100	55	33	19	2,8
i_0 , отн.ед. (теория-2.42a)	1296	661	400	225	144	100	56	36	20	9
i_0 , отн.ед. (теория-2.56a)	343	287	236	174	131	100	63	42	25	11,4

Как следует из табл. 5.1, лишь в области достаточно высоких частот $\Omega \geq 15 \text{ см}^{-1}$ теоретические значения i_0 , определенные из (2.42a), находятся в удовлетворительном согласии с экспериментом. Для объяснения таких особенностей экспериментальной зависимости $i_0(\Omega)$ в интервале низких частот Ω нами было использовано более сложное соотношение для функции $i_0(\Omega)$ - (2.56a). Соотношение (2.56a) соответствует модели мягкой моды, взаимодействующей с низкочастотным релаксатором кристаллической решетки. При использовании i_0 формулы (2.56a) величина Ω'_R полагалась нами равной $(9,9 \pm 1,3) \text{ см}^{-1}$. Значение предельной "частоты" релаксации мягкой моды Ω'_R было определено нами путем обработки экспериментальных данных по величине i_0 в интервале частот от 5 до 18 см^{-1} . Обработка проводилась при помощи метода наименьших квадратов.

Теоретические значения i_0 , определенные по формуле (2.56a), также приведены в таблице 4.1. Как следует из этой таблицы, теоретические значения i_0 , соответствующие (2.56a), находятся в удовлетворительном согласии с экспериментом во всем исследованном диапазоне частот.

5.2. Исследование квазиупругого отражения света в кристаллах ниобата калия.

Кристаллы ниобата калия являются сегнетоэлектриками с точкой Кюри $\sim 705 \text{ К}$. В настоящее время KNbO_3 является одним из наиболее перспективных материалов для нелинейной оптики [58]. Для ниобата калия было получено высокоэффективное удвоение частоты лазерного излучения, при отсутствии наведенных изменений показателя преломления. Кроме того, для обсуждаемого кристалла характерны высокие электрические коэффициенты,

что открывает возможности для его использования в качестве модулятора лазерного излучения. Однако широкому применению в практике кристаллов KNbO_3 препятствует сложность получения монокристаллов достаточной оптической однородности и большого размера.

Кристаллы ниобата калия характеризуются наличием трех структурных фазовых переходов, сопровождающихся такой же последовательностью фаз, как и у кристаллов титаната бария. Однако, по сравнению с титанатом бария, точки фазовых переходов в ниобате калия сдвинуты в область более высоких температур и составляют соответственно $\Theta_1 = 263 \text{ K}$, $\Theta_2 = 494 \text{ K}$ и $\Theta_3 = 705 \text{ K}$. Кроме того, кристаллы ниобата калия при соответствующих фазовых превращениях имеют аналогичную примитивную ячейку, в которой содержится

такое же количество формульных единиц как и у BaTiO_3 . В соответствии с этим колебательный спектр ниобата калия имеет те же особенности, что и спектр кристаллов титаната бария. Фазовые переходы в KNbO_3 сопровождаются аномалиями диэлектрических и тепловых свойств. Рис. 5.4 иллюстрирует аномалии диэлектрической проницаемости в этих кристаллах, наблюдавшиеся в [93], вблизи перехода из орторомбической в тетрагональную фазу вдоль осей a , b , c соответственно. Как видно из этого рисунка, при нагревании кристалла от 300 K до температуры Θ_2 величины ϵ_a и ϵ_c - увеличиваются, а ϵ_b - плавно уменьшается. В самой точке перехода происходит резкое увеличение диэлектрической проницаемости вдоль осей b и c и уменьшение ее вдоль оси a .

В связи с тем, что аномалии диэлектрической проницаемости должны быть обусловлены конденсацией соответствующих мягких оптических мод кристаллической решетки, представляет интерес исследование низкочастотного колебательного спектра обсуждаемого кристалла вблизи точек фазовых переходов. Спектры КР кристаллов KNbO_3 обсуждались ранее в работах [89,94,95]. На рис. 5.5 приведены спектры КР ниобата калия, полученные при различных температурах, соответствующих определенным фазам кристалла [89]. Как видно из этого рисунка мягкие моды, ответственные за структурные фазовые переходы в данном кристалле имеют передемпфированный характер и проявляются в спектрах КР в виде широкого континуума с максимумом на нулевой частоте. Особенно хорошо заметным оказывается релаксационное крыло мягкого Е-колебания, ответственного за фазовый переход при $T = \Theta_2$ (см. спектр

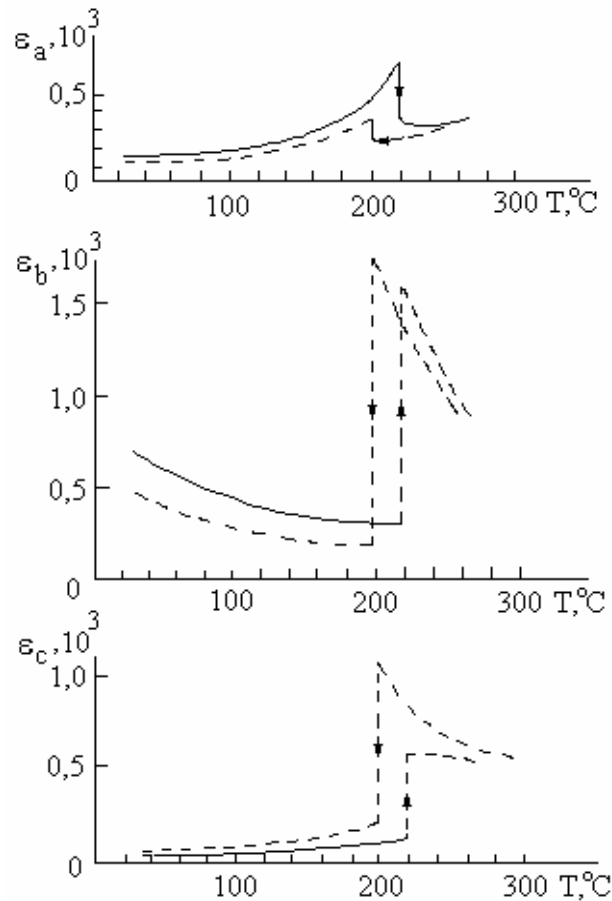


Рис. 5.4. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости вдоль осей a , b , и c в кристаллах ниобата калия [93].

при $T = 549$ К). Именно с температурной эволюцией этого колебания связывается аномалия диэлектрической проницаемости вдоль оси a при переходе из орторомбической в тетрагональную фазу. Нами при помощи изочастотной методики было исследовано рассеяние на мягкой Е-моды, проявляющейся вблизи Θ_2 . Неупругое рассеяние изучалось в интервале частот от 0 до 60 см^{-1} . Для возбуждения сигналов КР использовалось излучение ($\lambda = 632,8 \text{ нм}$) гелий-неонового лазера ЛГН-104. При этом ширина щелей спектрометра составляла $0,6 \text{ см}^{-1}$ (50 мкм). В ходе эксперимента полидоменные кристаллы ниобата калия ориентировались в плоскости, перпендикулярной как оси c кристалла, так и падающему лазерному излучению.

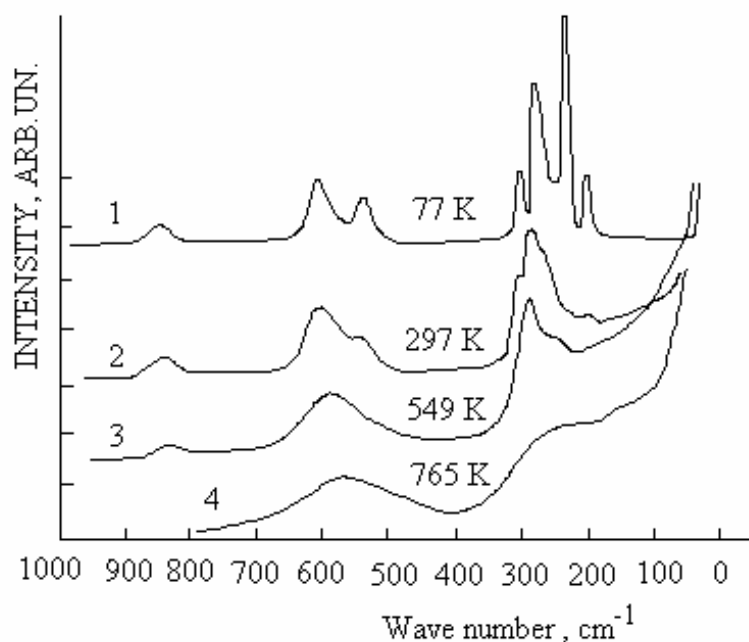


Рис. 5.5. Спектры КР кристаллов ниобата калия в интервале температур 77-765 К [89].

Такая же геометрия рассеяния имела место и при изучении температурной зависимости упругого рассеяния света.

На рис. 5.6 приведены полученные изочастотные зависимости $J(\Omega, T)$ для нескольких значений частот Ω . Как видно из этого рисунка, интенсивность неупругого рассеяния резко изменяется в области двух исследуемых переходов; при этом с уменьшением частоты Ω "скачок" интенсивности в точках переходов Θ_2 и Θ_3 возрастает. Положение же обсуждаемых пиков спектральной интенсивности на шкале температур оказывается мало зависящим от частоты Ω . В области наиболее низких частот (см. кривые, соответствующие 2 и 5 см^{-1}) характер изменения спектральной интенсивности приобретал вид опалесценции, то есть интенсивность неупругого рассеяния возрастала более чем на порядок, при изменении частоты наблюдения от 40 до 2 см^{-1} .

На вставке рис.5.6 изображена температурная зависимость рассеянного света на несмещенной частоте $\Omega = 0 \text{ см}^{-1}$. Как видно из этого рисунка, обсуждаемая кривая не обнаруживает каких-либо особенностей в окрестности точек Θ_2 и Θ_3 и, соответственно, не искажает температурные изочастотные

зависимости $J(\Omega, T)$ ($\Omega \neq 0$). Это подтверждается также ходом температурной зависимости фона рассеянного света на частоте $\Omega = 2 \text{ см}^{-1}$, построенной нами с использованием величины $K (\Omega = 2 \text{ см}^{-1}) = 6,7 \cdot 10^{-6}$ (см. рис.2.2). На вставке рис.4.6 обсуждаемая зависимость изображена в виде штриховой кривой. Как видно из этого рисунка, вклад фона упругого рассеяния в сигнал, наблюдаемый нами на частоте $\Omega = 2 \text{ см}^{-1}$ в окрестности $T = \Theta_2$ составлял около 50%. Однако, вследствие того, что величина фона упругого рассеяния зависит от температуры

весьма незначительно, искажения, вносимые им в наблюдаемые изочастотные зависимости, можно не учитывать.

Наиболее детально был изучен эффект ДО, наблюдавшийся в кристаллах ниобата калия вблизи температуры структурного фазового перехода из орторомбической фазы в тетрагональную ($T = \Theta_2$). Ответственным за этот переход, как было указано выше, является мягкое колебание кристаллической решетки E-симметрии. При этом мы перешли от наблюдаемых изочастотных зависимостей к приведенным и определили соответствующие значения i_0 и x_0 .

Как оказалось, координата максимума приведенной спектральной интенсивности для всех анализируемых кривых $i(\Omega, x)$, была постоянной: $x_0 = 0$ ($T = \Theta_2$). Этот экспериментальный факт не противоречит выводам теории изочастотных зависимостей, согласно которым, для релаксационного приближения мягкой моды, в случае фазовых переходов первого рода, координата максимума функции $i(\Omega, x)$ всегда имеет значение $x_0 = 0$. Таким образом, анализ изочастотных зависимостей $i(\Omega, x)$ подтверждает вывод о том, что фазовый переход при $T = \Theta_2$ в кристаллах ниобата калия носит характер первого рода. В табл. 5.2 приведены экспериментальные и теоретические значения максимума приведенной спектральной интенсивности, полученные для монокристаллов ниобата калия при температуре $T = \Theta_2$. За экспериментальные значения i_0 принималась разность между максимумом сигнала $i(\Omega = 0, x)$ и уровнем шума кривой $i(\Omega, x)$ в орторомбической фазе. Теоретические данные по i_0 , как и в случае кристаллов титаната бария (см. 5.1) были получены при помощи соотношений (2.42а) и (2.56а), справедливых для фазовых переходов первого рода. Теоретические и экспериментальные значения i_0 совмещались по величине максимума приведенной спектральной интенсивности при $\Omega = 20 \text{ см}^{-1}$. При этом, определяя i_0 по (2.56а) величина Ω'_r полагалось равной $(9,9 \pm 0,75) \text{ см}^{-1}$. Численное значение предельной "частоты" релаксации мягкой моды Ω'_r , было определено при обработке экспериментальных данных по i_0 , в интервале частот 2 - 20 см^{-1} .

Обработка производилась при помощи метода наименьших квадратов. Как следует из табл.5.2, лишь в области достаточно высоких частот ($\Omega \geq 20 \text{ см}^{-1}$) теоретические значения i_0 , определенные из соотношения (2.42а), не учитывающего частотную дисперсию параметров мягкой моды, находятся в удовлетворительном согласии с экспериментом. В то же время, использование выражения (2.56а), учитывающего взаимодействие мягкой моды с низкочастотным релаксационным процессом кристаллической решетки, для определения i_0 , дает удовлетворительное согласие эксперимента и теории во всем исследованном диапазоне частот.

Таблица 5.2. Экспериментальные и теоретические значения i_0 для монокристаллов ниобата калия.

$\Omega, \text{см}^{-1}$	2	5	7	10	12	15	20	25	30	40	50	60
i_0 , отн.ед. (эксперимент).	493	398	306	245	204	155	100	68	49	25	14	7
i_0 , отн.ед. (теория-2.42а)	10^4	1600	816	400	278	176	100	64	44	25	16	11
i_0 , отн.ед. (теория-2.56а)	488	405	339	251	206	154	100	69	50	29	19	13

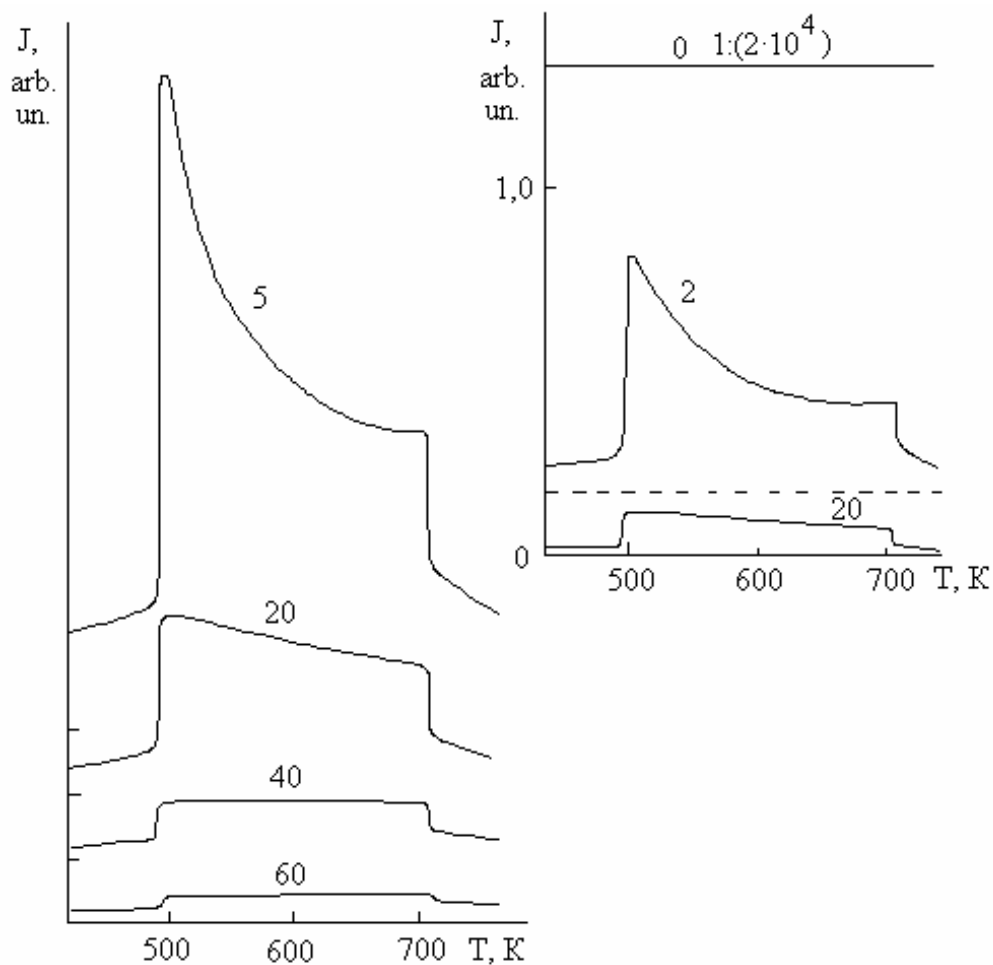


Рис.5.6. Наблюдаемые изочастотные зависимости $J(\Omega, T)$ для кристаллов ниобата калия. Цифры у кривых - частоты в см^{-1} . Штриховая линия - температурная зависимость фона упругого рассеяния на частоте $\Omega = 2 \text{ см}^{-1}$.

6. Общее обсуждение результатов и выводы.

6.1. Об оценке предельных значений спектральной интенсивности низкочастотного рассеяния света вблизи точки фазового перехода в кристаллах.

Как уже отмечалось, эффект ДО состоит в аномальном возрастании интенсивности низкочастотного участка спектра при приближении к точке фазового перехода. Представляет интерес провести оценку максимального значения спектральной интенсивности рассеянного света для низких частот

Ω , доступного для измерений. Ограничимся при этом анализом изочастотных зависимостей в рамках релаксационного приближения с одной эффективной мягкой модой, то есть анализом соотношений (2.37)-(2.39). При учете того, что в (2.1) коэффициент $D \neq 0$, выражение для приведенной спектральной интенсивности приобретает вид [29]:

$$i(\Omega, x) = x[(lx + \rho'^2 k^2)^2 + \Omega^2]^{-1}, \quad (6.1)$$

где $lx = \Omega_R$ - "частота" релаксации параметра порядка без учета пространственно-неоднородных флуктуаций, а коэффициент $\rho'^2 = S^2 / \Gamma$, где $S = \sqrt{D/m}$ имеет смысл скорости звука, то есть характеризует дисперсию мягкой моды, Γ - коэффициент затухания мягкой моды, $k = 2k_0 \sin \frac{\theta}{2}$ - волновой вектор фонона, θ - угол рассеяния, k_0 -- волновой вектор возбуждающего излучения. Выражение (6.1) справедливо для фазовых переходов второго рода, далеких от трикритической точки. Для фазовых превращений, близких к этой точке, приведенная спектральная интенсивность равна:

$$i(\Omega, x) = x^{1/2}[(2lx + \rho'^2 k^2)^2 + \Omega^2]^{-1}, \quad (6.2)$$

В случае же переходов первого рода при приближении к точке спинодали несимметричной фазы имеем:

$$i(\Omega, x) = [(\rho^{1/2} x^{1/2} + \rho'^2 k^2)^2 + \Omega^2]^{-1}. \quad (6.3)$$

Функции (6.1)-(6.3) при $\Omega = const$ всегда имеют максимумы с координатами:

$$i_0 = \frac{1}{2}(\sqrt{\Omega^2 + \rho'^4 k^4} + \rho'^2 k^2)^{-1}, \quad x_0 = \frac{1}{l}\sqrt{\Omega^2 + \rho'^4 k^4}, \quad (6.4)$$

$$i_0 = x_0^{1/2}(8\rho'^4 k^4 + 4\rho'^2 k^2 \sqrt{3\Omega^2 + 4\rho'^4 k^4} + 12\Omega^2)^{-1}, \quad x_0 = \frac{-\rho'^2 k^2 + \sqrt{4\rho'^2 k^2 + 3\Omega^2}}{6l}, \quad (6.5)$$

$$i_0 = (\Omega^2 + \rho'^4 k^4)^{-1}, \quad x_0 = 0, \quad (6.6)$$

соответственно для случаев (6.1)-(6.3).

Как следует из (6.4)-(6.6), величина i_0 максимума спектральной интенсивности при уменьшении частоты наблюдения Ω до 0 выходит на насыщение для всех рассматриваемых типов фазовых превращений. Значение частоты Ω , начиная с которого величина i_0 выходит на насыщение, составляет $\Omega \sim (S^2 / \Gamma)k^2 \sim 10^{-8} - 10^{-9} \text{ с}^{-1}$ при $k \sim 10 \text{ см}^{-1}$, что соответствует возбуждающему излучению видимого диапазона, $S = 10^6 \text{ см/с}$, $\Gamma = 100 \text{ см}^{-1}$. В этом случае при изменении Ω в интервале от 10^{12} с^{-1} до 10^9 с^{-1} (интервал конденсации частоты мягкой моды) сигнал спектральной интенсивности должен возрастать не менее чем на три порядка.

Для конкретизации приведем расчетные данные о ДО для девяностоградусного рассеяния в кристаллах танталата лития, испытывающих фазовый переход второго рода. Начальное значение частоты мягкой моды и ее коэффициент затухания в этих кристаллах можно положить равными 100 см^{-1} и 80 см^{-1} соответственно [18]. Используем значение для скорости звука $S = 6,2 \cdot 10^5 \text{ см/с}$ [99]. При этом получаем согласно (6.4), что отношение максимумов спектральной интенсивности при частоте насыщения и частоте $\Omega = 100 \text{ см}^{-1}$, составляет $3,7 \cdot 10^4$. При уменьшении угла рассеяния θ в соответствии с (6.4), величина этого отношения должна принимать еще большее значение.

6.2. Динамическая опалесценция в неоднородных средах.

Остановимся на природе центрального пика, наблюдавшегося во многих экспериментах, упомянутых выше. Реальные материальные среды всегда содержат примеси и дефекты. Вблизи точки фазового перехода среда, как правило, является неоднородной, так как в одной из фаз присутствуют зародыши (кластеры) другой фазы, конденсирующиеся в области примесей и дефектов. Неоднородная среда может быть получена также искусственно в результате создания двухкомпонентной системы. Примерами гетерогенных сред являются порошки и различного рода фрактальные структуры: пористое стекло, пористый кремний, фотонные кристаллы и др. Рассмотрим в качестве простейшего примера ситуацию, когда в материальной среде присутствуют сферические кластеры – инородные резонаторы - одинакового размера, периодически расположенные в пространстве, т.е. формирующие дополнительную периодическую структуру – резонаторную кристаллическую сверхрешетку. Инородный резонатор может состоять из другой фазы данного вещества, а также может быть инородным телом или представлять собой полость. Возможна ситуация, когда размеры кластеров существенно меньше длины волны, т.е. гетерогенная материальная среда является ультрадисперсной. При этом интенсивность рассеянного света на статических неоднородностях должна быть незначительной, а рассеяние света возникает из-за динамических флуктуаций, возникающих в результате, трансляционных колебаниях кластеров и колебаний, обусловленных их внутренними степенями свободы. В частности, для любой сферической частицы возможны осцилляции полносимметричного типа – так называемые «дыхательные» моды.

Если в гетерогенной среде размер статических неоднородностей сравним с длиной волны возбуждающего излучения, то должно наблюдаться как статическое рассеяние света (без изменения частоты возбуждающего излучения), так и динамическое (комбинационное) рассеяние света.

Рассмотрим одномерную модель гетерогенной среды, для которой каждый инородный резонатор массы m окружен другим резонатором – «оболочкой» с массой M , состоящим из вещества матрицы (основной среды). Уравнения движения для дыхательной моды кластера для такой модели с учетом взаимодействия лишь ближайших соседей представляются в виде:

$$\begin{aligned} m\ddot{u}(l) &= -\gamma_0 u(l) - m\dot{v}(l) \\ M\dot{v}(l) &= \gamma_0 u(l) - \gamma[2v(l) - v(l-1) - v(l+1)] \end{aligned} \quad (6.7)$$

Здесь m – масса инородного резонатора; M – масса резонатора - оболочки; $u(l)$ и $v(l)$ – соответствующие отклонения частиц от их положений равновесия; l – номер соответствующей частицы; $l=0,1,2,3$ и т.д. Решение системы (6.1) ищется в виде плоских монохроматических волн: $u(l) = u \exp(i(kla$

$-\omega t$), $v(l) = v \exp i(kla - \omega t)$; a - период сверхрешетки. В результате подстановки такого рода решений в (6.1) приходим к системе двух алгебраических уравнений с двумя неизвестными:

$$\begin{aligned} -\omega^2 u &= -\omega_0^2 u + \omega^2 v \\ -\omega^2 v &= \gamma_0 u - 4 \frac{\gamma}{m} \sin^2 \frac{ka}{2} v \end{aligned} \quad (6.8)$$

При этом введены следующие обозначения: $\omega_0^2 = \frac{\gamma_0}{m}$ и $\omega_p^2 = \frac{\gamma_0}{M}$. Используя приближение: $\sin(ka/2) \cong (ka/2)$, справедливое в области малых значений волновых векторов (длинноволновое приближение), приходим к следующему закону дисперсии, задаваемому в неявном виде:

$$\omega^2 = \frac{s^2 k^2}{\alpha(\omega)^2}, \quad (6.9)$$

где $\alpha(\omega) = \frac{(\omega_l^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega)}$, $s^2 = \frac{\gamma}{M} a^2$ и $\omega_l^2 = \omega_p^2 + \omega_0^2$.

От (5.3) приходим к биквадратному уравнению:

$$\omega^4 - \omega^2(\omega_l^2 + s^2 k^2) + \omega_0^2 s^2 k^2 = 0 \quad (6.10)$$

Решением этого уравнения являются две дисперсионные ветви (нижняя и верхняя), задаваемые соотношением:

$$\omega_{\pm}^2 = \frac{\omega_l^2 + s^2 k^2}{2} \left(1 \pm \sqrt{1 - \frac{4\omega_0^2 s^2 k^2}{(\omega_l^2 + s^2 k^2)^2}} \right) \quad (6.11)$$

Нижняя ветвь $\omega_-(k)$ при малых значениях k аппроксимируется выражением:

$$\omega_-(k) = \frac{sk}{\left(\frac{\omega_l}{\omega_0} \right)} \quad (6.12)$$

При возрастании волнового вектора k эта ветвь стремится к значению ω_0

Верхняя ветвь $\omega_+(k)$ при малых значениях k аппроксимируется выражением:

$$\omega_+(k) = \sqrt{\omega_l^2 + s^2 \left(1 - \frac{\omega_0^2}{\omega_l^2}\right)} \quad (6.13)$$

Соответственно при возрастании волнового вектора верхняя ветвь стремится к асимптоте:

$$\omega = sk \quad (6.14)$$

Таким образом, в гетерогенной среде возникают дополнительные (к фундаментальным колебаниям матрицы) ветви, обусловленные «дыхательными» скалярными модами сверхрешетки. В соответствии с правилами отбора для centrosymmetric фаз КР разрешено только для мод четного типа, т.е. , в частности, для полностью симметричной «дыхательной» моды. В соответствии с этим в centrosymmetric фазе может возникать центральный пик задолго до точки фазового перехода (см. рассмотренные выше экспериментальные данные для титаната стронция и германата свинца). В низкотемпературной неcentrosymmetric фазе мягкая мода, ответственная за нестабильность кристаллической решетки всегда имеет полностью симметричную составляющую. В этом случае возникает сильное взаимодействие между мягкой решеточной модой и «дыхательной» модой инородных резонаторов, когда их собственные частоты оказываются близкими. Частота «дыхательной» моды инородных резонаторов задается известным соотношением для частоты так называемого бозонного пика:.

$$\omega = \frac{s_0 \pi}{L} \quad (6.15)$$

Здесь s_0 - скорость звука в среде инородного резонатора, а L -его поперечный размер. Таким образом, присутствие инородных резонаторов в виде нано- или микрочастиц должно приводить к возникновению центрального пика как в centrosymmetric, так и в неcentrosymmetric фазах, что , в свою очередь, должно существенным образом влиять на процесс размягчения кристаллической решетки, т.е. сдвигать температуру фазового перехода. Искусственное введение в образец неоднородностей, например, путем образования нанопор или путем смешивания основного вещества с инородными частицами с последующим отжигом должно может быть средством изменения характеристик структурного фазового прехода, в

частности, должно привести к перенормировке температуры, при которой осуществляется переход.

Отметим, наконец, что возрастание статических неоднородностей в материальной среде приводит к эффекту возрастания интенсивности КР на всех частотах в связи с тем, что при этом резко увеличивается длина пути фотона в образце из-за процессов многократного рассеяния света. В этих условиях может одновременно наблюдаться как динамическая, так и статическая опалесценция. Многократное рассеяние света должно приводить к «задержке» импульса возбуждающего излучения в среде, если это излучение имеет вид коротких световых импульсов. Таким образом, изохронная методика анализа «задержанного» вторичного излучения в гетерогенной конденсированной среде, развитая в последнее время, может быть использована для получения новой информации об эффектах статической и динамической опалесценции.

Таким образом, в данной работе проведены экспериментальные исследования температурных зависимостей спектральной интенсивности рассеянного света вблизи точки фазового перехода в ряде кристаллов и проведено сопоставление эксперимента с теоретическим анализом простых моделей. Основные установленные закономерности состоят в следующем.

1. Показано, что при приближении к точкам структурных фазовых переходов в сегнетоэлектрических кристаллах обнаруживается резкое возрастание интенсивности квазиупругого рассеяния света, приобретающее характер опалесценции при низких частотах.

2. В результате выполненных исследований температурной зависимости квазиупругого рассеяния света в кристаллах кварца обнаружено наличие двух максимумов интенсивности, проявляющихся в окрестности точки фазового превращения. Сделан вывод о том, что, один из этих максимумов интенсивности имеет статический характер. Другой максимум обусловлен эффектом ДО и объясняется как следствие "размягчения" кристаллической решетки.

3. Показано, что аномалии спектральной интенсивности квазиупругого рассеяния света вблизи точек фазовых переходов могут наблюдаться не только при 90-градусной геометрии рассеяния, но и для 180-градусной геометрии, т.е. в отраженном свете. Это открывает возможность для наблюдения эффекта ДО в неоднородных кристаллах и кристаллических пленках.

4. Установлено, что в случае фазового перехода второго рода положение максимума спектральной интенсивности на шкале температур зависит от частоты Ω по линейному закону. Показано, что в случае кристаллов, претерпевающих фазовый переход первого рода, положение максимума спектральной интенсивности изочастотной зависимости остается неизменным с увеличением Ω (при низких частотах Ω). Такая закономерность согласуется с развитой теорией изочастотных зависимостей для фазовых переходов первого и второго рода.

5. Установлены особенности изочастотных зависимостей, обусловленные взаимодействием мягкой моды с другими модами кристаллической решетки и центральным пиком. Показано, что учет этого взаимодействия при анализе изочастотных кривых дает удовлетворительное согласие экспериментальных результатов с теорией.

6. Предсказано, что при определенных значениях частоты Ω ($\Omega \leq 0,01 \text{ см}^{-1}$) сигнал ДО должен выходить на насыщение, то есть должен мало изменяться при дальнейшем уменьшении частоты. При этом интенсивность рассеяния в области насыщения должна не менее чем на три-четыре порядка превышать соответствующие значения спектральной интенсивности вдали от точки перехода.

7. Предложено объяснение причины возникновения центрального пика в реальных кристаллических структурах как следствия существования резонаторных сверхрешеток, обусловленных присутствием примесей, дефектов и инородных фаз в исследуемом образце. На основе предложенной модели формулируется условие изменения температуры фазового перехода в гетерогенной или фрактальной среде за счет изменения динамических характеристик резонаторных сверхрешеток.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гинзбург В.Л., Леванюк А.П., Собянин А.А. Рассеяние света вблизи точек фазовых переходов в твердом теле // Успехи физ. наук 1980. Т.180. №4. С.615-673.
2. Ginzburg V.L., Levanyuk A.P., Sobyenin A.A. Light scattering near phase transition points in solids // Phys. Reports. 1980. V.57. P.151240.

3. Ландау Л.Д. Рассеяние рентгеновских лучей кристаллами вблизи точки Кюри // Журнал эксп. и теор. физики. 1937. Т.7. № 11. С.1232-1241.
4. Гинзбург В.Л. О рассеянии света вблизи точек фазового перехода второго рода // Докл. АН СССР. 1955. Т.105. № 2. С.240-243.
5. Ginzburg V.L., Levanyuk A.P. Light scattering near second order phase transition and Curie points // J. Phys. Chem. Soc. 1958. V.6, № 1. P.51-58.
6. Кривоглаз М.А., Рыбак С.А. К теории рассеяния света вблизи точек фазового перехода второго рода // Журнал эксп. и теор. физики. 1957. Т.33. № 1. С.139-150.
7. Леванюк А.П. К теории рассеяния света вблизи точек фазового перехода второго рода // Журнал эксп. и теор. физики. 1959. Т. 36. № 4. С.810-818.
8. Яковлев И.А., Михеева Л.М., Величкина Т.С. Явление опалесценции при фазовом превращении в кварце // Докл. АН СССР. 1956. Т.107. № 4. С.675-682.
9. Яковлев И.А., Михеева Л.М., Величкина Т. С. Молекулярное рассеяние света и $\alpha \rightarrow \beta$ превращение кварца // Кристаллография. 1956. Т.1. № 1. С.123-131.

10. Shapiro S.M., O'Shea D.G., Cummins H.Z. Raman scattering study of the alfa-beta phase transition in quartz // Phys. Rev. Let. 1967. V.19. P.361-365.
11. Shapiro S.M., Cummins H.Z. Critical opalescence in quartz // Phys. Rev. Let. V.21. P.1578-1582.
12. Fritz I.J., Cummins H.Z. Rayleigh scattering studies of NH₄Cl at high pressures // Phys. Rev. Let. 1972. V.28. P.96-100.
13. Гинзбург В.Л. О поляризации и пьезоэффекте титаната бария вблизи точки сегнетоэлектрического перехода // Журнал эксп. и теор. физики. 1949. Т. 19. № 1. С.36-41.
14. Cochran W. Crystal stability and the theory of ferroelectricity // Adv. Phys. 1960. V.9. P.387-423.
15. Cochran W., Cowley R.A. // J. Phys. Chem. Sol., V.23, 447, 1962.
16. Горелик В.С., Иванова С.В. Особенности изочастотного комбинационного рассеяния света вблизи точки фазового перехода в кристаллах // Крат. сообщ. по физике ФИАН. 1981. № 11. С.18-24.
17. Горелик В.С., Умаров В.С., Умаров М. О связи диэлектрических аномалий с изочастотными зависимостями неупругого рассеяния света в кристаллах // Физ. тв. тела. 1983. Т.25. С.495-500.
18. Горелик В.С., Умаров В.С., Умаров М. О связи диэлектрических аномалий с изочастотными зависимостями неупругого рассеяния света в кристаллах танталата лития. Москва, 1982 (Препринт/ Физический ин-т АН СССР: 65).
19. Горелик В.С., Умаров В.С., Умаров М. Особенности неупругого рассеяния света вблизи точки фазового перехода в кристаллах кварца. Москва, 1982 (Препринт/ Физический ин-т АН СССР: 32).
20. Горелик В.С., Умаров В.С., Умаров М. Изочастотные температурные зависимости интенсивности неупругого рассеяния света их связь с диэлектрическими аномалиями в кристаллах ниобата лития. Москва, 1982 (Препринт/ Физический ин-т АН СССР: 66).
21. Горелик В.С., Умаров В.С., Умаров М. Изочастотные зависимости неупругого рассеяния света и их связь с диэлектрическими свойствами в кристаллах Ва₂NaNb₅O₁₅. Москва, 1982 (Препринт/ Физический ин-т АН СССР: 67).
22. Горелик В.С., Злобина Л.М., Иванова С.В. и др. Изочастотные температурные зависимости комбинационного рассеяния вблизи точки фазового перехода в кристалле германата свинца // Крат. сообщ. по физике ФИАН. 1983. № 3. С.40-45.
23. Дудак И.А., Гиноман В.Б., Горелик В.С. и др. Комбинационное рассеяние света на мягких модах и изочастотные аномалии в титанате стронция. Москва, 1987 (Препринт/ Физический ин-т АН СССР: 66).
24. Горелик В.С. // О возрастании спектральной интенсивности комбинационного рассеяния света вблизи точки фазового перехода в кристаллах: Совещание по спектроскопии КР: Тез. докл. Шушенское, Красноярск, 1983. С.317-318.
25. Горелик В.С. Особенности изочастотных зависимостей квазиупругого рассеяния света вблизи точки фазового перехода в кристаллах. Москва, 1984 (Препринт/ Физический ин-т АН СССР: 5).
26. Горелик В.С. Об аномалиях температурной зависимости спектральной интенсивности неупругого рассеяния света вблизи точки сегнетоэлектрического фазового перехода // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1985. Т.49. С.282-286.
27. Gorelik V.S., Tochilin S.D., Sushchinsky M.M. The phenomenon of nonelastic opalescence near the phase transition point in crystals // J. Mol. Struct. 1986. V.I 43. P.83-86.
28. Gorelik V.S., Tochilin S.D., Sushchinsky M.M. // The phenomenon of nonelastic opalescence near the phase transition point in crystals : XVII

European Congress on Molecular Spectroscopy (Madrid, Spain. 1985. September 8-13). Abstracts. P.212.

29. Об аномалиях спектральной интенсивности неупругого рассеяния света вблизи точки фазового перехода в кристаллах/ Горелик В.С.//Труды ин-га/ ФИАН. - 1987. Т.180. -С. 180-203.
30. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М., «Высшая школа», 1976.
31. Паташинский А.З., Покровский В.Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. М., 1982.
32. Гинзбург В.Л., Собянин А.А. Сверхтекучесть гелия II вблизи λ -точки// Успехи физ. наук. 1976. Т.120. № 2. С.153-216.
33. Леванюк А.П. О рассеянии света вблизи точек фазовых переходов //Журн.эксп. и теор. физики. 1976. Т.70. С.1253-1268.
34. Stanley H. Introduction to Phase Transition and Critical Phenomena. Clarendon Press, Oxford, 1971.
35. Леванюк А.П. К феноменологической теории аномалий термодинамических величин вблизи точек фазовых переходов второго рода в сегнетоэлектриках//Изв.АН СССР. Сер.физ.1965. Т.28. С.879-881.
36. Вакс В.Г., Ларкин А.И., Пикин С.А. О методе самосогласованного поля при описании фазовых переходов // Журнал эксп. и теор. физики. 1966. Т.51. С.361-375.
37. Леванюк А.П., Собянин А.А. О фазовых переходах второго рода без расходимостей во вторых производных термодинамического потенциала// Письма в ЖЭТФ. 1970. Т.11. С.540-543.
38. Фабелинский И.Л. Молекулярное рассеяние света. М., «Наука»,1965.
- 39. Steigmeier E.P. Light scattering near structural phase transitions // Ferroelectrics. 1974. V.7. P.65-70.**
- 40. Furman E., Brafman O., Makovsky J. Phonons and Ferroelectric Phase Transitions in SbSBr and SbSI and Their Solid Solutions // Phys. Rev. B. 1973.V.8, № 5. P.2341-2348.**
41. Барта Ч., Каплянский А.А., Кулаков В.В., Малкин Б.З., Марков Ю.Ф. Спектры комбинационного рассеяния и структурный фазовый переход в несобственных ферроэластиках Hg_2Cl_2 и Hg_2Br_2 // Журнал эксп. и теор.физики. 1976. Т.70. С.1429-1444.
- 42. Johnston W.D. Jr. and Kaminov J.P. Temperature dependence of Raman and Rayleigh scattering in LiNbO_3 and LiTaO_3 // Phys. Rev. 1968. V.168. P.1045-1054.**
43. Горелик В.С., Иванова С.В., Кучерук И.В., Струков Б.А., Халезов А.А. Температурная зависимость спектров комбинационного рассеяния света в LiNbO_3 // Физика тв.тела.1976. Т. 18.С.2297-2300.
44. Иванова С.В., Горелик В.С., Струков Б.А. О связи спектров комбинационного рассеяния с диэлектрическими свойствами кристаллов ниобата и танталата лития. Москва, 1978 (Препринт/ Физический ин-т АН СССР: 124).
45. Абдуллоев Н.С., Горелик В.С., Умаров Б.С. Эффективная мягкая мода в колебательных спектрах ниобата и танталата лития. Москва, 1982 (Препринт/ Физический ин-т АН СССР: 16).
46. Lines M.E., A.M. Glass. Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials. Clarendon Press. Oxford, 1977,736.
- 47. Cox D.E., Shapiro S.M., Cowley R.A., Eibschutz M., Guggenheim H.J. Magnetic and structural phase transitions in BaMnF_4 // Phys. Rev. B. 1979. V.19, № 11. P.5754-5772.**
- 48. Almairac R., Rousseau M., Gesland J.Y., Nouet J., Hennion B. The 193 K phase transition in RbGaF_4 : II. Critical neutron scattering// J. Phys., Paris. 1977. T.38. P.1429-1434.**
- 49. Kjems J.K., Shirane G., Muller K.A., Schell H.J. Soft-phonon response function : Inelastic neutron scattering from LaAlO_3 // Phys. Rev. B. 1973. V.8, № 3. P.1119-1123.**
- 50. Shapiro S.M., Axe J.D., Shirane G., Riste T. Critical neutron scattering in SrTiO_3 and KMnF_3 // Phys. Rev. B. 1972. V.6, №11. P.4332-4341.**
- 51. Mermelstein M.D., Cummins H.Z. Dynamic central peak in ferroelectric KH_2PO_4 // Phys. Rev. B. 1977. V.16, №5. P.2177-2183.**
- 52. Hisano K., Ryan J.F. Raman scattering from the ferroelectric mode in $5\text{PbO} \cdot 3\text{GeO}_2$ // Sol. State Communs.1972. V.11. P.119-121.**

53. Горелик В.С., Точилин С.Д. Изочастотные зависимости неупругого рассеяния света с учетом частотной дисперсии параметров мягкой моды. Москва, 1984 (Препринт/ Физический ин-т АН СССР: 153).
54. Горелик В.С., Точилин С.Д. Особенности неупругого рассеяния света вблизи точки фазового перехода в кристаллах кварца и танталата лития. Москва, 1985 (Препринт/ Физический ин-т АН СССР: 121).
55. Исследование динамики сложных кристаллических решеток методом лазерной спектроскопии комбинационного рассеяния света / Горелик В.С. //Труды ин-та/ ФИАН. - 1975. Т.84. -С. 165-197.
56. Малышев В.И. Введение в экспериментальную спектроскопию. М., 1978.
57. Маврин Б.Н., Бобров А.В., Стерин Х.Е. Об уровне рассеянного света в лазерном спектрометре для комбинационного рассеяния света ДФС-24// Журнал прикладной спектроскопии.1976.Т.ХХУ. С. 151-153.
58. Кузьминов Ю.С. Сегнетоэлектрические кристаллы для управления лазерным излучением. М., 1982.
- 59. Kaminov J.P., Johnston W.D., Jr. Qualitative determination of sources of the electrooptic effect in LiNbO_3 and LiTaO_3 // Phys. Rev. 1967. V.160. P.519-524.**
- 60. Glass A.M. Dielectric, Thermal and Pyroelectric properties of Ferroelectric LiTaO_3 // Phys. Rev. 1968. V.172, IS 2. P.564-571.**
61. Горелик В.С., Иванова С.В. Особенности спектральной интенсивности рассеянного света вблизи точки фазового перехода в сегнетоэлектрических кристаллах. Москва, 1984 (Препринт/ Физический ин-т АН СССР: 3).
- 62. Penna A. P., Porto S.P.S., Chaves A.S. // High temperature light scattering in Lithium Tantalate: Proc. Third Intern.Conf.on Light Scattering (Brazil. 1975. July 25-30). Brazil : Campinas, 1975. P.890-894.**
- 63. Penna A.P., Chaves A.S., Andrade P., Porto S.P.S. Light scattering by lithium tantalate at room temperature // Phys. Rev. B. 1976. V.13. P.4907-4917.**
64. Горелик В.С., Точилин С.Д. Неупругая низкочастотная опалесценция в монодоменизированных электрическим полем кристаллах танталата лития // Крат.сообщ.по физике ФИАН. 1986. № 6. С.18-20.
65. Точилин С.Д.// Особенности неупругого рассеяния света в монодоменизированных электрическим полем кристаллах танталата лития и ниобата бария-натрия: XI Всесоюзная конференция по физике сегнетоэлектриков: Тез.докл. Киев, 1986. Т.I. С.243.
66. Горелик В.С., Точилин С.Д. Аномалии спектральной интенсивности рассеянного света вблизи точки сегнетоэлектрического фазового перехода в монодоменных кристаллах танталата лития. Москва. 1985 (Препринт/ Физический ин-т АН СССР: 292).
67. *Горелик В.С., Григорьев А.П., Суцинский М.М. Дифференциальная опалесценция квазиупругого рассеяния света вблизи точки фазового перехода в кристаллах // Краткие сообщ. по физике ФИАН.1984. № 7. С.11-14.*
- 68. Горелик В.С., Точилин С.Д. Дифференциальные изочастотные зависимости квазиупругого рассеяния света вблизи точки фазового перехода в кристаллах. Москва, 1985 (Препринт/ Физический ин-т АН СССР: 43).**
69. Jamieson P.B., Abrahams S.C., Bernstein J.L. Ferroelectric tungsten Bronze-type crystal structures // Journ. Chem. Phys. 1969. V.50. P.4352-4362.
- 70. Исследование связанных и континуальных колебательных состояний диэлектрических кристаллов методом комбинационного рассеяния света/Горелик В.С./ /Труды Института/ Физ.Ин-т АН СССР.-1982. Т.132. С.16-140.**
71. Amada T., Jwasaki H., Nitzeki N. Elastic anomaly of $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ // Jap. J. Appl. Phys. 1974. V.41. P.4141-4147.
72. Singh S., Draeger D.A., Geusic J.E. Optical and ferroelectric properties of Barium sodium Niobate // Phys. Rev. B. 1970. V.2, №7. P.2709-2724.
73. Burns Gerald, Axe J.S., O'Kane D.G. Raman measurement of $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ and Related ferroelectrics // Solid State Communs. 1969. V.7. P.933-936.
74. Bobb L.C., Lefkowitz J., Muldower L. Raman spectra of $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ // Ferroelectrics. 1971. V.2. P.217-223.

75. Горелик В.С., Рустамов Х.Ш., Кузьминов Ю.С. "Мягкие" колебания в спектре комбинационного рассеяния света кристалла $Ba_2NaNb_5O_{15}$ // Крат. сообщ. по физике ФИАН. 1977. № 2. С.47-51.
76. Sapriel J., Boudou A. Optical mode softenings in $Ba_2NaNb_5O_{15}$ and related solid solutions // Ferroelectrics. 1978. V.21. P.323-324.
77. Горелик В.С., Рустамов Х.Ш. Исследование спектров комбинационного рассеяния нелинейных сегнетоэлектрических кристаллов с октаэдрическими группами NbO_6 . Москва, 1978 (Препринт/ Физический ин-т АН СССР: 21).
78. Горелик В.С., Иванова С.В., Наумова И.И. Об аномалиях интенсивности рэлеевского и квазиупругого рассеяния света вблизи точек фазовых переходов в кристалле ниобата бария-натрия// Краткие сообщ. по физике ФИАН. 1983. № 10. С.8-13.
79. Горелик В.С., Точилин С.Д. О неупругой опалесценции вблизи точки фазового перехода в кристаллах кварца// Кристаллография. 1987. Т.32. Вып.4. С.957-961.
- 80. Scott J.F., Porto S.P.S. Longitudinal and transverse Optical Lattice vibrations in Quartz // Phys. Rev. 1967. V.161, №3. P.903-910.**
81. Сушинский М.М. Спектры комбинационного рассеяния молекул и кристаллов. М., 1969.
- 82. Landsberg G.S., Mandelstam L.I. Lichtzersteuerung in Kristallen bei hoher Temperaturen // Zs. Phys. 1929. Bd.58. P.250-256.**
83. Лазарев А.Н., Миргородский А.П., Игнатьев И.С. Колебательные спектры сложных силикатов. М., 1975.
- 84. Stephen M., Shapiro S.M., Cummins H.Z. Temperature dependence of the light scattering by crystalline quartz // Bull. Amer. Phys. Soc. 1967. V.12. P.588-594.**
- 85. Scott J.F. Evidence of coupling between one and two-phonon excitations in quartz // Phys. Rev. Lett. 1968. V.21. P.907-910.**
86. Горелик В.С., Иванова С.В., Осипова Л.П. Температурные зависимости спектров комбинационного рассеяния на полносимметричных колебаниях в кристаллах кварца. Москва, 1982 (Препринт/ Физический ин-т АН СССР: 58).
87. Aslanyan T.A., Levanyuk A.P., On the possibility of the unco-measured phase near $\alpha \leftrightarrow \beta$ transition point in quartz // Solid State Communs. 1979. V.31. P.547-551.
88. Dolino G., Bachheimer J.P., Berge B., Zeyen C.M.E. Incommensurate phase of quartz : I. Elastic neutron scattering // J. Phys. 1984. V.45. P.361-371.
- 89. A. Anderson. The Raman effect. Volume 2. Applications. Canada. Marcel Dekker Inc. New York, 1973, 586.**
90. Merz W.J, The Electric and Optical Behavior of $BaTiO_3$, Single-Domain Crystals // Phys. Rev. 1949. V.76, №8. P.1221-1225.
91. DiDomenico M.M., Jr., Porto S.P.S., Wemple S.H. Evidence from Raman scattering for an overdamped soft optic mode in $BaTiO_3$ // Phys. Rev. Lett. 1967. V.19, №15. P.855-857.
92. Pinczuk A., Taylor W., Bumstein E. The Raman spectrum of $BaTiO_3$ // Solid State Communs. 1967. V.5. P.429-433.
93. Fukuda T., Hirano H., Uematsu Y. Dielectric constant of orthorhombic $KNbO_3$, single-domain crystal // Japan J. Appl. Phys. 1974. V.13, №6. P.1021-1022.
94. Bozinis D.G., Scalabrin A, // Temperature dependent Raman scattering and dielectric properties of orthorhombic of $KNbO_3$: Proc. of the Third International Conference on Light Scattering in Solids. Flammarion, Paris, 1971. P.856-860.
95. Winter F.X., Wiesendanger E., Glaus R. Polaritons and phonon assignment in orthorhombic $KNbO_3$ investigated by light scattering// physica status solidi (b). 1974. V.64, №1. P.95-102.
- 96. Горелик В.С., Точилин С.Д.// Аномалии интенсивности низкочастотного комбинационного рассеяния вблизи точки фазового перехода в гетерогенных системах: Тезисы докладов III Всесоюзной конференции по спектроскопии комбинационного рассеяния света. Красноярск, Изд. Института Физики им. С.А. Киренского АН СССР. 1986. С. 340-341.**
- 97. Горелик В.С., Точилин С.Д. Низкочастотная неупругая опалесценция в по-ликристаллах ниобата калия // Крат. сообщ. по физике ФИАН, №77. С.15-18.**

98. Горелик В.С., Точилин С.Д. Неупругая низкочастотная опалесценция в кристаллических порошках титаната бария// Физика тв. тела. 1987. Т. 29. Вып. 1. С. 238-241.
99. Блистанов А.А., Бондаренко В.С., Чкалов В.В. и др. Справочник // Акустические кристаллы: под ред. М.П.Шаскольской. М., 1982.