

**ОСОБЕННОСТИ  
СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ  
СВОЙСТВ КРИСТАЛЛОВ НИОБАТА  
БАРИЯ СТРОНЦИЯ ПРИ  
ПРИБЛИЖЕНИИ К ТЕМПЕРАТУРЕ  
ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА**

**Каюмзода Абдумалик Каюм**, к.физ.-мат. наук, доцент кафедры методики преподавания физики ГОУ «ХГУ имени акад.Б.Гафурова» (Таджикистан, Худжанд); **Умаров Максуджон Файзулович**, д.физ.-мат. наук, профессор кафедры биомедицинской техники Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Вологодский государственный университет» (Вологда, Россия); **Козиев Камолiddин Сангинович**, к.физ.-мат.наук, доцент кафедры естественных наук, Таджикский горно-металлургический институт (Таджикистан, Бустон)

**ХУСУСИЯТИ  
ХОСИЯТИ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИИ  
КРИСТАЛЛХОИ НИОБИТ БАРИИ  
СТРОНСИИ НАЗДИК БА  
ҲАРОРАТҲОИ ГУЗАРИШИ ФАЗАВӢ**

**Каюмзода Абдумалик Қаюм**, н.и.физ.-мат., дотсенти кафедраи методикаи таълими физикаи МДТ «ДДХ ба номи акад.Б.Ғафуров» (Тоҷикистон, Хуҷанд); **Умаров Мақсудҷон Файзулович**, д.и.физ.-мат., профессори кафедраи биотиббии Муассисаи таълимии федералии давлатии буҷетии таҳсилоти олии «Донишгоҳи давлатии Вологда», (Вологда, Русия); **Қозиев Камолiddин Сангинович**, н.и.физ.-мат., дотсенти кафедраи илмҳои табиӣи Донишқадаи кӯҳӣ – металлургии Тоҷикистон (Тоҷикистон, Бӯстон)

**FEATURES OF FERROELECTRIC  
PROPERTIES OF BARIUM  
STRONTIUM NIOBATE CRYSTALS  
NEAR THE PHASE TRANSITION  
TEMPERATURE**

**Kayumzoda Abdumalik Kayum**, Candidate Of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor, Department of Physics Teaching Methods, SEI “Khujand State University named after academician B.Gafurov”, (Tajikistan, Khujand), **E-mail: [abdumalik-kosta68@mail.ru](mailto:abdumalik-kosta68@mail.ru)**; **Umarov Maksudzhon Faizuloevich**, Dr. of Physical and Mathematical Sciences, Professor of the Department of Biomedical Engineering Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education «Vologda State University», (Vologda, Russia), **E-mail: [umma54@rambler.ru](mailto:umma54@rambler.ru)**; **Koziev Kamoludin Sanguinovich**, Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor of the Department of Natural Sciences, Tajik Mining and Metallurgical Institute, Tajikistan, Buston), **E-mail: [koziev\\_k@mail.ru](mailto:koziev_k@mail.ru)**

**Ключевые слова:** сегнетоэлектрик, комбинационное рассеяние света, НБС, изочастотная зависимость.

С использованием методов спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) проведены исследования динамики кристаллической решетки нелинейных кристаллов  $Ba_xSr_{1-x}Nb_2O_6$  с различными химическими составами ( $x = 0,25, 0,39, 0,50, 0,67, 0,75$ ) в широком интервале температур (300-700 K), включая температуру фазового перехода. Установлена корреляция между температурой сегнетоэлектрического фазового перехода и концентрацией бария в кристаллах НБС.

**Калидвожаҳо:** сегнетоэлектрик, парокандашавии комбинатсионии рӯшноӣ, СКР, вобастагии басомадӣ.

Бо истифода аз усулҳои спектроскопии комбинатсионии Раман (СКР) мо динамикаи панҷараи булӯрии кристаллҳои ғайрихаттии  $Ba_xSr_{1-x}Nb_2O_6$ -ро бо таркибҳои гуногуни химиевӣ ( $x = 0,25, 0,39, 0,50, 0,67, 0,75$ ) дар доираи васеи ҳарорати (300-700 K), аз ҷумла гузариши ҳарорати фазавиро омӯхтем. Байни ҳарорати гузариши фазавии сегнетоэлектрикӣ ва консентратсияи барий дар кристаллҳои СКР коррелятсия муқаррар карда шуд.

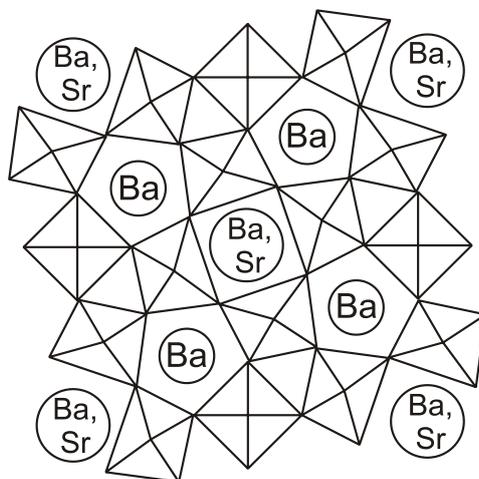
**Keywords:** ferroelectric, Raman scattering, NBS, isofrequency dependence.

*Using Raman spectroscopy (Raman) spectroscopy methods, we studied the dynamics of the crystal lattice of nonlinear  $Ba_xSr_{1-x}Nb_2O_6$  crystals with different chemical compositions ( $x = 0.25, 0.39, 0.50, 0.67, 0.75$ ) in a wide temperature range (300-700 K), including temperature phase transition. A correlation has been established between the temperature of the ferroelectric phase transition and the barium concentration in NBS crystals.*

В настоящее время физика сегнетоэлектриков является одним из важных и практически значимых разделов физики твердого тела. Практическое применение сегнетоэлектриков в разных областях техники обусловлено их основными свойствами: высоким значением диэлектрической проницаемости, большой пьезоэлектрической активностью, диэлектрической и оптической нелинейностью, наличием спонтанной поляризации и связанного с ней пироэлектрического эффекта. Это связано с тем, что, с одной стороны, кристаллы обладают многочисленными практически значимыми физическими характеристиками, а с другой – способны менять свои свойства и характеристики под влиянием различных внешних воздействий и факторов, таких как: электрические и магнитные поля, оптическое излучение, температура и т. п. В процессе выращивания кристаллов относительно больших размеров в них неизбежно возникают пространственные неоднородности, связанные с локальными отклонениями от стехиометрии состава, кластеризацией дефектов и т. д. Области пространственной неоднородности кристалла, испытывающего фазовый переход, могут становиться зародышами новой фазы и тем самым обуславливать изменения тепловых, механических, электрических и других его свойств. В связи с этим возникает необходимость изучения термического поведения структуры и физических свойств кристаллов, что влечет за собой поиск и разработку методов, позволяющих проводить такие исследования. Среди них весьма эффективным методом и широко применяемым является метод лазерной спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС).

В представленной работе исследованы нелинейные сегнетоэлектрические кристаллы ниобата бария стронция (НБС)  $Ba_xSr_{1-x}Nb_2O_6$  ( $0,25 \leq x \leq 0,75$ ) спектроскопическим методом КРС, которые обладают аномально высокой диэлектрической проницаемостью и большим электрическим коэффициентом [1, с.147-149]. Для них характерна также широкая полоса прозрачности и большой показатель преломления [2, с.58-61]; в сочетании с высокими нелинейными оптическими характеристиками это обуславливает возможность их применения в приборах микроэлектроники в качестве эффективных модуляторов света, удвоителей частоты излучения и т. д. Кроме того, кристаллы НБС являются привлекательными материалами для новых оптико-электронных устройств.

Кристаллы  $Ba_xSr_{1-x}Nb_2O_6$  принадлежат к семейству сегнетоэлектриков со структурой тетрагональных калиево-вольфрамовых бронз [1, с. 161-163]. В сегнетоэлектрической фазе они характеризуются точечной группой симметрии  $C_{4v}$  ( $4mm$ ). На рис. 1 приведена проекция структуры кристалла в направлении оптической оси [001]. Основу кристаллической решетки этого кристалла составляют октаэдры  $Nb_2O_6$ , соединенные между собой таким образом, что образуются пяти-, четырех- и треугольные каналы.



**Рисунок №1. Проекция структуры кристаллической решетки кристалла НБС на плоскость, перпендикулярную оси четвертого порядка.**

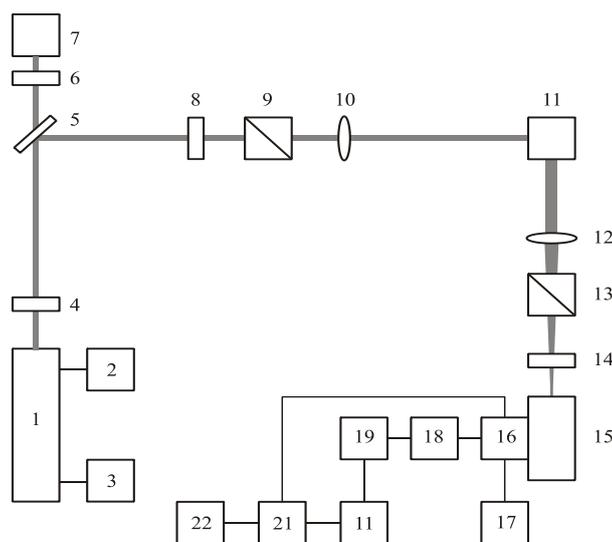
Кристаллы НБС представляют собой одноосные отрицательные кристаллы с полосой пропускания от 0,3 до 6 мкм, характеризуется большими значениями пьезоэлектрических, пироэлектрических и электрооптических коэффициентов [2, с.111-113]. Для них получена высокоэффективная генерация второй оптической гармоники [3, с. 303–308]. Авторами [4, с. 993-998; 5, с. 1638-1642] исследованы оптические свойства и температурные зависимости частот и полиширин кристаллов НБС.

**Целью работы** является исследование методом спектроскопии КРС структуры и физических свойств твердых кристаллов  $Ba_xSr_{1-x}Nb_2O_6$  с различными химическими составами ( $x = 0.25, 0.39, 0.50, 0.67, 0.75$ ) в широком интервале температур, включая температуру фазового перехода.

**Материал и методы исследования.** Для исследования использовались прозрачные монокристаллы НБС в виде параллелепипедов с размерами  $12 \times 5 \times 5$  мм<sup>3</sup> (наибольшая сторона соответствовала направлению оптической оси  $Z$ ). Для возбуждения рассеянного излучения применялся гелий-неоновый лазер с линией генерации 632.8 нм и средней мощностью  $\sim 10$  мВт. Регистрация спектров КРС проводилась на спектрометре ДФС-24 при спектральной ширине щели  $0,5$  см<sup>-1</sup>.

Нагревание кристалла осуществлялось в оптическом термостате, позволяющем проводить измерения в широком интервале температур  $300 \div 1000$  К. Температура кристалла измерялась хромель-алюмелевой термопарой с точностью  $\sim 0,1$  К. Исследования проводились при геометриях рассеяния  $X(ZZ)Y$  и  $X(ZX)Y$  (обозначения осей соответствуют тетрагональной фазе кристалла). В первом случае, согласно правилам отбора, проявляются колебания  $A_1(TO)$ , симметрия которых соответствует флуктуациям параметра порядка исследуемого фазового перехода, а во втором – колебания типа  $E$ .

На рисунок № 2 приведена структурная схема фотоэлектрического метода записи спектров со схемой усиления по переменному току.



**Рисунок № 2. Структурная схема фотоэлектрического метода регистрации спектров КРС в кристаллах.**

1 – лазер.

2 – источник питания лазера.

3 – вакуумная система.

4 – модулятор с датчиком опорного сигнала.

5 – поворотное зеркало.

6 – фотодиод.

7 – измеритель мощности.

8 и 14 – светофильтры.

9 и 13 – поляризаторы.

10 и 12 – фокусирующие линзы.

11 – образец, 15 – спектрометр.

16 – фотоумножитель с холодильником.

17 – источник питания фотоумножителя.

18 – узкополосный усилитель.

19 – синхронный детектор.

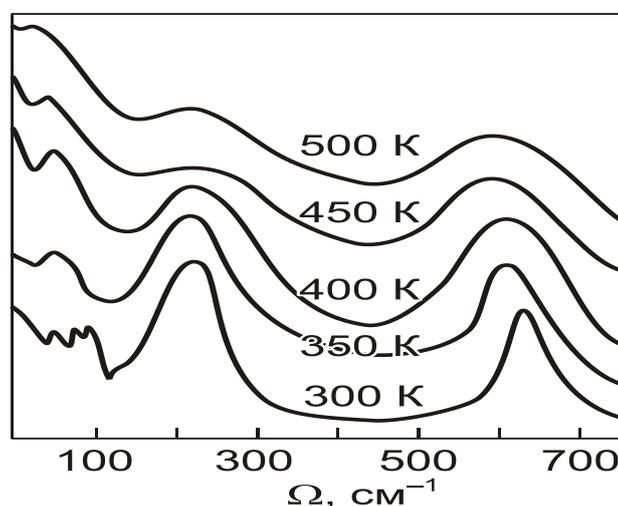
20 – регистрирующий потенциометр.

21 – аналого-цифровой преобразователь.

22 – ЭВМ.

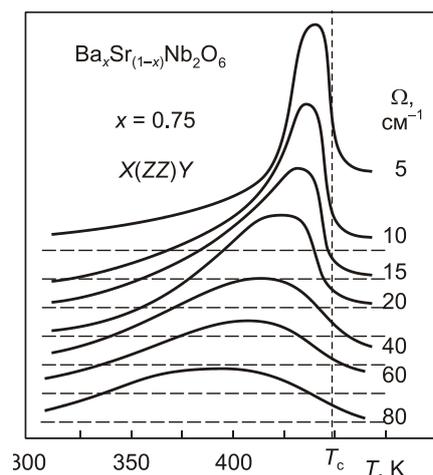
**Результаты и их обсуждение.** На рисунке 3 приведены температурные зависимости спектров КРС кристалла НБС для  $x = 0,50$  при  $X(ZZ)Y$  геометрии рассеяния. Как видно из этих спектров, в низкочастотной области имеется несколько решеточных мод, обусловленных, по-видимому, трансляционными колебаниями подрешеток бария, стронция и октаэдров. При нагревании кристалла происходит сильное перекрытие низкочастотных мод полос КРС; особенно это проявляется вблизи температуры сегнетоэлектрического фазового перехода. В соответствии с известной динамической теорией сегнетоэлектричества возрастание диэлектрической проницаемости в точке перехода связано с обращением в нуль частоты мягкой моды, ответственной за неустойчивость кристаллической решетки.

Однако, как видно из рис. 3, в данном случае проследить за поведением такой моды с помощью обычной методики не удастся. В связи с этим, в настоящей работе были предприняты исследования сегнетоэлектрического фазового перехода в кристаллах  $Ba_xSr_{1-x}Nb_2O_6$  изочастотным методом КРС, т.е. регистрация спектров КРС при фиксированных частотах [6, с. 96-100].



**Рисунок № 3. Температурная зависимость спектров КРС кристалла НБС для  $x = 0,50$  при  $X(ZZ)Y$  геометрии рассеяния.**

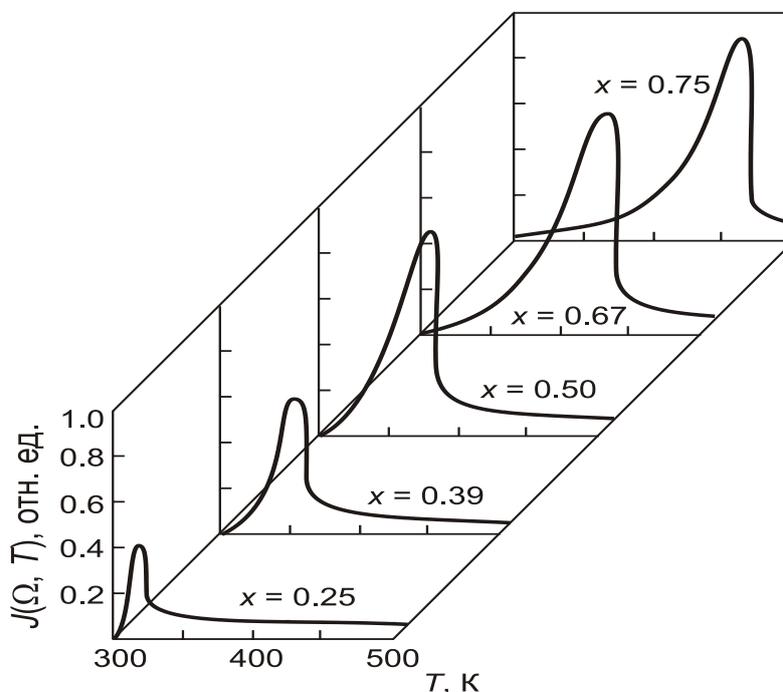
Изочастотные зависимости были построены для частот  $\Omega$ , равных 5, 10, 15, 20, 40, 60 и 80  $\text{см}^{-1}$ . На рис. 4 приводятся полученные нами изочастотные зависимости спектральной интенсивности  $J(\Omega, T)$  для концентрации  $x = 0,75$  при  $X(ZZ)Y$  геометрии рассеяния. Горизонтальные штриховые линии при этом соответствуют уровню фона. Как видно из этого рисунка, вблизи точки сегнетоэлектрического фазового перехода  $T_c = 473 \text{ K}$  с уменьшением частоты, положение максимума интенсивности постепенно приближается к температуре фазового перехода, а величина этого максимума возрастает. Для кривых, соответствующих  $\Omega = 5, 10$  и  $15 \text{ см}^{-1}$ , отчетливо заметен резкий спад интенсивности в точке сегнетоэлектрического перехода. Выше температуры этого перехода изочастотный сигнал медленно уменьшается, выходя на насыщение.



**Рисунок №4. Изочастотные температурные зависимости  $J(\Omega, T)$  для НБС ( $x = 0,75$ ) при  $X(ZZ)Y$  геометрии рассеяния.**

Для геометрии рассеяния  $X(ZX)Y$  на изочастотных зависимостях каких-либо максимумов не проявляется, и происходит лишь спад интенсивности в диапазоне  $\sim 5$  К ниже температуры сегнетоэлектрического перехода.

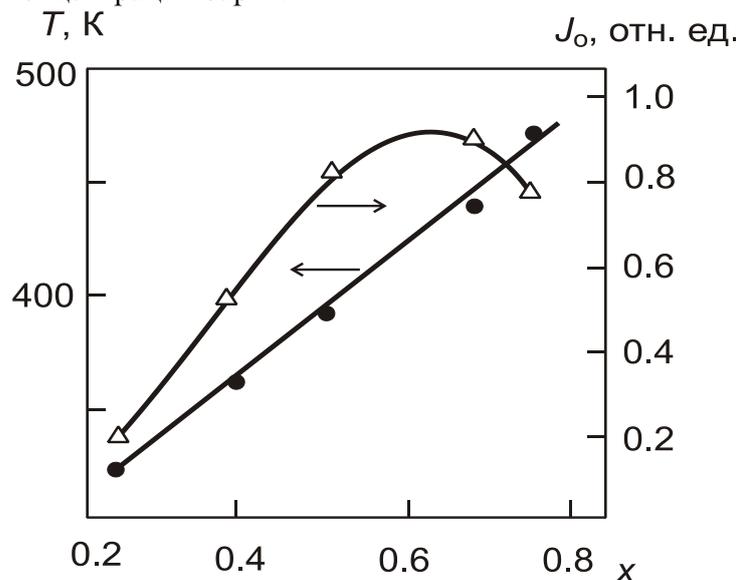
При изменении концентрации ионов бария в изочастотном спектре для геометрии рассеяния  $X(ZZ)Y$  наблюдаются в этом существенные изменения. На рис. 5 представлены изочастотные зависимости КРС кристалла НБС для концентраций  $x = 0,25, 0,39, 0,50, 0,67$  и  $0,75$ . при  $\Omega = 0$ . Как видно на рис. 5, с ростом концентрации бария положение точки фазового перехода смещается в сторону высоких температур; одновременно увеличивается интенсивность рассеянного света. Максимальная интенсивность рассеянного излучения наблюдается при  $x = 0,67$ . Как отмечалось в [7, с.14-17], твердый раствор НБС с концентрацией  $x = 0,67$  характеризуется наиболее упорядоченной кристаллической структурой и обладает наибольшим скачком спонтанной деформации, скачком энтропии и теплотой перехода, а также и наибольшими значениями аномальной части коэффициента линейного термического расширения.



**Рисунок № 5. Изочастотные зависимости  $J(\Omega, T)$  кристалла НБС при различных концентрациях бария ( $\Omega = 0$ ).**

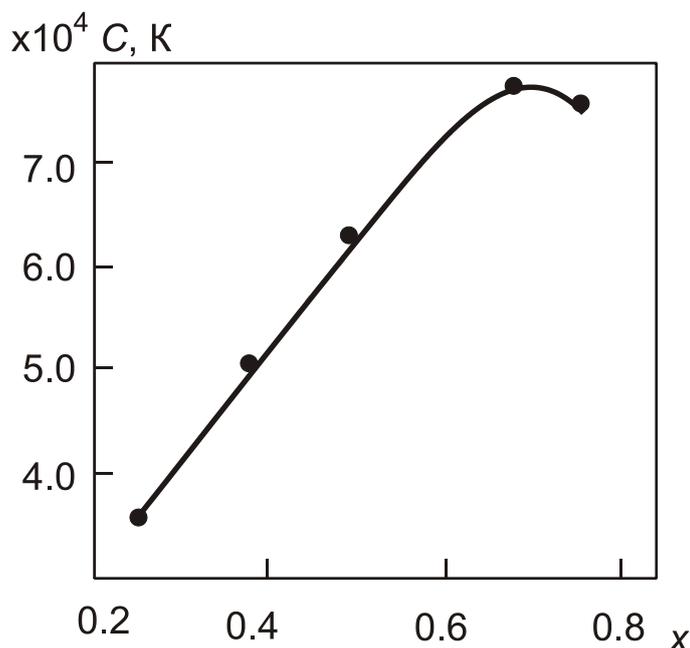
На основе данных рис. 5 были определены изменения температуры фазового перехода и интенсивности рассеяния от концентрации бария; полученные зависимости показаны на рис. 6.

Как видно из этого рисунка, максимальное значение интенсивности наблюдается при концентрации  $x = 0,67$ . В то же время наблюдается монотонное увеличение температуры фазового перехода от концентрации бария.



**Рисунок № 6.** Зависимости температуры фазового перехода и интенсивности рассеянного света от концентрации бария в кристаллах НБС.

С использованием экспериментальных данных нами определены значения константы Кюри-Вейсса для всех исследуемых концентраций бария (рис. 7). Как видно из этого рисунка, максимальное значение константы также наблюдается при  $x = 0,67$ .



**Рисунок №7.** Зависимость константы Кюри-Вейсса (С) от концентрации бария в кристаллах НБС.

#### Заключение

Выполненный анализ изочастотных зависимостей позволил провести исследование мягких мод в кристаллах ниобата бария-стронция при различных значениях концентрации бария в условиях сильного затухания эффективной мягкой моды. Общие свойства наблюдаемых зависимостей в кристаллах ниобата бария-стронция удалось описать на основе приближения одной эффективной мягкой моды. В результате выполненных измерений был получен температурный коэффициент мягкой моды, сделаны оценки константы Кюри-Вейсса и ряда других величин, характеризующих особенности переходного поведения параметров кристалла НБС, хорошо согласующиеся с имеющимися литературными данными.

Обнаружен эффект возрастания интенсивности центральной компоненты и константы Кюри-Вейсса вблизи температуры фазового перехода при концентрации бария  $x = 0,67$ . Нами установлена корреляция между температурой сегнетоэлектрического фазового перехода и концентрацией бария в кристаллах НБС.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Кузьминов, Ю.С. Сегнетоэлектрические кристаллы для управления лазерным излучением / Ю.С. Кузьминов//Наука, М. (1982). 400 с.
2. Лайнс, М., Сегнетоэлектрики и родственные им материалы / М Лайнс, А. Гласс // . –М.: Мир. – 1981. – 414 с.
3. Пугачев, А.М., Исследование нелинейно-оптического отклика на локальных полярных неоднородностях в кристаллах ниобата бария стронция различного химического состава / А.М. Пугачев, И.В. Зайцева, В.К. Малиновский, Н.В. Суровцев, Л.И. Ивлева, П.А. Лыков // Известия РАН. Серия физическая, 2018, № 3, Т. 82. С. 303–308.
4. Широков, В.Б. Оптические свойства пленок ниобата бария стронция / В.Б. Широков, А.В. Павленко, Д.В. Стрюков, Ю.В. Ревинский // SBN. ФТТ, 2018, № 5, Т. 60, С. 993-998.
5. Матяш, Я.Ю. Фазовые превращения в ниобате бария-стронция SBN-50 в интервале температур от 80 до 700 К по данным спектроскопии КРС / Я.Ю. Матяш, А.С. Анохин, А.В. Павленко//ФТТ, 2022, № 11, Т. 64, С. 1638-1642.
6. Умаров, М. Исследование передемпфированных мягких мод методом изочастотного комбинационного рассеяния света в кристаллах. –Дисс...канд. физ. –мат. наук / Красноярск, 1983. – 184 с.
7. Кадыров, А. Л. Особенности неупругого рассеяния света в кристаллах  $Ba_xSr_{1-x}Nb_2O_6$  вблизи температуры сегнетоэлектрического фазового перехода / А.Л. Кадыров, К. С. Козиев, М. Умаров // Национальный патентно-информационный Центр под № 54(1599) от 02 июня 2003г. – 16 с.

#### REFERENCES:

1. Kuzminov, Yu.S. Ferroelectric crystals for controlling laser radiation / Yu.S. Kuzminov // Science, М. (1982). 400 p.
2. Lines, M., Ferroelectrics and related materials / M Lines, A. Glass // . – М.: Peace. – 1981. – 414 p.
3. Pugachev, A.M., Study of nonlinear optical response to local polar inhomogeneities in barium strontium niobate crystals of various chemical compositions / A.M. Pugachev, I.V. Zaitseva, V.K. Malinovsky, N.V. Surovtsev, L.I. Ivleva, P.A. Lykov // . News of the Russian Academy of Sciences. Physical series, 2018, No. 3, T. 82, P. 303–308.
4. Shirokov, V.B., Optical properties of strontium barium niobate films / V.B. Shirokov, A.V. Pavlenko, D.V. Stryukov, Yu.V. Revinsky // SBN. FTT, 2018, no. 5, T. 60, pp. 993-998.
5. Matyash, Ya.Yu. Phase transformations in barium-strontium niobate SBN-50 in the temperature range from 80 to 700 K according to Raman spectroscopy data / Ya.Yu. Matyash, A.S. Anokhin, A.V. Pavlenko // FTT, 2022, No. 11, T. 64, P.1638-1642.
6. Umarov M. Study of overdamped soft modes using isofrequency Raman scattering in crystals. - Diss...cand. physical -mat. Sciences / Krasnoyarsk, 1983. – 184 p.
7. Kadyrov, A.L., Features of inelastic light scattering in  $Ba_xSr_{1-x}Nb_2O_6$  crystals near the ferroelectric phase transition temperature / A.L. Kadyrov, K. S. Koziev, M. Umarov // National Patent Information Center No. 54 (1599) dated June 02, 2003. – 16 p.