

На правах рукописи



Ходжибаев Абдумалик Каюмович

**Исследование кристаллов семейства антимонитов  
 $R_3Sb_5O_{12}$  ( $R = Pr, Nd, Gd, Er$ )  
методами колебательной спектроскопии**

01.04.05 – оптика

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Красноярск 2015

Работа выполнена в Худжандском государственном университете  
имени академика Б. Гафурова

**Научный руководитель:** доктор физико-математических наук, профессор  
**Умаров Максуджон Файзулович.**

**Официальные оппоненты:** **Подопригора Владимир Георгиевич**  
доктор физико-математических наук, профессор  
Федеральное государственное автономное образо-  
вательное учреждение высшего профессиональ-  
ного образования «Сибирский федеральный уни-  
верситет», профессор кафедры математических  
методов и информационных технологий.

**Шестаков Николай Петрович**

кандидат физико-математических наук, доцент  
Федеральное государственное бюджетное учре-  
ждение науки Институт физики им. Л. В. Кирен-  
ского Сибирского отделения Российской акаде-  
мии наук, старший научный сотрудник  
лаборатории молекулярной спектроскопии.

**Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетное обра-  
зовательное учреждение высшего профессио-  
нального образования Сибирский государственный  
аэрокосмический университет имени акаде-  
мика М.Ф. Решетнева,  
г. Красноярск

Защита состоится «\_\_» \_\_\_\_\_ 2015 года в 14<sup>30</sup> на заседании диссертацион-  
ного совета Д 003 055 01 при Федеральном государственном бюджетном учре-  
ждении науки Институт физики им. Л. В. Киренского Сибирского отделения  
Российской академии наук (ИФ СО РАН) по адресу: 660036. г.Красноярск,  
Академгородок, 50, стр.38.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института физики  
им. Л. В. Киренского СО РАН и на сайте <http://kirensky.ru>.

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2015 года

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
доктор физико-математических наук

Втюрин А. Н.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы исследования

В последние десятилетия в связи с развитием твердотельной квантовой электроники, лазерной техники и нелинейной оптики в различных устройствах в качестве модуляторов, дефлекторов, преобразователей частоты лазерного излучения, микрогенераторов, фильтров и т. д. широкое применение получили кристаллы с сильно выраженными нелинейно-оптическими свойствами.

В процессе выращивания новых диэлектрических кристаллов относительно больших размеров, как правило, возникают пространственные неоднородности, связанные с локальными отклонениями от стехиометрии состава, кластеризацией дефектов и т. п. Области пространственной неоднородности кристалла, испытывающие фазовый переход, могут являться зародышами новой фазы, которые обуславливают изменения тепловых, механических, электрических, оптических и других свойств кристаллов. В связи с этим возникает необходимость изучения термического поведения структуры и физических свойств новых кристаллов, что влечет за собой поиск и разработку методов, позволяющих проводить такие исследования.

Колебательная спектроскопия, в последние годы, стала одним из ведущих методов исследования конденсированных сред. Современные лазерные источники когерентного излучения, возбуждающие спектр, в сочетании с малошумящими монохроматорами, высокочувствительными приемниками слабых оптических сигналов и автоматизированными системами обработки данных позволяют получать высококачественные спектры от самых разнообразных объектов при минимальных требованиях к объему и предварительной подготовке образцов. Связь колебательных спектров с физическими характеристиками кристаллов описывается в рамках определенных теоретических моделей к реальным кристаллическим структурам.

Для науки о твердых телах необходимо развить общие представления об особенностях структуры и физических свойств твердых кристаллов при различных температурах, особенно вблизи точек фазовых переходов. Только систематические исследования в этом направлении позволяют установлению корреляций параметров колебательного

спектра кристаллов с количественными характеристиками их качества, такими, как добротность, концентрация дефектов или примесей.

### **Цели исследований**

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

Получить спектры КР кристаллов семейства антимонитов  $R_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$  ( $R = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Er}$ ) при различных геометриях рассеяния и температурах предполагаемых фазовых переходов.

Установить природу наблюдаемых фазовых переходов.

Получить изочастотные спектры КР монокристаллов  $R_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$  ( $R = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Er}$ ). Установить корреляции между интенсивностью изочастотной зависимости, константы Кюри-Вейсса и положением точки структурного фазового перехода.

Исследовать ИК спектры  $\text{Pr}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$  легированного лантаном. Установить корреляции концентрации примеси лантана и спектральных характеристик.

Исследовать связь акустической добротности кристаллов семейства антимонитов с интенсивностью и поляризационными характеристиками квазиупругого рассеяния света.

### **Научная новизна**

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

## **Практическая значимость работы**

Автоматизирован прибор для регистрации изочастотных спектров КР в кристаллах при различных температурах, позволяющий получить количественную информацию о поведении низкочастотных колебаний вблизи температуры структурного фазового перехода. Разработана оптическая градиентная кювета для исследования спектров КР в окрестности точки фазового перехода с высокой точностью. Обнаруженные корреляции спектральных характеристик кристаллов семейства  $R_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$  ( $R = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Er}$ ) позволяют производить оценку концентрации примесей на основании спектральных данных. Полученные в работе зависимости позволяют производить количественные оценки величин пьезоэффекта в пьезоэлектрических кристаллах, проводить их отбраковку. Возможной областью практического применения результатов работы является оценка качества оптического сырья нелинейной оптики и квантовой электроники. Метод оценки качества кристаллов используемый в работе, позволяет отказаться от механической обработки, полировки кристаллических блоков и нагрева образцов при изготовлении пьезоэлементов, а также повысить выход пьезорезонаторов, микрогенераторов или фильтров за счет выявления в кристаллическом блоке областей высокой добротности и избежать операции изготовления пьезорезонаторов или других элементов из участков блока с низкой добротностью.

## **Достоверность**

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

## **Основные положения, выносимые на защиту**

Получение спектров КР кристаллов семейства антимонитов  $R_3Sb_5O_{12}$  ( $R = Pr, Nd, Gd, Er$ ) при различных геометриях рассеяния и температурах предполагаемых фазовых переходов. Обнаружение восстановления мягкой моды ниже точки фазового перехода ( $Pr_3Sb_5O_{12}$ ).

Определение симметрии и формы искажения структуры при фазовом переходе в кристалле  $Pr_3Sb_5O_{12}$  из предполагаемой высокотемпературной фазы  $Im\bar{3}m$  в фазу  $I-43m$  при 735 К: переход описывается неприводимым представлением фазы  $\tau_4(k11) - A2u$  и связан со смещением атомов O и Sb.

Получение и исследование изочастотных спектров КР монокристаллов  $R_3Sb_5O_{12}$  ( $R = Pr, Nd, Gd, Er$ ). Температуры наблюдаемых фазовых переходов 643, 714, 726, 735 К для  $Er_3Sb_5O_{12}$ ,  $Gd_3Sb_5O_{12}$ ,  $Nd_3Sb_5O_{12}$  и  $Pr_3Sb_5O_{12}$  соответственно. Установление корреляций между интенсивностью изочастотной зависимости, константы Кюри – Вейсса и положением точки структурного фазового перехода.

Получение спектров ИК поглощения кристалла  $Pr_3Sb_5O_{12}$  легированного лантаном. Установление зависимости коэффициента поглощения от концентрации примеси лантана в кристаллах. Расчет абсолютных значений коэффициента поглощения.

Апробация неразрушающего метода контроля качества кристаллов, основанного на измерении степени деполяризации квазиупругого рассеяния, на кристаллах семейства антимонитов редкоземельных элементов. Установление связи степени деполяризации рассеянного света с акустической добротностью в кристаллах  $Pr_3Sb_5O_{12}$  и  $Nd_3Sb_5O_{12}$ .

## **Апробация работы**

Результаты работы докладывались и обсуждались на:

– XI международном симпозиуме «Фазовые превращения в минералах и сплавах (ОМА – 11, Сочи, 2008)».

– XII и XIII международном междисциплинарном симпозиуме «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» (ODPO – 12, 13, Сочи, 2009, 2010).

– Международной конференции «Комбинационное рассеяние-80 лет исследований», г. Москва, 2008.

– III Международной научно-практической конференции, г. Душанбе, 2008.

– Республиканских конференциях молодых ученых и специалистов (Худжанд, 2008 -- 2014).

– Ежегодных научных семинарах и конференциях профессорско-преподавательского состава ХГУ им. академика Б. Гафурова.

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

## **Публикации**

Материалы диссертации опубликованы в 13 работах, в том числе в трех статьях в реферируемых журналах из списка ВАК, 1 монографии.

## **Личный вклад автора**

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

## **Структура и объем диссертации**

Диссертация состоит из введения, четырёх глав, заключения, списка литературы. Работа изложена на 96 страницах, включает 36 рисунков, 3 таблицы, список литературы из 84 наименований.



## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи, отражены научная новизна диссертации и практическая значимость полученных результатов, сформулированы основные положения, выносимые на защиту, показан личный вклад автора, приведены сведения об апробации материалов диссертации. Описана структура диссертации.

**В первой главе** приведен краткий литературный обзор о структурных фазовых переходах в твердых кристаллах и их исследований методом колебательной спектроскопии. Описаны изменения, происходящие в изочастотных спектрах КР в низкочастотной области при фазовых переходах. Сформулированы задачи диссертационной работы.

**Во второй главе** приведено описание автоматизированной автором диссертации установки, позволяющей получать спектры КР в условиях сильной посторонней засветки. Для фильтрации спектрального сигнала в условиях сильной посторонней засветки использовалась схема синхронной регистрации с модуляцией интенсивности возбуждающего излучения. С помощью синхронного усилителя связывается два сигнала: один соответствует интенсивности спектрального сигнала, рассеянного образцом, а другой – опорный модулированный сигнал модулятора.

Для исследования спектров КР кристаллов при высоких температурах был изготовлен высокотемпературный термостат. Конструкция термостата позволяет нагревать образец до 1000 К с точностью  $\sim 0.1$  К. При исследовании спектров КР вблизи точки фазового перехода и определении температурной зависимости интенсивности рассеянного света для фиксированной точки кристалла использовалась градиентная кювета. Максимальный перепад температур на противоположных сторонах образца с 373 до 900 К.

**Третья глава** посвящена исследованию семейства кристаллов  $R_3Sb_5O_{12}$  методами колебательной спектроскопии.

В последние десятилетия на основе оксидов сурьмы синтезированы новые соединения с лантаноидами [1], в том числе ряд кристаллов семейства антимонитов с общей формулой  $R_3Sb_5O_{12}$  ( $R = Gd, Pr, Nd, Er$ ), в которых обнаружены сегнетоэлектрические и пьезоэлектрические свойства [2].

Исследуемые в работе образцы были получены в лаборатории рентгеноструктурного анализа ФТИ им. С. У. Умарова АН Республики Таджикистан под руководством Курбанова Х. М. Образцы представляли собой небольшие (3–4 мм) кубооктаэдры, прозрачные в видимой области спектра. Для окончательного подтверждения и уточнения структуры соединений  $R_3Sb_5O_{12}$  был проведен полный структурный анализ [3,4]. Спектры комбинационного рассеяния кристалла  $Pr_3Sb_5O_{12}$  при комнатной температуре ранее были получены в [5], однако их температурная зависимость не изучалась. Информация о колебательных спектрах других кристаллов семейства антимонитов в литературных источниках отсутствует.

Исследованы КР спектры семейства кристаллов  $R_3Sb_5O_{12}$ , при комнатной температуре. На рис. 1 приведены спектры КР при X(ZZ)Y геометрии рассеяния.

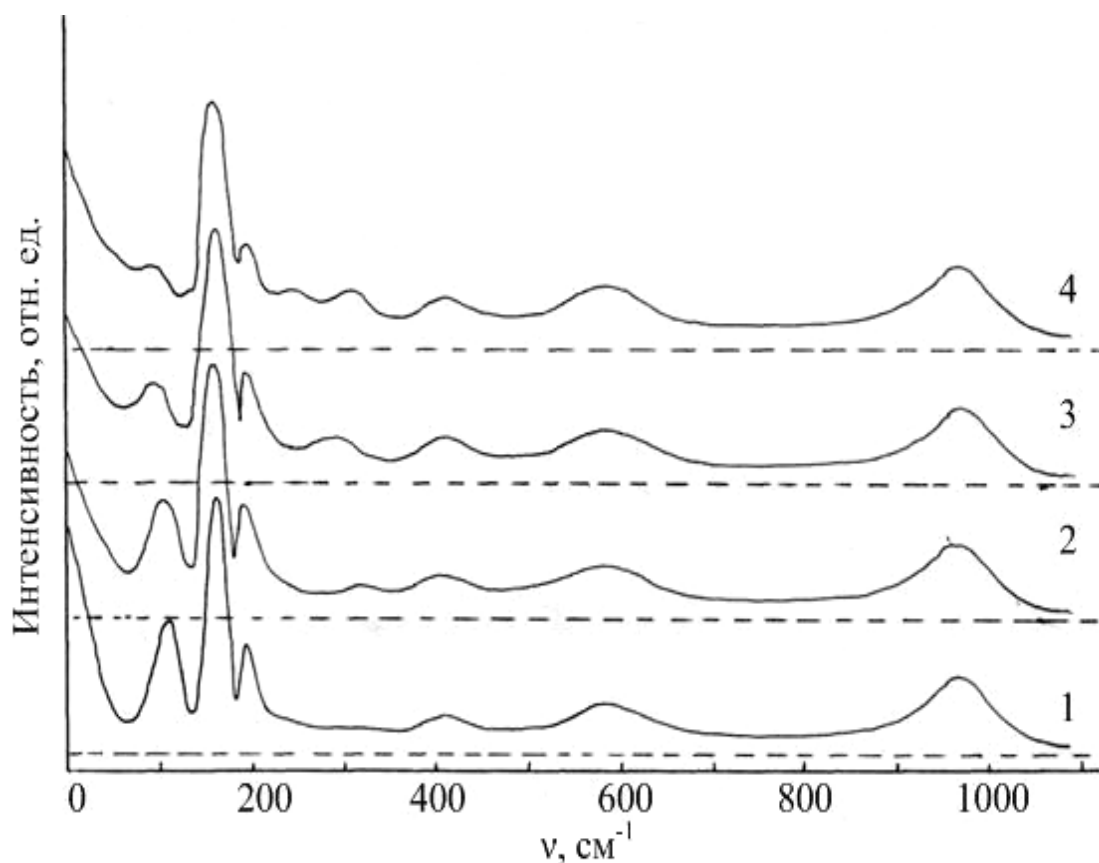


Рисунок 1. Спектры КР кристаллов  $R_3Sb_5O_{12}$  при X(ZZ)Y-геометрии рассеяния (1 –  $Pr_3Sb_5O_{12}$ ; 2 –  $Nd_3Sb_5O_{12}$ ; 3 –  $Gd_3Sb_5O_{12}$ ; 4 –  $Er_3Sb_5O_{12}$ ).

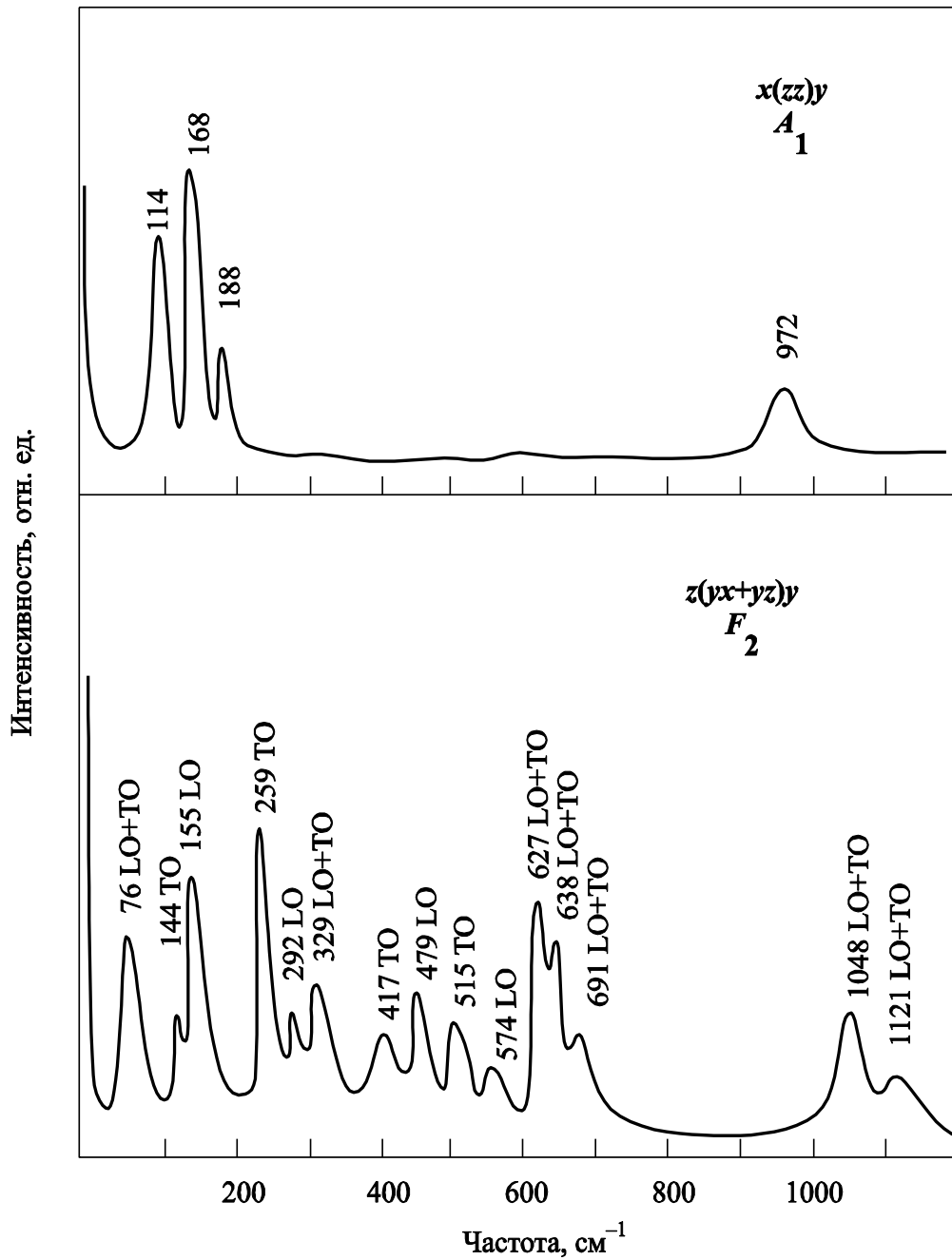


Рисунок 2. Спектры КР кристалла  $\text{Pr}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$  при комнатной температуре  $X(ZZ)Y$  – геометрия рассеяния, где наблюдаются  $A_1$  – моды;  $Z(YX+YZ)Y$  – геометрия рассеяния, где наблюдаются  $F_2$  – моды; LO – продольные моды, TO – поперечные моды.

В кубической фазе  $I-43m$  разложение колебательного представления в центре зоны Бриллюэна имеет вид:  $\Gamma = 6A_1 + 3A_2 + 9E + 13F_1 + 18F_2$ . Число наблюдаемых линий значительно меньше, чем разрешено правилами отбора, что, вероятно, связано с их достаточно большими ширинами при комнатной температуре и сильным перекрытием. На

рис. 2 приведены спектры КР кристалла  $\text{Pr}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$  при двух ориентационных положениях.

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

В связи с этим были проведены исследования спектров ИК поглощения в этой спектральной области. На рисунке 3 представлены спектры ИК поглощения легированных лантаном образцов  $\text{Pr}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$  (поляризация излучения по оси Z). Как видно из этого рисунка, в спектрах наблюдается сложная полоса поглощения с центром  $\Omega = 2730 \text{ см}^{-1}$ , обусловленная двухфононными переходами.

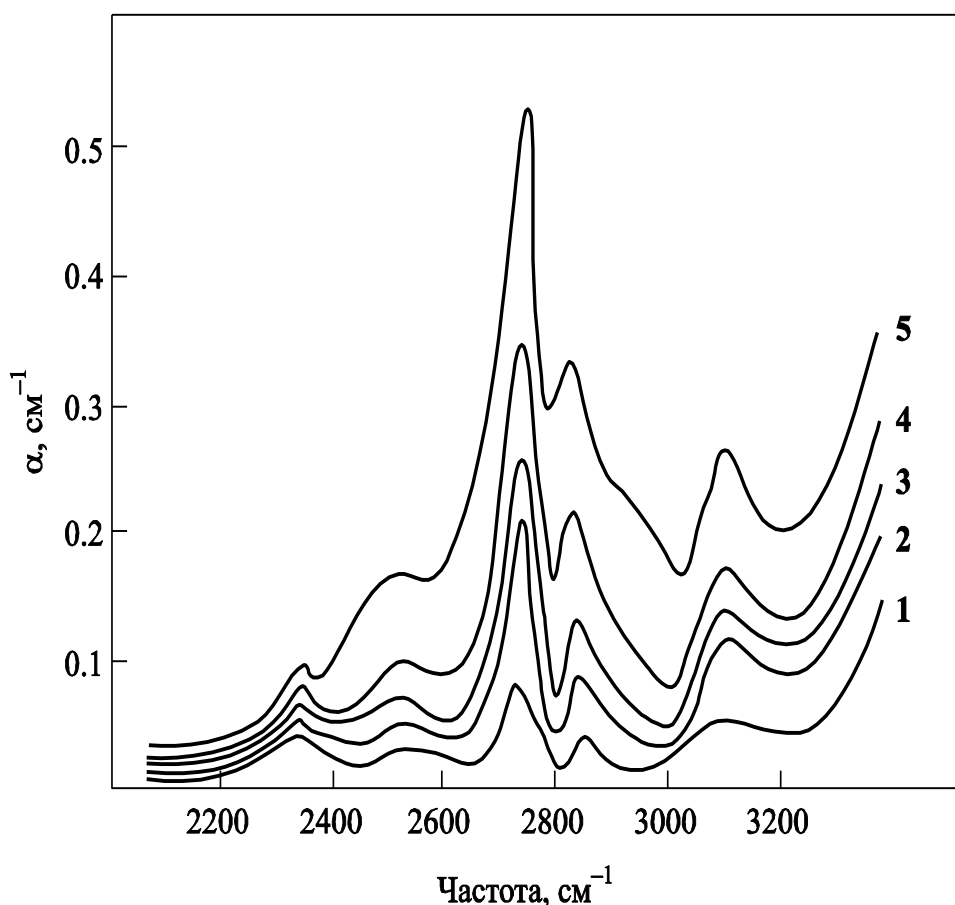


Рисунок 3. Спектры поглощения кристаллов  $\text{Pr}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$  с легирующей примесью лантана в области обертонов. Концентрация примеси: 1 – 0,025; 2 – 0,038; 3 – 0,049; 4 – 0,072; 5 – 0,112 мол. %.

В результате обработки полученных результатов получена зависимость коэффициента поглощения  $\alpha$  от концентрации примеси лантана в кристаллах  $\text{Pr}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ , которая показана на рис. 4. Как видно из рис. 4, метод ИК спектроскопии позволяет определить концентрацию легирующей примеси в исследуемом кристалле.

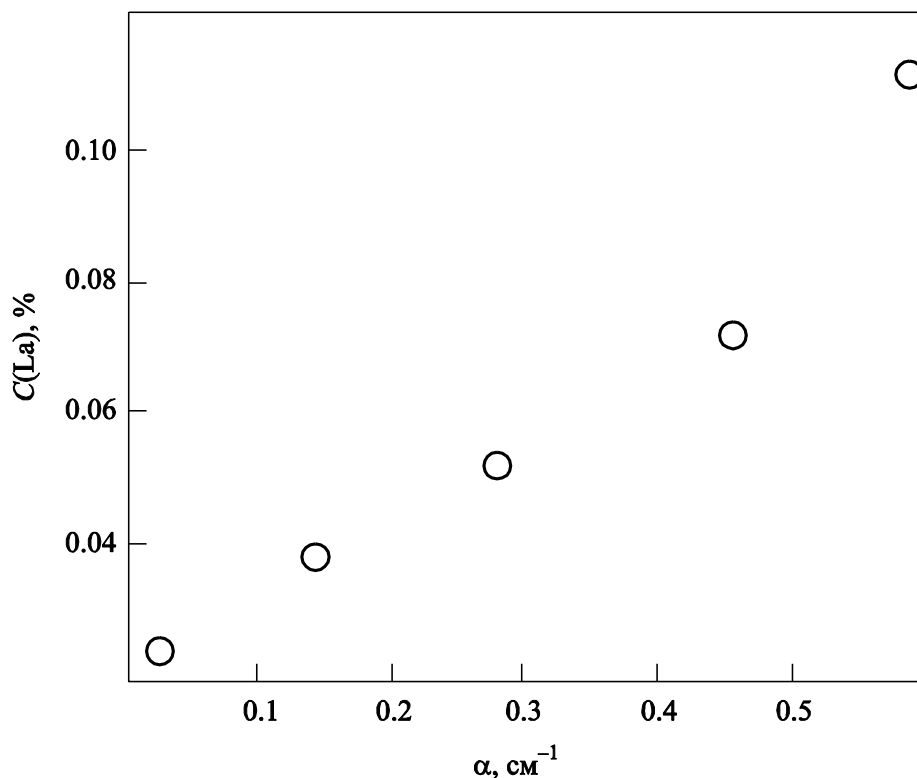


Рисунок 4. Зависимость коэффициента поглощения от примеси лантана в кристалле  $\text{Pr}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ .

Были получены спектры КР кристалла  $\text{Pr}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$  в температурном диапазоне 300–1000К (см. рис. 5), при геометрии рассеяния  $X(\text{ZZ})Y$ , при которой проявляются  $A_1$  – моды (см. рис.1 и 2). Выше температуры предполагаемого перехода наблюдается уменьшение числа линий. При приближении к точке перехода низкочастотная линия  $114 \text{ cm}^{-1}$  при 300 К начинает быстро сдвигаться в сторону релеевского крыла.

Поведение квадрата частоты этой линии (рис. 6) показывает, что в широкой области ниже точки перехода имеется линейная зависимость от температуры, что характерно для «мягкой» моды. Экстраполяция этой зависимости к нулю дает значение критической температуры 735 К.

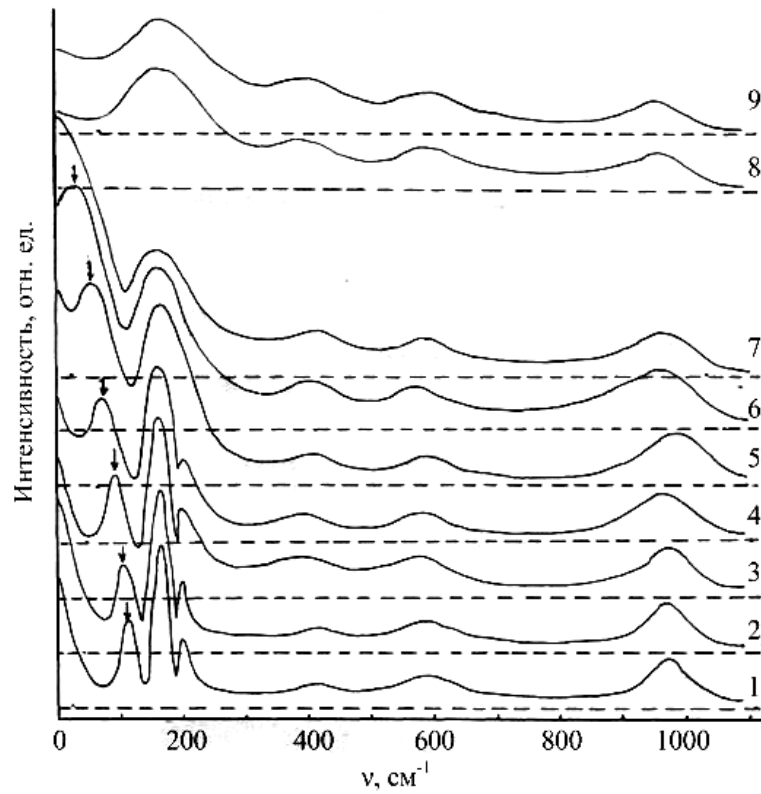


Рисунок 5. Температурные спектры КРС  $\text{Pr}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$  для геометрии  $X(ZZ)Y$  в интервале температур  $300 \div 1000\text{K}$  (1-300K; 2-400K; 3-500K; 4-600K; 5-700K; 6-710K; 7-820K; 8-840K; 9-850K).

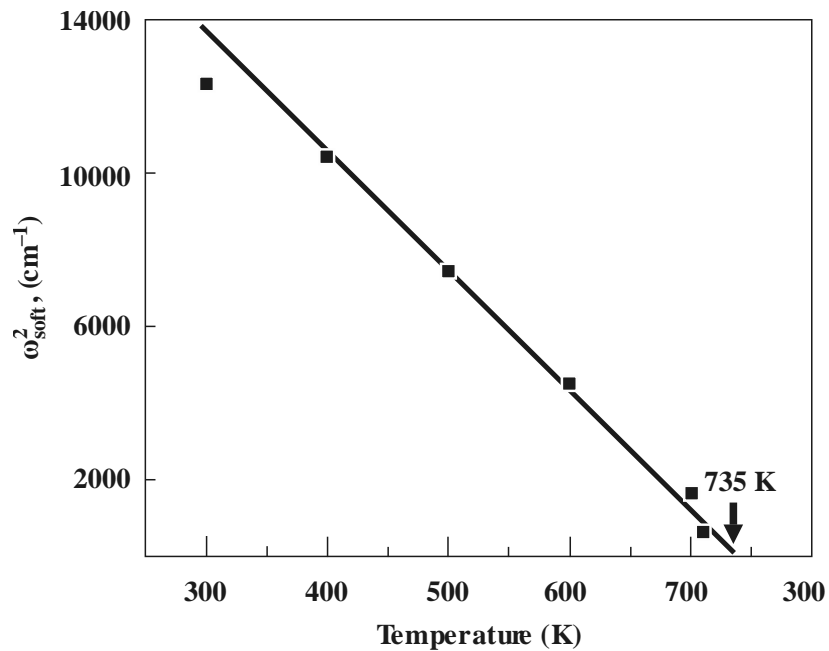


Рисунок 6. Температурная зависимость квадрата частоты мягкой моды. Линейная зависимость соответствует поведению при фазовом переходе второго рода.

Теоретико-групповой анализ собственных векторов нормальных колебаний в фазе  $I-43m$  показывает, что в полносимметричных решеточных колебаниях мягкой моды участвуют ионы O и Sb, то есть переход связан со смещениями именно этих ионов. Выше перехода конденсации мягкой моды не наблюдается. Проведенный теоретико-групповой анализ показывает также, что переход из предполагаемой высокотемпературной фазы  $Im3m$  в фазу  $I-43m$  описывается неприводимым представлением  $\tau_4(k11) - A_{2u}$ , по которому преобразуется однокомпонентный параметр порядка [6]. Моды такой симметрии неактивны в оптических колебательных спектрах. Таким образом, исследованный фазовый переход при 735 К в кристалле  $Pr_3Sb_5O_{12}$  является переходом второго рода типа смещения с хорошо наблюдаемой в искаженной фазе мягкой модой решеточных колебаний.

Получены изочастотные спектры КР монокристаллов  $R_3Sb_5O_{12}$  ( $R = Pr, Nd, Gd, Er$ ). На рис. 7 приводятся полученные изочастотные зависимости спектральной интенсивности  $I(\Omega, T)$  соединений  $R_3Sb_5O_{12}$  ( $R = Pr, Nd, Gd, Er$ ) для частоты  $\Omega = 10 \text{ см}^{-1}$  при  $X(ZZ)Y$  геометрии рассеяния. Именно при этой геометрии рассеяния на изочастотных зависимостях данного соединения наблюдаются существенные изменения. Как видно из этого рисунка, с увеличением радиуса иона  $R$  положение точки фазового перехода смещается в сторону высоких температур; одновременно увеличивается интенсивность рассеянного света. Численные значения приведены в таблице 1.

Таблица 1. Физические параметры соединений  $R_3Sb_5O_{12}$  ( $R = Pr, Nd, Gd, Er$ )

| Наименование элементов | $\varepsilon$ (max) | $a, \text{ \AA}$ | $R, \text{ \AA}$ | $T_c, \text{ К}$ | $I_0, \text{ отн. ед.}$ | $C \times 10^5, \text{ К}$ |
|------------------------|---------------------|------------------|------------------|------------------|-------------------------|----------------------------|
| Er (эрбий)             | 64                  | 10,722           | 0,96             | 643              | 0,41                    | 1,5                        |
| Gd (гадолиний)         | 75                  | 10,846           | 1,01             | 714              | 0,71                    | 6,2                        |
| Nd (неодим)            | 90                  | 10,979           | 1,08             | 726              | 0,86                    | 8,1                        |
| Pr (празеодим)         | 107                 | 11,027           | 1,09             | 735              | 0,96                    | 8,9                        |

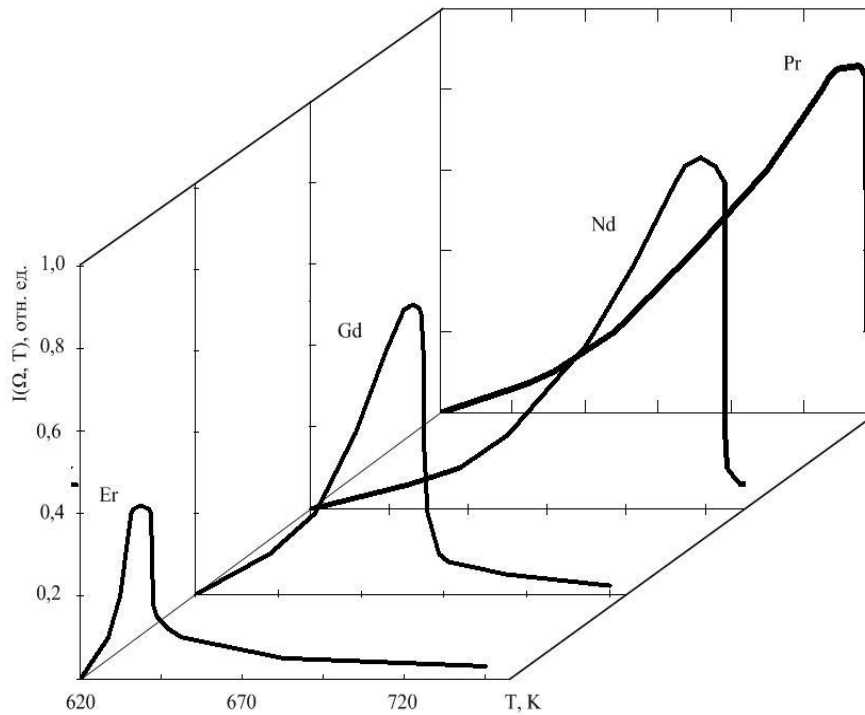


Рисунок 7. Изочастотные зависимости  $I(\Omega, T)$  соединений  $R_3Sb_5O_{12}$  ( $R = Pr, Nd, Gd, Er$ ) для частоты  $\Omega = 10 \text{ см}^{-1}$ , при X(ZZ)Y геометрии рассеяния.

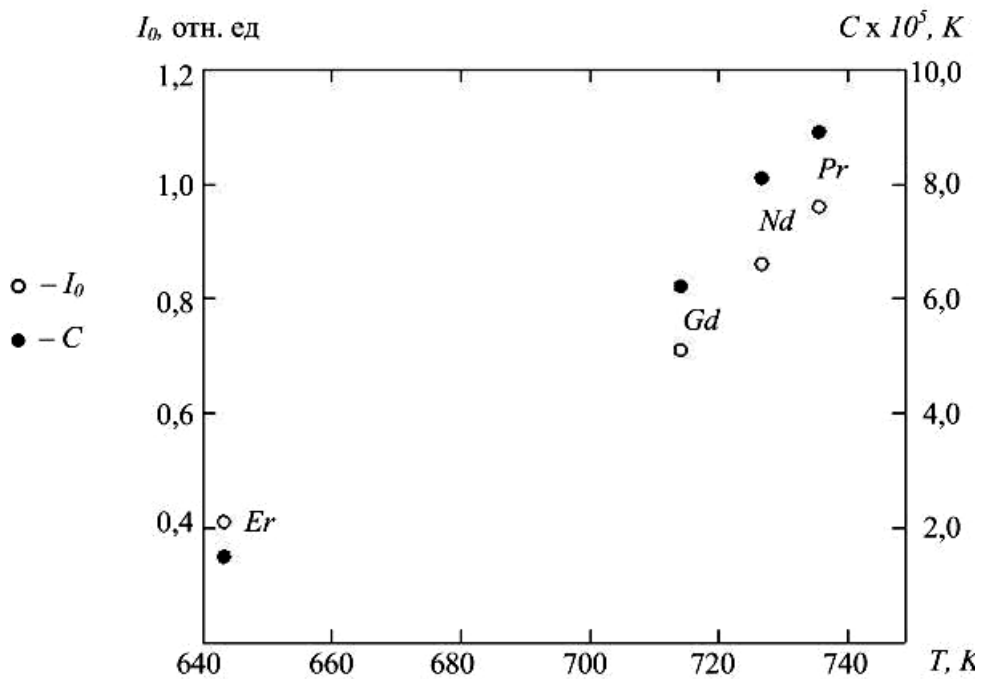


Рисунок 8. Зависимости изочастотной спектральной интенсивности  $I_0$  и константы Кюри – Вейсса  $C$  от температуры фазового перехода.



На рис. 8 приведены значения константы Кюри – Вейсса, которые были вычислены на основе полученных изочастотных зависимостей [7]. Как видно из рисунка, имеется хорошая корреляция между интенсивностью изочастотной зависимости, константы Кюри-Вейсса и положением точки структурного фазового перехода.

**В четвертой** главе диссертации исследовалась связь акустической добротности кристаллов семейства антимонитов с интенсивностью и поляризационными характеристиками квазиупругого рассеяния света на основе неразрушающего метода контроля качества кристаллов, представленного ранее [8]. Суть метода состоит в том, что интенсивность рассеянного в кристаллах света на частотах, близких к падающему излучению (упругое рассеяние), содержит вклады от рассеяния на флуктуациях плотности, на тепловых флуктуациях, а также на дефектах и примесях. Наличие дефектов может сказываться на изменении упругих модулей, фотоупругих констант и флуктуаций анизотропии (в том числе оптической) кристалла. Это может повлиять на степень деполяризации рассеянного света. Степень деполяризации рассеянного света непосредственно связана с акустическими потерями, что позволяет определить величину добротности из измерения поляризационных характеристик рассеянного света на любом заданном участке кристалла, освещенном сфокусированным лазерным лучом. При этом сканирование пятна по объему кристалла позволяет определить пространственное распределение добротности без разрушения кристалла.

На рис. 9 представлена полученная зависимость интенсивности рассеянного света ( $I$ ) от положения поляризатора ( $\theta$ ) при различных значениях добротности кристалла  $\text{Pr}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ . Как видно из рисунка, величина интенсивности рассеянного света увеличивается с уменьшением добротности  $Q$ . Это наиболее отчетливо проявляется при  $\theta = 90^\circ$ , т. е. при полном скрещивании поляризатора относительно поляризации падающего на образец излучения. Именно эта геометрия рассеяния наиболее чувствительна к качеству исследуемого кристалла. В то же время интенсивность рассеяния в малочувствительной геометрии ( $\theta = 0^\circ$ ) может использоваться в качестве нормировки для контроля мощности возбуждающего излучения.

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

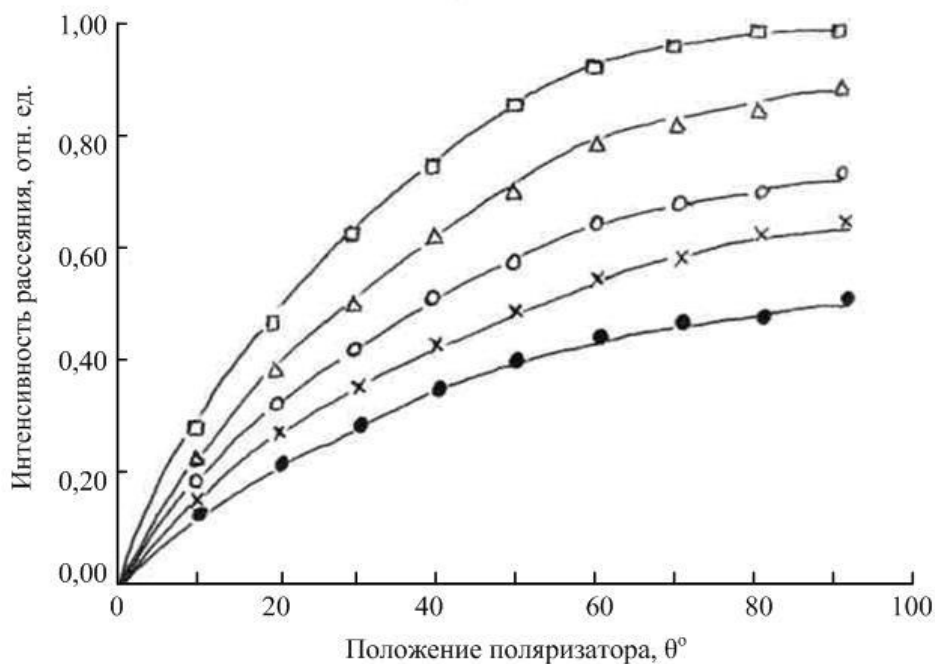


Рисунок 9. Зависимости интенсивности рассеянного света ( $I$ ) от положения поляризатора ( $\theta^\circ$ ) при различных значениях добротности ( $Q$ )  $\text{Pr}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$  ( $\square - 0,05 \times 10^3$ ;  $\Delta - 0,11 \times 10^3$ ;  $\circ - 0,92 \times 10^3$ ;  $\times - 1,12 \times 10^3$ ;  $\bullet - 1,45 \times 10^3$ ).

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

Были проведены измерения для нескольких образцов  $\text{Pr}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$  с неизвестными добротностями, которая была оценена по полученным результатам. Последующие прямые измерения, выполненные методом пьезорезонанса, также подтвердили, что точность оптического метода не хуже  $5\%$ .

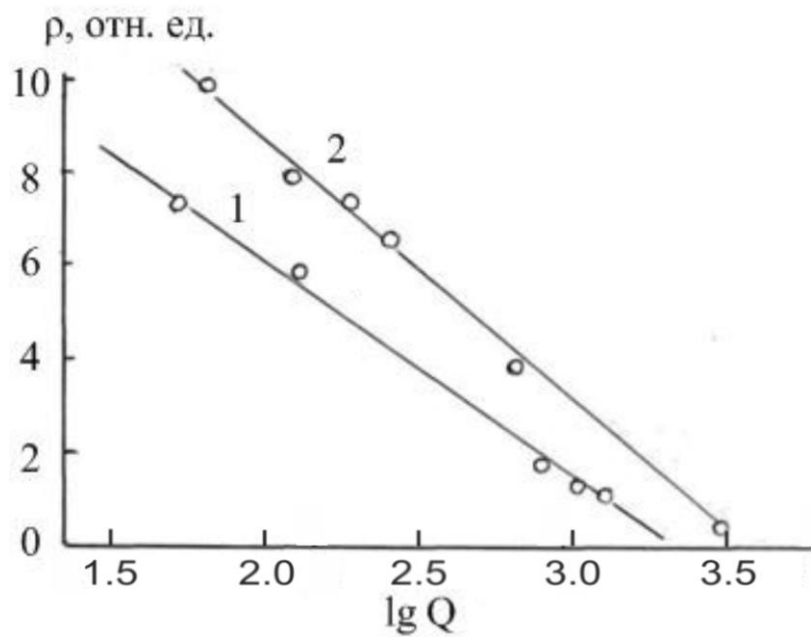


Рисунок 10. Зависимость степени деполяризации ( $\rho$ ) квазиупругого рассеяния света от добротности образцов ( $Q$ ) кристаллов  $\text{Pr}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$  (1) и  $\text{Nb}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$  (2).

**В заключении** приведены основные результаты и выводы работы

## Основные результаты и выводы

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

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

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

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

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

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ:

1. Рахматова З.М., Умаров М.Ф., Ходжибаев А.К., Колебательные спектры пьезоэлектрика антимонита празеодима  $\text{Pr}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ // Вестник Таджикского технического университета им. акад. М. С. Осими № 2(22), 2013 – С. 4-8.
2. Умаров М.Ф., Ходжибаев А.К., Козиев К.С., Особенности структурных и сегнеэлектрических свойств соединений  $R_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$  ( $R = \text{Pr, Nd, Gd, Er}$ ) // Вестник Таджикского национального университета, 1/2(106) – 2013 – С. 96-100
3. Умаров М.Ф., Ходжибаев А.К., Козиев К.С., Ахмедов С.Ш., Диэлектрические свойства кристаллов семейства  $R_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$  ( $R = \text{Pr, Nd, Gd, Er}$ ) // Вестник Таджикского национального университета, 1/2(106) – 2013 – С. 150-155.
4. Умаров М.Ф., Козиев К.С., Раупов Н.Н., Ходжибаев А.К. Структурные фазовые переходы в диэлектрических кристаллах // *Монография*. Худжанд, 2010. – 227 с.
5. Умаров М., Грузиненко В., Втюрин А., Ходжибаев А. Исследование низкочастотной области спектров КРС кристаллов ниобата лития // *Компоненты и технологии*, № 6, 2010. – С. 6-8.
6. Умаров М.Ф., Козиев К.С., Ходжибаев А.К. Оптический метод контроля акустической добротности пьезоэлектрических кристаллов  $\text{Pr}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$  и  $\text{Nb}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$  // *Ученые записки ХГУ им. академика Б. Гафурова*, Худжанд, – 2012. – № 2. – С. 58-63.
7. Умаров. М., Козиев К., Раупов Н., Ходжибаев А., Особенности структурных и сегнеэлектрических свойств соединений  $R_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$  ( $R = \text{Pr, Nd, Gd, Er}$ ) // *Ученые записки ХГУ им. академика Б. Гафурова*, Худжанд, – 2011. – № 4. – С. 11-18.
8. Козиев К. С., Раупов Н.Н., Умаров М., Ходжибаев А.К. Спектры комбинационного рассеяния света (КРС)  $R_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$  ( $R = \text{Pr, Nd, Gd, Er}$ ) // Материалы III Международной научно-практической конференции, г. Душанбе, 22-24 мая 2008г. – С. 221-225.
9. Умаров М., Козиев К.С., Раупов Н.Н., Ходжибаев А.К. КРС – новый метод определения акустической добротности в пьезоэлектрических кристаллах // Материалы Международной конференции

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

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

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

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

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

## ЛИТЕРАТУРА

1. Курбанов Х.М., Цейтлин М.Н., Бигурин Р.Ч. и др. Гидротермальный синтез и физико-химические свойства монокристаллов  $R_3Sb_5O_{12}$  ( $R = La, Pr, Tb, Yb$ ) со структурой типа  $R_3Sb_5O_{12}$  // Доклады АН РТ. – 1981. – Т. 24, № 8. – С. 494–498.
2. Гукалова А.Г., Глякин В.П., Цейтлин М.Н. Структурные исследования антимонитов празеодима и индия // Координационная химия. – 1987. – Т. 13, № 7. – С. 918-921.
3. Курбанов Х.М., Бутикова Н.Б., Гукалова А.Г., Глякин В.Т. Кристаллическая структура антимонита празеодима  $Pr_3Sb_5O_{12}$  // Доклады АН СССР. – 1985. – Т.281, №5. – С. 1119-1121.

4. Venevtsev Yu. N., Bychurin R. Ch., Kurbanov Kh.M. Ferro- and piezoelectrics of a new structural type  $R_3Sb_5O_{12}$  (R – In, Se, La, Pr, Tb, Yb) // *Ferroelectrics*. – 1982. – Vol. 45, no 3. – P. 211.
5. I. Botto, E.J. Baran, C. Cascales, I. Rasines, R. Saez Puche, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 52, 431 (1991)L
6. В.П. Глякин. Кандидатская диссертация, Душанбе, Акад. Наук Тадж. ССР, физико-технический институт им. С.У. Умарова, 1989.
7. Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А., Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики.- Л.:Наука,1971.-С. 475
8. Умаров М., Юрин М., Грузиненко В., Миленин П. Спектроскопическое исследование качества пьезоэлектрических кристаллов // *Наноиндустрия*. – 2010. – № 1. – С. 42 –44.

Подписано в печать 13.04.2015 г.  
Формат 60 x 90/16. Усл. печ. л. 1. Тираж 60 экз. Заказ № 3  
Отпечатано в УОП ФГБУН Институт физики  
им. Л. В. Киренского СО РАН  
660036, Красноярск, Академгородок, 50 стр. 38