

Пятышев Александр Юрьевич

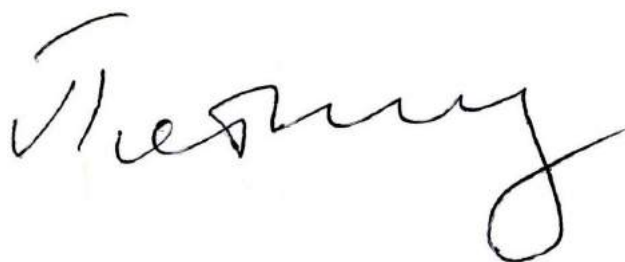
**Комбинационная опалесценция в сегнетоэлектрических и
гиротропных кристаллах**

Специальность 01.04.07 — Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени

кандидата физико–математических наук



Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)»

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
профессор
Горелик Владимир Семенович

Официальные оппоненты: **Авакянц Лев Павлович**
доктор физико-математических наук,
профессор, ФГБОУ ВО «Московский
государственный университет имени
М.В. Ломоносова», профессор кафедры общей
физики Отделения экспериментальной и
теоретической физики Физического
факультета

Мелик-Шахназаров Владимир Алексеевич
доктор физико-математических наук, старший
научный сотрудник, Лаборатория
Космического материаловедения ИК РАН –
филиал ФГУ «Федеральный научно-
исследовательский центр «Кристаллография
и фотоника» Российской академии наук,
ведущий научный сотрудник лаборатории
роста кристаллов

Ведущая организация: ФГБУН Научный центр волоконной оптики
Российской академии наук

Защита диссертации состоится 26 июня 2019 г. в 14 часов 30 минут на заседании диссертационного совета Д 212.141.17, созданного на базе ФГБОУ ВО «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)», по адресу: 248000, г. Калуга, ул. Баженова, д. 2, МГТУ им. Н.Э. Баумана, Калужский филиал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке МГТУ им. Н.Э. Баумана и на сайтах <http://www.bmstu.ru>, <http://www.bmstu-kaluga.ru>

Автореферат разослан « ____ » _____ 2019 г.

Учёный секретарь диссертационного совета,
кандидат технических наук,
доцент

Лоскутов Сергей Александрович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Внешние воздействия, в том числе и от лазерного излучения, на объекты физики конденсированного состояния приводят к проявлению целого ряда важных эффектов. При определённых условиях в сегнетоэлектрических и гиротропных кристаллах могут происходить структурные фазовые переходы, при которых наблюдаются аномалии их физических свойств. Одним из явлений, наблюдавшихся в сегнетоэлектрических и гиротропных кристаллах в области структурных переходов является эффект опалесценции - резкого возрастания интенсивности рассеянного излучения.

Ранее опалесценция наблюдалась вблизи точки фазового перехода жидкость-пар (Смолуховский, Цернике и др.). Впервые в кристаллах опалесценция наблюдалась при исследовании фазового перехода в кварце при температуре 846 К (Яковлев, Михеева, Величкина).

До настоящего времени остаётся дискуссионным вопрос о микроскопических механизмах явления опалесценции в кристаллах. Одним из объяснений этого эффекта является присутствие большого числа статических дефектов (доменов) в точке фазового перехода. Другое объяснение основано на динамическом механизме, связанном с гигантским возрастанием амплитуды колебаний одной из решёточных мод, называемой мягкой модой, ответственной за неустойчивость кристаллической решётки. При этом ожидается резкое возрастание интенсивности комбинационного рассеяния (КР) света на мягкой моде, т. е. эффект решёточной комбинационной опалесценции.

Резкое возрастание интенсивности КР на колебаниях кристаллической решётки ожидается также в резонансных условиях, когда частота возбуждающего излучения приближается к частоте электронного поглощения в кристаллах.

Наконец, эффект комбинационной опалесценции следует ожидать при очень большой интенсивности возбуждающего излучения. При этом наблюдается вынужденное комбинационное рассеяние (ВКР), при котором в спектре КР присутствует большое число стоксовых и антистоксовых спутников, интенсивность которых сравнима с интенсивностью возбуждающего излучения.

Целью работы является установление характеристик решёточной (мягкомодовой) опалесценции, многофононной резонансной и вынужденной комбинационной опалесценции в сегнетоэлектрических и гиротропных кристаллах.

В качестве конкретных целей данной работы были сформулированы следующие **задачи**.

1. Исследование решёточной комбинационной опалесценции, которая наблюдается вблизи точки фазового перехода в кристаллах, когда $m \approx (kT/\hbar\omega) \gg 1$. Нахождение критических индексов при фазовых переходах в сегнетоэлектрических и гиротропных кристаллах.

2. Исследование многофононного рассеяния света при резонансной комбинационной опалесценции, которая наблюдается, когда частота возбуждающего излучения находится вблизи спектральной области собственного поглощения кристалла.

3. Исследование многофононной вынужденной комбинационной опалесценции в нелинейно-оптических кристаллах, наблюдаемой при использовании мощных лазеров, когда $n' \gg 1$ и $n' = f(n_0)$.

Научная новизна работы заключается в следующем.

1. Установлены микроскопические механизмы возрастания спектральной интенсивности вблизи точки фазового перехода на основе изочастотных зависимостей и модели двух связанных осцилляторов и вычислены значения критических индексов.

2. Обнаружено многофононное экситонное комбинационное рассеяние света при резонансном возбуждении кристаллов нитрита натрия и ниобата лития, легированного медью.

3. Установлены условия наблюдения и вид спектра многофононной вынужденной комбинационной опалесценции в кристаллах нитрата бария при ВКР, возбуждаемом пикосекундным лазерным излучением с длинами волн 532 и 1064 нм.

Практическая значимость работы определяется следующим.

1. Развита методика обнаружения фазовых переходов на основе анализа изочастотных температурных зависимостей.

2. Установлены условия эффективного нелинейно-оптического преобразования излучения при комбинационной опалесценции в окрестности фазового перехода.

3. Установлены условия лазерной генерации «гребёнки» частот в широкой области спектра (от ИК до УФ) при возбуждении многофононной вынужденной комбинационной опалесценции в кристаллах нитрата бария.

Основные положения, выносимые на защиту.

1. Значения критических индексов для фазовых переходов в кристаллах кварца составляют $\gamma=1$ и $\beta=0,60 \pm 0,01$, в кристаллах ниобата лития $\gamma=1$ и $\beta=0,50 \pm 0,01$ и в кристаллах германата свинца $\gamma=1$ и $\beta=0,64 \pm 0,01$, что соответствует близости фазовых переходов в этих кристаллах ко второму роду.

2. Возникновение центрального пика в узкой окрестности вблизи точки фазового перехода в сегнетоэлектрических и гиротропных кристаллах является следствием резонансного взаимодействия фундаментальной мягкой моды с низкочастотным осциллятором.

3. Использование источников возбуждения с длиной волны, близкой к области собственного или примесного поглощения в кристаллах нитрита натрия или ниобата лития, легированного медью, приводит к возбуждению многофононного экситонного комбинационного рассеяния в виде резких эквидистантных по частоте максимумов, относящихся к симметрии типа A_1 , т. е. к резонансной многофононной экситонной комбинационной опалесценции.

4. Вынужденная многофононная комбинационная опалесценция наблюдается в кристаллах, у которых присутствует высокочастотное полносимметричное решёточное колебание, при использовании в качестве источников возбуждающего излучения ультракоротких лазерных импульсов видимого или инфракрасного диапазонов.

Достоверность полученных результатов обеспечена надёжностью применявшихся экспериментальных и теоретических методов, совпадением результатов аналитических расчетов с экспериментальными наблюдениями физических величин, полученных различными международными коллективами независимо, и подтверждается результатами апробации работы.

Апробация работы. Результаты диссертации докладывались на следующих конференциях: 4th Russia-Japan-USA Symposium on Fundamental and Applied Problems of Terahertz (THz) Devices and Technologies (Черноголовка, 2015); XXIII Международная конференция «Релаксационные явления в твердых телах RPS-23» (Воронеж, 2015); XXV Съезд по спектроскопии (Троицк, 2016); XXI Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков (Казань, 2017); X Всероссийская конференция «Необратимые процессы в природе и технике» (Москва, 2019).

Результаты работы поддержаны РФФИ (грант 18-32-00259 мол_а).

Публикации. Всего по теме диссертации опубликовано 11 статей в журналах, включённых в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание учёной степени кандидата наук, на соискание учёной степени доктора наук. В опубликованных работах достаточно широко представлены материалы диссертации. Список статей приводится в конце автореферата.

Личный вклад автора. Автор работы принимал непосредственное участие на всех этапах исследования: в обсуждении постановки задач, при поиске и разработке оптимальных методов решения, в анализе и интерпретации результатов, написании статей, представлении результатов работы на всероссийских и международных конференциях. Постановка задач и анализ результатов решения произведены совместно с научным руководителем. Основные результаты диссертационного исследования получены автором самостоятельно.

Структура диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. Общий объём составляет 141 страницу, включая 47 рисунков, 25 таблиц и список литературы из 213 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность исследований, проводимых в рамках данной диссертационной работы, формулируется цель, ставятся задачи работы, сформулирована научная новизна и практическая значимость представляемой работы, приведены положения, выносимые на защиту.

В первой главе проводится обзор литературы по теме диссертации.

Во второй главе приводится описание экспериментальных установок, используемых для регистрации спектров комбинационной опалесценции.

Принципиальная схема экспериментальной установки для возбуждения и регистрации спектров решёточной комбинационной опалесценции представлена на Рисунке 1. Возбуждающее излучение от непрерывного аргонового лазера (1) с длиной волны излучения $\lambda_0=514,5$ нм фокусируется собирающей линзой (3) в кювету с исследуемым веществом (4). В кювете имеются специальные окна, прозрачные для возбуждающего и рассеянного излучения. Рассеянный свет с помощью линз (3) фокусируется на входную щель двойного монохроматора (8).

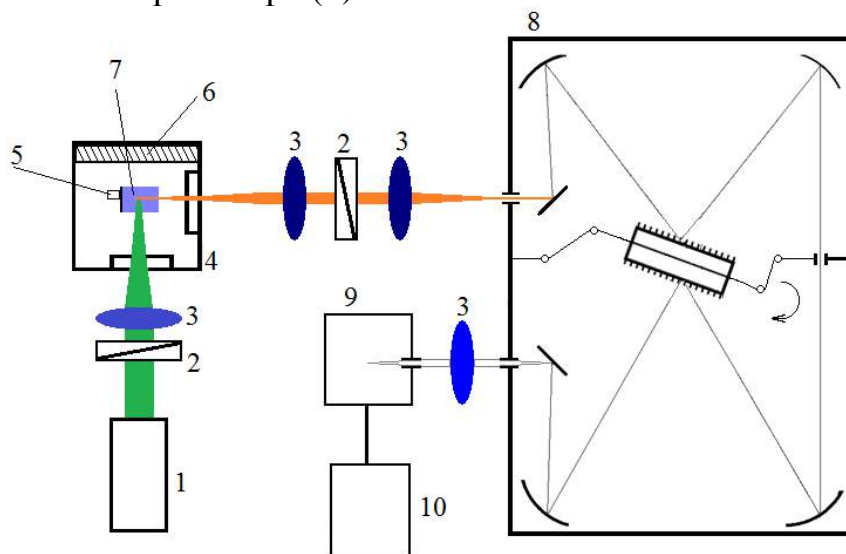


Рисунок 1. Схема экспериментальной установки для регистрации спектров решёточной комбинационной опалесценции: 1- непрерывный аргоновый лазер, 2-поляризатор, 3-собирающая линза, 4-печь, 5-датчик температуры, 6-нагреватель, 7-монокристалл, 8-двойной монохроматор, 9-система оцифровки, 10-компьютер

Ранее был предложен метод, реализующий запись изочастотных температурных зависимостей $I(\Omega, T)$ ($\Omega = \omega_0 - \omega' = \text{const}$). В этом случае спектральное положение щели спектрометра фиксируется при $\omega' = \omega_0 - \Omega$ вблизи возбуждающей линии с частотой ω_0 . Путём медленного изменения температуры образца вблизи точки фазового перехода при фиксированных значениях частоты Ω , можно записать изочастотные температурные зависимости $I(\Omega, T)$. В экспериментах спектральная ширина щели спектрометра составляла 1 см^{-1} и точность температуры была порядка 1 К . Частоты Ω находились в диапазоне от 3 до 100 см^{-1} . В результате записываются изочастотные температурные зависимости $I(\Omega, T)$ интенсивности КР в кристаллах при геометрии рассеяния $x(zz)y$ при различных фиксированных значениях частотного сдвига $\Omega = \omega_0 - \omega'$. Другой способ получения изочастотных температурных зависимостей состоит в регистрации большого количества изотемпературных спектров вблизи точки фазового перехода в малом диапазоне частот вблизи возбуждающей линии при одинаковых условиях

возбуждения. Таким образом, появляется возможность построить изочастотные температурные зависимости на основе цифровых данных соответствующих спектров КР при фиксированных частотах Ω . Однако, в этом случае существуют проблемы, связанные с необходимостью сохранения постоянных условий эксперимента при записи большого количества спектров КР: мощность возбуждающего излучения, температура образца и т. д. При этом для записи изотемпературных спектров сложно зафиксировать температуру точно соответствующую фазовому переходу из-за явления опалесценции. Для изочастотного метода температура фазового перехода легко достигается вследствие непрерывного изменения температуры. Поэтому использовался первый способ для получения изочастотных температурных зависимостей.

В третьей главе приведены результаты исследований решёточной комбинационной опалесценции.

Рисунок 2 демонстрирует приведённую спектральную интенсивность КР $i(\Omega, x)$ кристалла кварца как функцию температуры для фиксированных частот $\Omega = \omega_0 - \omega'$ в диапазоне от 40 до 100 см^{-1} . На этом рисунке цветная стрелка соответствует сигналу КР, а красная стрелка - центральному пику, проявляющемуся в самой точке $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения. Цифры у кривых на Рисунке 2 соответствуют фиксированным частотам Ω спектрометра в см^{-1} . Пунктирной линией отмечен уровень фона.

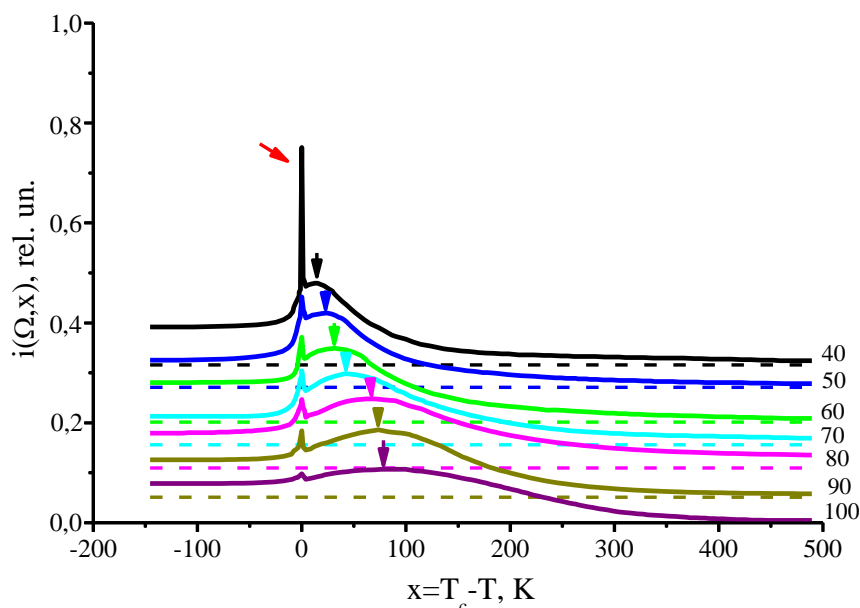


Рисунок 2. Изочастотные температурные зависимости приведённой спектральной интенсивности КР $i(\Omega, x)$ вблизи точки $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения в кристаллах кварца; резкий пик слева соответствует квазистатической опалесценции; максимум справа обусловлен «размягчением» кристаллической решётки

Из Рисунка 2 видно, что при уменьшении фиксированной частоты Ω КР-спектрометра положение максимума спектральной интенсивности изочастотной зависимости на шкале температур стремится к температуре перехода, а его интенсивность монотонно возрастает, т. е. наблюдается

комбинационная опалесценция. При этом обнаруживаются два максимума интенсивности: первый максимум (отмечен красной стрелкой) обусловлен проявлением центрального пика; второй (отмечен цветной стрелкой) – проявлением мягкой решёточной моды.

На Рисунке 3 представлена спектральная интенсивность КР $I(\Omega, T)$ кристаллов нитрита натрия как функция температуры для фиксированных частот $\Omega = \omega_0 - \omega'$ в диапазоне от 10 до 30 см^{-1} . Цифры у кривых на Рисунке 3 соответствуют фиксированным частотам Ω спектрометра в см^{-1} .

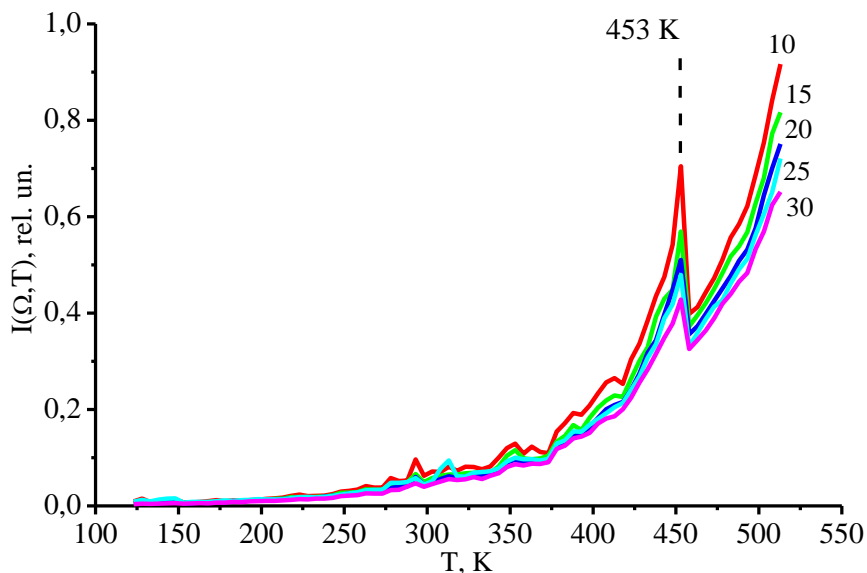


Рисунок 3. Изочастотные температурные зависимости спектральной интенсивности КР $I(\Omega, T)$ в кристаллах нитрита натрия

Из Рисунка 3 видно, что для всех фиксированных частот (10, 15, 20, 25 и 30 см^{-1}) наблюдается пик интенсивности при $T = 453 \text{ K}$. Известно, что в нитрите натрия существует синусоидальная (несоизмерная) фаза, расположенная в узком диапазоне температур (436,8–438 К) между сегнетоэлектрической и антисегнетоэлектрической фазами. Кроме того, в результате измерений температурной зависимости удельной теплоёмкости была обнаружена аномалия, соответствующая фазовому переходу типа «антисегнетоэлектрик-параэлектрик» при $T = 453 \text{ K}$. Таким образом, наблюдаемая аномалия в изочастотных температурных зависимостях спектров КР подтверждает присутствие в нитрите натрия фазового перехода типа «антисегнетоэлектрик-параэлектрик» при температуре 453 К.

Рисунок 4 иллюстрирует приведённую спектральную интенсивность КР $i(\Omega, x)$ кристалла ниобата лития как функцию температуры для фиксированных частот $\Omega = \omega_0 - \omega'$ в диапазоне от 15 до 100 см^{-1} . Цифры у кривых на Рисунке 4 соответствуют фиксированным частотам Ω спектрометра в см^{-1} . Пунктирной линией отмечен уровень фона. Из Рисунка 4 видно, что при уменьшении фиксированной частоты Ω КР-спектрометра положение максимума спектральной интенсивности изочастотной зависимости на шкале температур

стремится к температуре перехода, а его интенсивность монотонно возрастает, т. е. наблюдается комбинационная опалесценция.

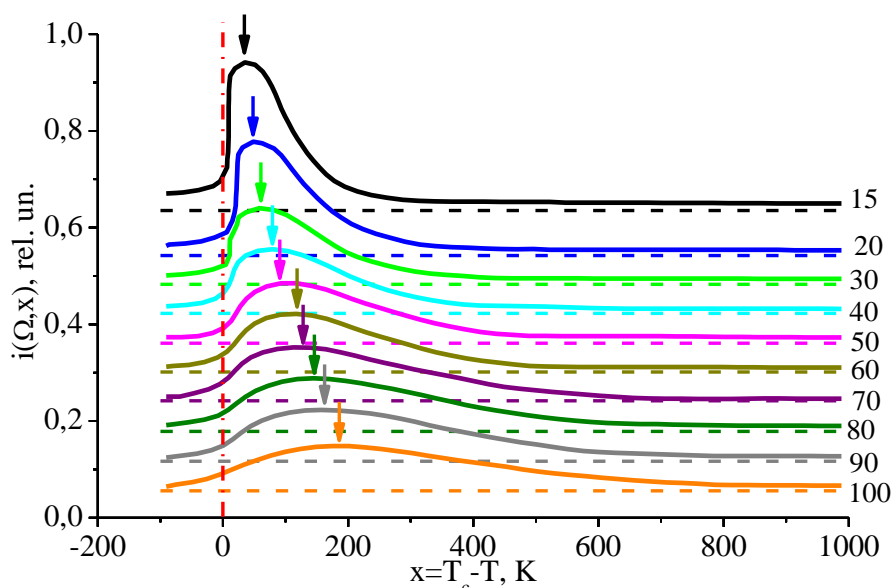


Рисунок 4. Изочастотные температурные зависимости приведённой спектральной интенсивности КР $i(\Omega, x)$ в кристаллах ниобата лития

На Рисунке 5 можно видеть приведённую спектральную интенсивность КР $i(\Omega, x)$ кристалла германата свинца как функцию температуры для фиксированных частот $\Omega = \omega_0 - \omega'$ в диапазоне от 3 до 21 см^{-1} . Цифры у кривых на Рисунке 5 соответствуют фиксированным частотам Ω спектрометра в см^{-1} . Пунктирной линией отмечен уровень фона.

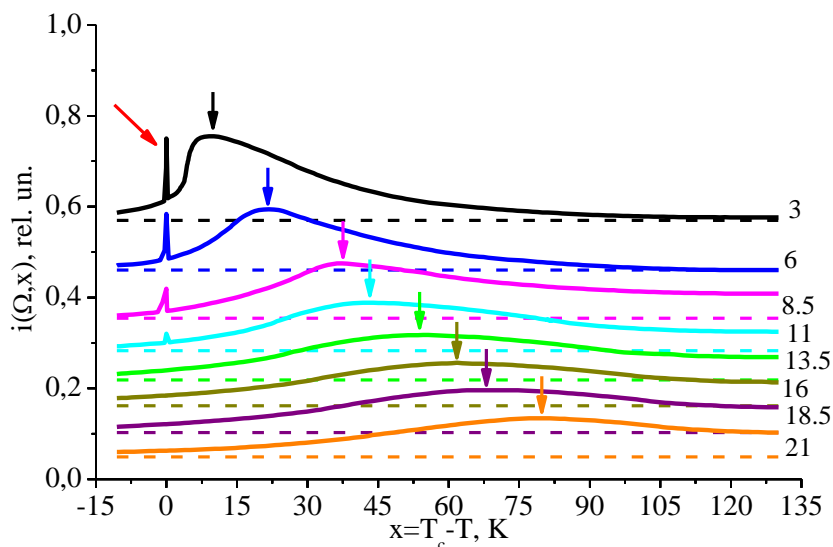


Рисунок 5. Изочастотные температурные зависимости приведённой спектральной интенсивности КР $i(\Omega, x)$ в кристаллах германата свинца; резкий пик слева соответствует квазистатической опалесценции; максимум справа обусловлен «размягчением» кристаллической решётки

Из Рисунка 5 видно, что при уменьшении фиксированной частоты Ω КР-спектрометра положение максимума спектральной интенсивности изочастотной температурной зависимости на шкале температур стремится к температуре перехода, а его интенсивность монотонно возрастает, т. е. наблюдается комбинационная опалесценция. При этом обнаруживаются два максимума интенсивности: первый максимум (отмечен красной стрелкой) обусловлен проявлением центрального пика; второй (отмечен цветной стрелкой) – проявлением мягкой решёточной моды.

На основе теории Л. Д. Ландау для разложения в ряд термодинамического потенциала по параметру порядка x , учитывая приближение одной эффективной мягкой моды, можно получить выражение для приведённой спектральной интенсивности $i(\Omega, x) = I(\Omega, T) / T$; при этом для низкосимметричной фазы ($x = T_c - T$) можно записать:

$$i(\Omega, x) = \frac{\Gamma \eta_0^2(x)}{[\Omega_0^2(x) - \Omega^2]^2 + \Gamma^2 \Omega^2} \quad (1)$$

Здесь Ω_0 и Γ - частота и постоянная затухания мягкой моды, $\eta_0(x)$ - равновесное значение параметра порядка. В общем случае для непрерывных структурных фазовых переходов было предложено:

$$\Omega_0^2(x) = ax^\gamma; \quad \eta_0^2(x) = bx^{2\beta} \quad (2)$$

Здесь γ - критический индекс мягкой моды, β - критический индекс параметра порядка. Соответственно уравнение (1) примет вид:

$$i(\Omega, x) = \frac{b\Gamma x^{2\beta}}{(ax^\gamma - \Omega^2)^2 + \Gamma^2 \Omega^2}. \quad (3)$$

Координаты максимума функции $i(\Omega, x)$ можно записать следующим образом:

$$x_0^\gamma = \frac{\Omega}{2a(\gamma - \beta)} \left[\Omega(\gamma - 2\beta) + \sqrt{\Omega^2 \gamma^2 + 4\beta \Gamma^2 (\gamma - \beta)} \right] \quad (4)$$

$$i_0 = \frac{b\Gamma \left[\frac{\Omega}{2a(\gamma - \beta)} \left(\Omega(\gamma - 2\beta) + \sqrt{\Omega^2 \gamma^2 + 4\beta \Gamma^2 (\gamma - \beta)} \right) \right]^{\frac{2\beta}{\gamma}}}{\left(\frac{\Omega}{2(\gamma - \beta)} \left(\Omega(\gamma - 2\beta) + \sqrt{\Omega^2 \gamma^2 + 4\beta \Gamma^2 (\gamma - \beta)} \right) - \Omega^2 \right)^2 + \Gamma^2 \Omega^2}. \quad (5)$$

Теория предсказывает различные значения критических индексов γ и β для различных фазовых переходов.

Полученные в эксперименте значения приведённой спектральной интенсивности i_0 сравниваются с теоретическими для кристаллов кварца, ниобата лития и германата свинца. При этом для определения констант a и b в формулах (4) и (5) использованы экспериментальные данные при частотах $\Omega = 40 \text{ см}^{-1}$ для кристалла кварца, $\Omega = 15 \text{ см}^{-1}$ для ниобата лития и $\Omega = 3 \text{ см}^{-1}$ для германата свинца. В соответствии с видом изотемпературного спектра вблизи

температуры перехода полагалось, что $\Gamma \approx 100 \text{ см}^{-1}$ для кристаллов кварца и ниобата лития и $\Gamma \approx 24 \text{ см}^{-1}$ для кристалла германата свинца. Рисунок 6 иллюстрирует сравнение эксперимента и теории для приведённой спектральной интенсивности i_0 при $\gamma=1$ и различных значениях β для трёх анализируемых кристаллов.

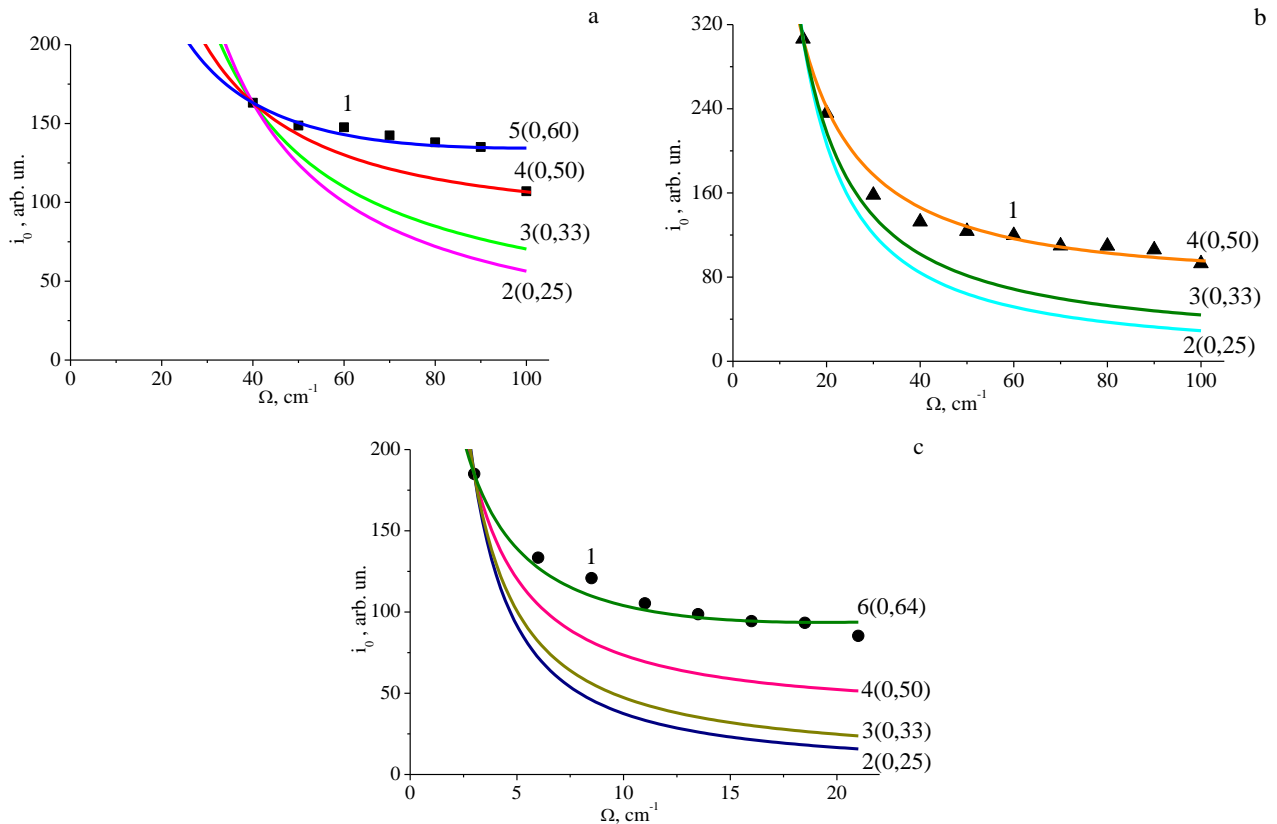


Рисунок 6. Зависимость приведённой спектральной интенсивности i_0 от частоты Ω для различных значений β при $\gamma=1$: 1-экспериментальные данные, 2- $\gamma=1$ и $\beta=0,25$; 3- $\gamma=1$ и $\beta=0,33$; 4- $\gamma=1$ и $\beta=0,50$; 5- $\gamma=1$ и $\beta=0,60$; 6- $\gamma=1$ и $\beta=0,64$. Кристаллу кварца соответствует рисунок а, кристаллу ниобата лития рисунок б и кристаллу германата свинца соответствует рисунок с. В скобках вблизи кривых приведены соответствующие значения величины β

Как видно из Рисунка 6, наилучшее согласие теории с экспериментом для кристалла кварца соответствует значениям критических индексов $\gamma=1$ и $\beta=0,60 \pm 0,01$, для кристалла ниобата лития $\gamma=1$ и $\beta=0,50 \pm 0,01$, для кристалла германата свинца $\gamma=1$ и $\beta=0,64 \pm 0,01$.

Приближение одной эффективной мягкой моды, использованное для описания изочастотных температурных зависимостей, не позволяет установить причину присутствия центрального пика (квазиупругой опалесценции) в спектре рассеянного излучения. Для объяснения этого эффекта в настоящей работе учитывается взаимодействие мягкой моды с низкочастотным осциллятором, природа которого пока не установлена. Ранее полагалось, что такой осциллятор является передемпфированным, т. е. соответствует релаксационному процессу. В данной работе проанализирована также более

общая ситуация, когда низкочастотный осциллятор является как низкодобротным, так и высокодобротным.

Уравнения движения для двух связанных осцилляторов, первый из которых соответствует нефундаментальной моде $\zeta(t)$, а второй мягкой моде $\Delta\eta(t)=\xi(t)$, имеют вид:

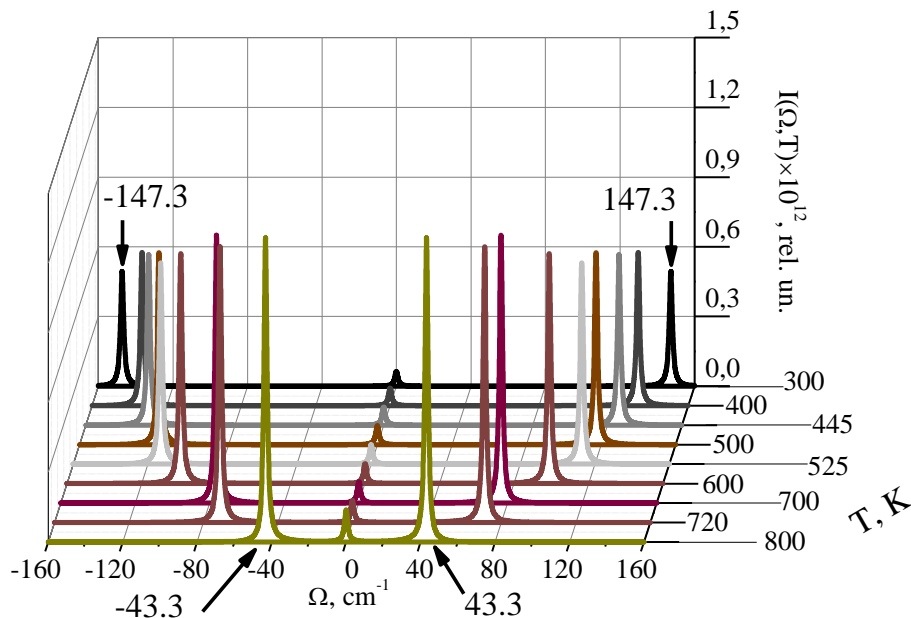
$$\begin{aligned} m_1 \ddot{\zeta} &= -\gamma_1 \dot{\zeta} - \delta_1 \zeta - \kappa(\zeta - \xi) \\ m_2 \ddot{\xi} &= -\gamma_2 \dot{\xi} - \delta_2 \xi - \kappa(\xi - \zeta) \end{aligned} \quad (6)$$

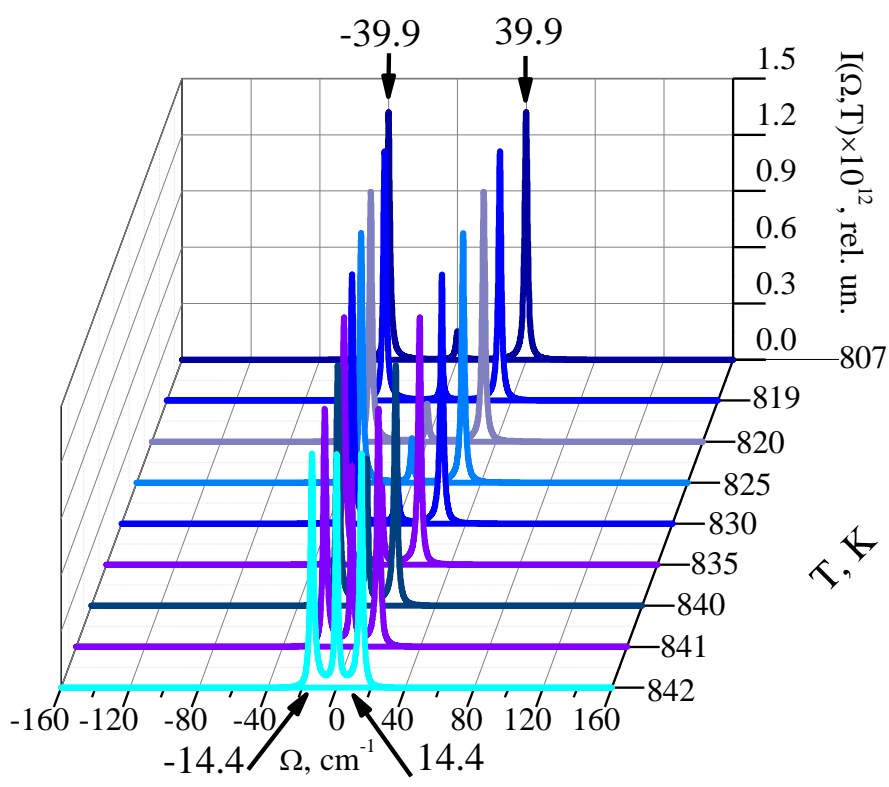
Согласно известной теореме Найквиста, задающей спектр двух связанных осцилляторов, с учётом параметра порядка η_0 , ответственного за фазовый переход, спектральная интенсивность КР представляется в виде:

$$I(\Omega, T) = A \frac{kT}{\hbar\Omega} \eta_0^2 \operatorname{Im} \sum_{i,j=1,2} p_i p_j G_{ij} \quad (7)$$

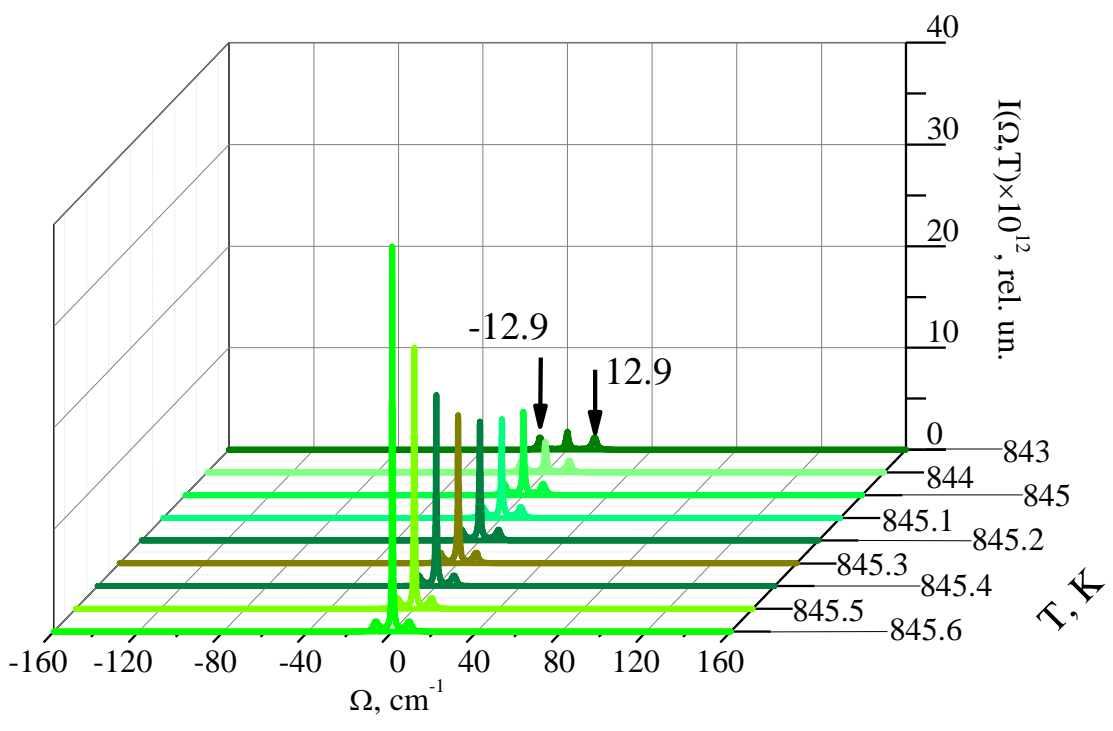
Здесь G_{ij} -компоненты функции Грина взаимодействующих осцилляторов. Примем следующие значения параметров для кристалла кварца: $m_1=m_2=1$, $\eta_0^2 = b(T_c - T)$, $\delta_1=50$, $\delta_2=2$, $\kappa=50$, $\gamma_1=1$, $\gamma_2=39,67(T_c-T)$ -к, $p_1=0,01$, $p_2=1$.

На Рисунке 7 приведена рассчитанная температурная зависимость спектральной интенсивности $I(\Omega, T)$ для рассматриваемой модели двух связанных осцилляторов в широком температурном интервале, включая точку фазового перехода в кристалле кварца.





b



c

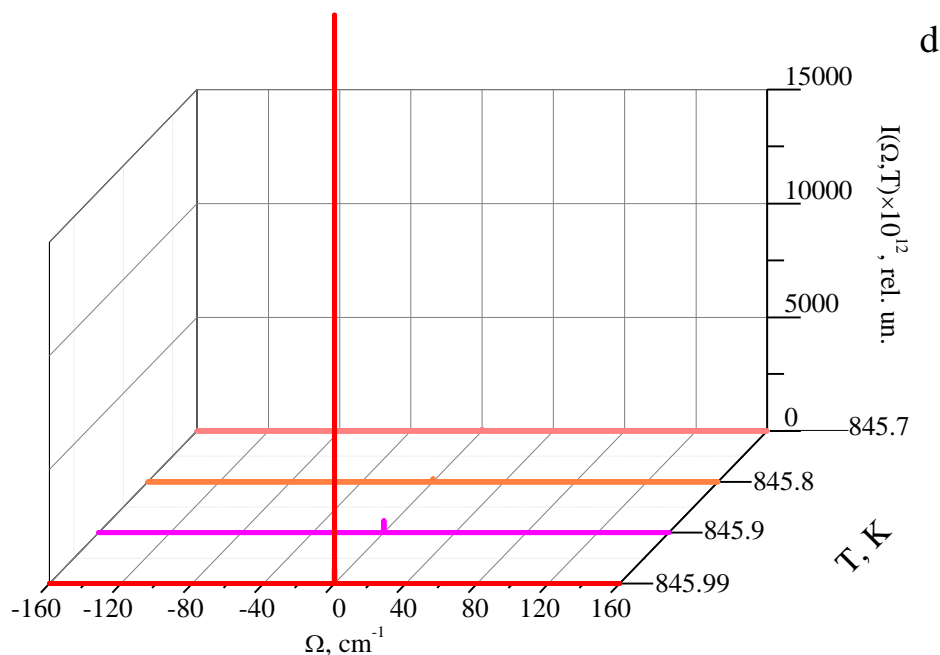


Рисунок 7. Эволюция спектральной интенсивности $I(\Omega, T)$ при различных температурах: 300-800 К (а), 807-842 К (б), 843-845.6 К (с) и 845.7-815.99 К (д)

Как видно из Рисунка 7, при комнатной температуре проявляется дополнительное колебание с частотой $\Omega=147 \text{ см}^{-1}$ (см. Рисунок 7,а). Вдали от температуры перехода в спектре присутствует, наряду с комбинационным сателлитом (дополнительная мода с $\Omega \neq 0$), центральный пик (с максимумом интенсивности при $\Omega=0$), характеризующийся небольшой интенсивностью. С нагреванием кристалла частота дополнительного колебания смещается к возбуждающей линии (Рисунок 7,б). При приближении к точке перехода интенсивность КР на дополнительной моде резко падает. При этом интенсивность центрального пика увеличивается, и он приобретает вид полосы, центр которой соответствует положению возбуждающей линии ($\Omega=0$).

Такие закономерности согласуются с экспериментальными данными по изотемпературным спектрам КР кристалла кварца. В узкой окрестности вблизи фазового перехода обнаруживается лишь резкий центральный пик, имеющий спектральную ширину около $0,02 \text{ см}^{-1}$, что согласуется с данными, полученными методом рассеяния медленных нейтронов. При этом интенсивность центрального пика возрастает более чем на два порядка в окрестности ($\Delta T = \pm 1 \text{ К}$) фазового перехода.

В четвёртой главе приведены результаты исследований экситонной комбинационной опалесценции.

Экситонная комбинационная опалесценция исследовалась в поликристаллах нитрита натрия и в кристалле ниобата лития, легированном медью. На Рисунке 8 представлены спектры экситонной комбинационной опалесценции поликристаллов нитрита натрия, полученные с использованием азотного лазера ($\lambda_0=337 \text{ нм}$) при комнатной температуре и 77 К.

В этих спектрах наблюдается ряд эквидистантных полос в диапазоне длин волн $\lambda=390-550 \text{ нм}$. При комнатной температуре (Рисунок 8,а) данные полосы

перекрываются друг с другом. При температуре 77 К (Рисунок 8,b) полосы разделяются и их ширина составляет около 10 нм.

Основное электронное состояние нитрита натрия классифицируется типом симметрии 1A_1 , а экситонные состояния типами 3B_1 и 1B_1 соответственно. Наблюдаемая экситонная комбинационная опалесценция в нитрите натрия в диапазоне 390-500 нм обусловлена переходом ${}^1B_1 \rightarrow {}^1A_1$ (см. Рисунок 8).

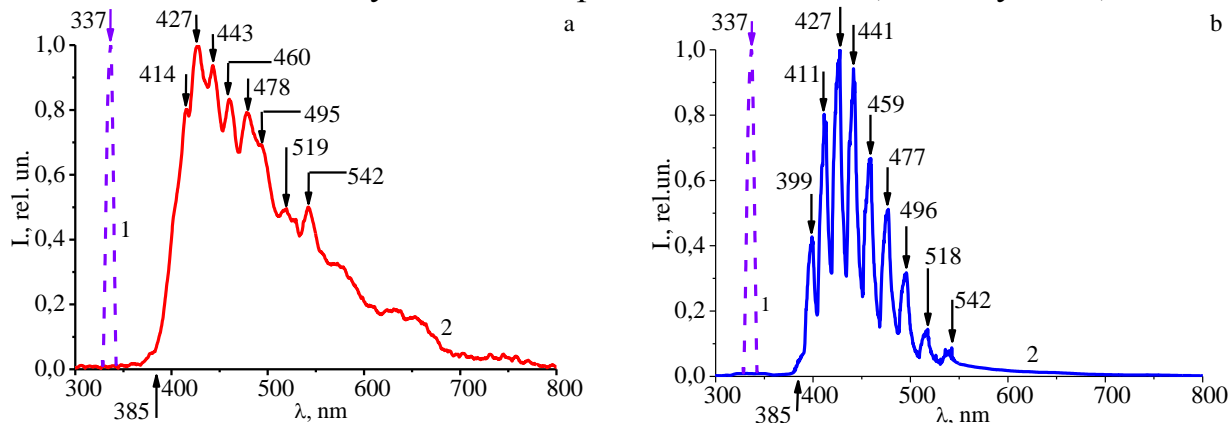


Рисунок 8. Спектры экситонной комбинационной опалесценции нитрита натрия при возбуждении азотным лазером при комнатной температуре (a) и при температуре 77 К (b); 1- спектр излучения источника, 2- спектр экситонной опалесценции

Среднее значение частотного сдвига фононных повторений с учётом спектральной погрешности спектрометра составляет 836 см^{-1} , что соответствует полностью симметричному деформационному колебанию молекул (NO_2) с частотой 829 см^{-1} . Ширина полос в низкотемпературном спектре экситонной комбинационной опалесценции составляет в среднем 10 нм (см. Рисунок 8,b). Большая ширина этих полос может быть связана с проявлением решёточных мод, которые из-за ограниченного разрешения спектрометра не удаётся выделить.

При возбуждении экситонной комбинационной опалесценции в нитрите натрия светодиодами с длинами волн $\lambda_0=385$ и 369 нм наблюдалась двухкомпонентная структура в диапазоне длин волн 380-430 нм. В этом случае сдвиги частот максимумов интенсивности относительно бесфононной линии $\nu_{00}=25974 \text{ см}^{-1}$ составляли 785 и 1343 см^{-1} соответственно. Это обусловлено возбуждением полностью симметричных внутримолекулярных мод.

В пятой главе приведены результаты исследований многофононной вынужденной комбинационной опалесценции.

В спектре спонтанного КР нитрата бария обнаруживается несколько линий, соответствующих фундаментальным модам кристаллической решётки. Наиболее интенсивной в спектре спонтанного КР является мода с частотой 1047 см^{-1} , характеризующая аномально высокой добротностью ($Q \sim 10^4$). При возбуждении КР высокоинтенсивным лазерным источником света (второй оптической гармоникой лазера YAG:Nd^{3+} с длиной волны $\lambda_0=532$ нм) в кристалле нитрата бария наблюдается ВКР на высокодобротной моде с

частотой 1047 см^{-1} . На Рисунке 9 представлено угловое распределение стоксовых компонент спектра многофононного ВКР, соответствующее многофононной вынужденной комбинационной опалесценции (МВКО). Зарегистрированное распределение интенсивности МВКО на непрозрачном экране имеет форму колец различных цветов. Наибольший угол отклонения от оси монокристалла нитрата бария имеют комбинационные компоненты, соответствующие красному свету.

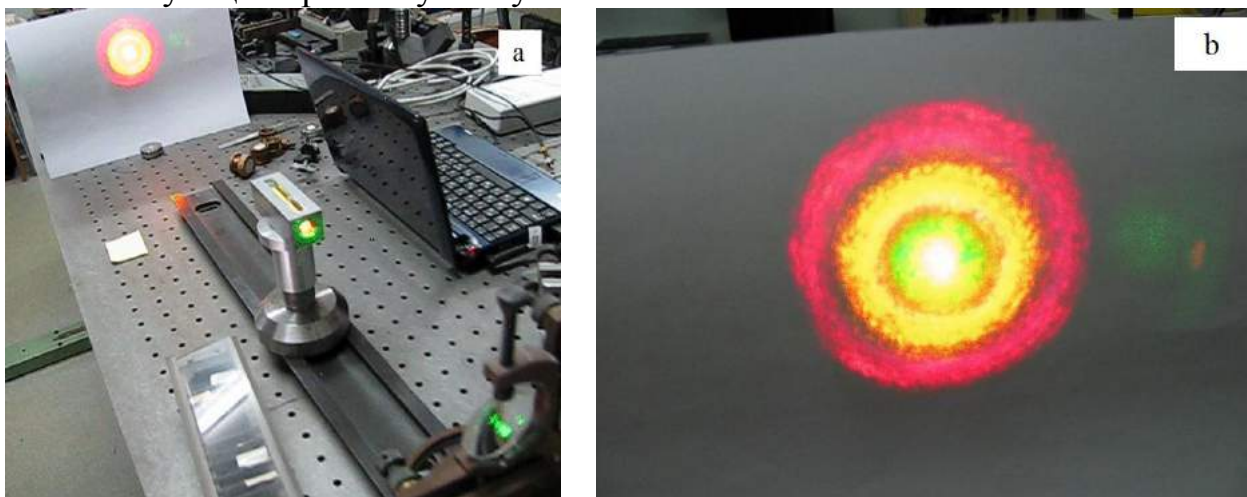


Рисунок 9. Общий вид части экспериментальной установки для наблюдения МВКО (а) и угловое распределение соответствующих стоксовых компонент на непрозрачном экране (б) при возбуждении ультракоротким лазерными импульсами (80 пс) с длиной волны 532 нм

На Рисунке 10,а приведены спектры МВКО монокристалла нитрата бария при возбуждении рассеянного излучения YAG:Nd^{3+} лазером с длиной волны генерации $\lambda_0=532\text{ нм}$. На Рисунке 10,б представлены спектры МВКО монокристалла нитрата бария, зарегистрированные при возбуждении рассеянного излучения лазером YAG:Nd^{3+} с длиной волны генерации $\lambda_0=1064\text{ нм}$. Пунктирной линией на Рисунке 10,б приведен спектр, зарегистрированный при меньшей по времени экспозиции.

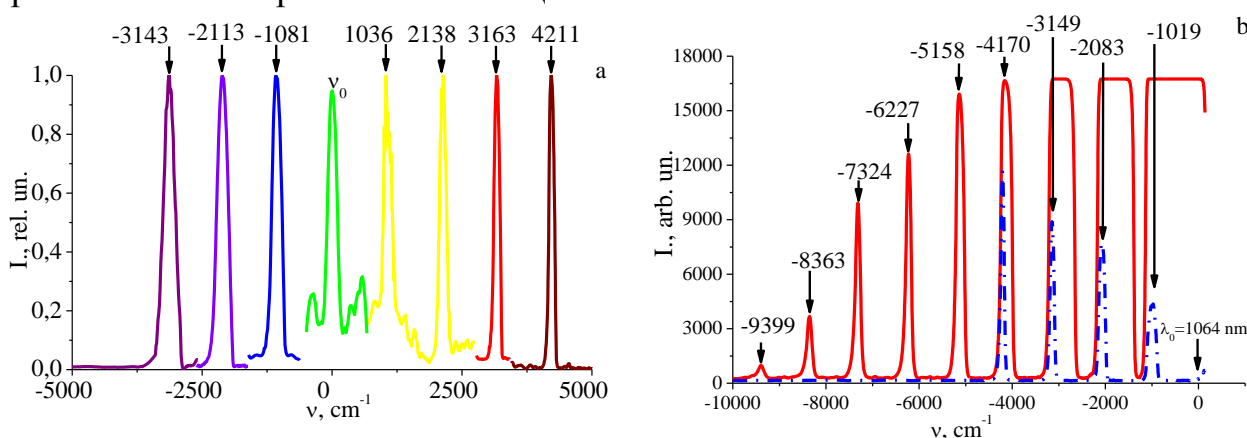


Рисунок 10. Спектры МВКО в кристалле нитрата бария, в виде зависимостей интенсивности ВКР от частоты при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 532 нм (а) и 1064 нм (б)

В этих спектрах обнаруживаются эквидистантные по частоте антистоксовы спутники со средним сдвигом по частоте 1047 см^{-1} . В зелёной области спектра (см. Рисунок 10,b) наблюдается малоинтенсивный пик на частоте $\nu = -9399 \text{ см}^{-1}$ (соответствует длине волны 532 нм), что соответствует проявлению второй гармоники YAG:Nd³⁺ лазера. Такой результат свидетельствует в пользу предположения о нецентросимметричности кристалла нитрата бария. Таким образом, можно считать, что кубический монокристалл Ba(NO₃)₂ принадлежит к группе симметрии T⁴ и является гиротропной средой.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключении сформулированы основные результаты диссертационной работы, состоящие в следующем.

1. Обнаружено, что вблизи точки фазового перехода в кристаллах кварца, нитрита натрия, ниобата лития и германата свинца наблюдается резкое возрастание спектральной интенсивности комбинационного рассеяния, связанное с размягчением оптических колебаний кристаллической решётки, соответствующее решёточной комбинационной опалесценции. На основе использования метода изочастотных температурных зависимостей получены значения критических индексов, характеризующих структурные фазовые переходы и получено удовлетворительное согласие наблюдаемых изочастотных температурных зависимостей с развитой теорией.

2. Установлено, что в спектрах экситонной комбинационной опалесценции в кристалле нитрита натрия при возбуждении экситонного состояния наблюдаются резкие фононные повторения, соответствующие полностью симметричному деформационному колебанию молекул NO₂ с частотой 829 см^{-1} . В спектрах экситонной комбинационной опалесценции в кристалле ниобата лития, легированного медью при возбуждении примесного экситонного уровня светодиодом с длиной волны 467 нм обнаруживаются множественные резкие пики со сдвигом частоты на 391 и 680 см^{-1} , соответствующим фононам $2A_1(z)$ и $3A_1(Z)$ полярных продольных мод.

3. При возбуждении спектров комбинационного рассеяния в нелинейно-оптических кристаллах нитрата бария высокоинтенсивным (до 1 ТВт/см^2) лазерным излучением в виде периодических ультракоротких импульсов наблюдается многофононная вынужденная комбинационная опалесценция на высокочастотной моде с частотой 1047 см^{-1} в виде большого числа эквидистантных стоксовых и антистоксовых компонентов с частотным сдвигом 1047 см^{-1} , распространяющихся в определённых направлениях в виде конусов.

Основные результаты диссертации отражены в следующих работах

1. Горелик В.С., Пятыхев А.Ю., Крылов А.С. Комбинационное рассеяние света в области фазового перехода в кристаллах нитрита натрия // ФТТ. 2016. Т. 58. № 1. С. 163-169. (0,44 п.л. / 0,22 п.л.).
2. Dispersion relations of hybrid waves in dielectric media / A. Yu. Pyatyshev [et al.] // Physics of Wave Phenomena. 2016. V. 24. № 2. P. 87-95. (0,56 п.л. / 0,28 п.л.).

3. Горелик В.С., Пятышев А.Ю., Крылов А.С. Комбинационное рассеяние света в кристаллах нитрита натрия // Краткие сообщения по физике. 2016. № 5. С. 26-36. (0,69 п.л. / 0,34 п.л.).
4. Инфракрасная спектроскопия и комбинационное рассеяние света в поликристаллах глицина и тирозина / А. Ю. Пятышев [и др.] // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки. 2016. Т. 67. № 4. С. 4-13. (0,63 п.л. / 0,32 п.л.).
5. Горелик В. С., Пятышев А. Ю., Крылов А. С. Комбинационное рассеяние света в сегнетоэлектрическом кристалле нитрите натрия // Известия РАН. Серия физическая. 2016. Т. 80. № 9. С. 1234-1237. (0,25 п.л. / 0,13 п.л.).
6. Решеточные моды кирально-чистой и рацемической фаз кристаллов тирозина / А. Ю. Пятышев [и др.] // ЖЭТФ. 2017. Т. 151. № 1. С. 90-98. (0,56 п.л. / 0,28 п.л.).
7. Фотолюминесценция нитрита натрия при ультрафиолетовом возбуждении / А. Ю. Пятышев [и др.] // Неорганические материалы. 2017. Т. 53. № 1. С. 49-53. (0,31 п.л. / 0,16 п.л.).
8. Лазерная спектроскопия и динамика кристаллических решеток хирально чистых и рацемических фаз аминокислот / А. Ю. Пятышев [и др.] // Кристаллография. 2017. Т. 62. № 2. С. 278-284. (0,44 п.л. / 0,22 п.л.).
9. Горелик В.С., Пятышев А.Ю., Сидоров Н.В. Фотолюминесценция ниобата лития, легированного медью // ФТТ. 2018. Т. 60. № 5. С. 904-908. (0,31 п.л. / 0,16 п.л.).
10. Горелик В.С., Пятышев А.Ю. Комбинационное рассеяние света на эффективной мягкой моде в кристаллах ниобата лития // Известия РАН. Серия физическая. 2018. Т. 82. № 3. С. 344-349. (0,38 п.л. / 0,19 п.л.).
11. Оптические свойства кристаллов ниобата лития, легированных ионами меди / А. Ю. Пятышев [и др.] // Неорганические материалы. 2018. Т. 54. № 10. С. 1071-1078. (0,50 п.л. / 0,25 п.л.).

Подписано в печать 24.04.2019
Объем: 1 усл. п. л.
Тираж: 100 экз. Заказ № ____
Отпечатано в типографии «Реглет»
105005, г. Москва, ул. Фридриха Энгельса, д. 3-5, стр. 2
(495) 973-24-10 [www. reglet.ru](http://www.reglet.ru)