06

Особенности дефектной структуры нелинейно-оптических монокристаллов $LiNbO_3$:Zn:Mg

© Р.А. Титов,[1] Л.А. Бобрева,[1] М.В. Смирнов,[1] А.С. Крылов,[2] А.Н. Втюрин,[2] М.Н. Палатников,[1] И.В. Бирюкова,[1] С.М. Маслобоева,[1] Н.А. Теплякова,[1] А.А. Габаин,[1] Н.В. Сидоров[1]

[1]Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева, Федеральный исследовательский центр „Кольский научный центр РАН“,
184209 Апатиты, Мурманская обл., Россия
[2]Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Федеральный исследовательский центр „Красноярский научный центр СО РАН“,
660036 Красноярск, Россия
e-mail: r.titov@ksc.ru

Поступило в Редакцию 19 июня 2025 г.
В окончательной редакции 15 октября 2025 г.
Принято к публикации 18 октября 2025 г.

Методами спектроскопии комбинационного рассеяния света, ИК-спектроскопии в области валентных колебаний OH–групп, фотоиндуцированного рассеяния света и лазерной коноскопии исследованы особенности дефектной структуры нелинейно-оптических монокристаллов двойного легирования $LiNbO_3$:Zn:Mg(3.91:1.01 mol.% ZnO и MgO) и $LiNbO_3$:Zn:Mg(4.48:1.04 mol.% ZnO и MgO), выращенных методом Чохральского из шихты различного генезиса. Показано, что кристаллы являются химически и оптически однородными, обладают низким эффектом фоторефракции. Анализ поведения линии спектра комбинационного рассеяния света с частотой $120\,cm^{-1}$ показал, что кристалл $LiNbO_3$:Zn:Mg(3.91:1.01 mol.% ZnO и MgO) обладает более совершенной катионной подрешеткой. В ИК-спектре кристалла $LiNbO_3$:Zn:Mg(4.48:1.04 mol.% ZnO и MgO) обнаружены линии ($3498-3548\,cm^{-1}$), соответствующие валентным колебаниям атомов водорода в гидроксильных группах комплексных дефектов Zn^{3-}_{Nb}–OH и Mg^{+}_{Li}–Mg^{3-}_{Nb}–OH. Данные линии смещены в длинноволновую область спектра, что свидетельствует о проявлении пороговых эффектов в кристалле $LiNbO_3$:Zn:Mg(4.48:1.04 mol.% ZnO и MgO) при повышении концентрации цинка от 3.91 mol.% до 4.48 mol.% и магния от 1.01 mol.% до 1.04 mol.%.

Ключевые слова: ниобат лития, двойное легирование, OH–группы, точечные и комплексные дефекты, спектроскопия комбинационно рассеянного света, лазерная коноскопия, фотоиндуцированное рассеяние света.

DOI: 10.61011/JTF.2026.02.62289.152-25

Введение

В настоящее время востребованы функциональные материалы различного назначения на основе сегнетоэлектрического монокристалла ниобата лития ($LiNbO_3$, LN), обладающего высокими значениями акустооптических, электрооптических, нелинейно-оптических коэффициентов, фоторефрактивным эффектом („optical damage“), широким окном прозрачности от 0.25 до $5.5\,\mu m$, что позволяет использовать его для создания различных материалов (оптические материалы для видимого, ближнего и среднего ИК-диапазонов и др.) [1–9]. В соответствии с фазовой диаграммой Nb_2O_5–Li_2CO_3 для фазы ниобата лития (обладает кислородно-октаэдрической структурой) характерна широкая область гомогенности [2,3,10,11]. Его химическую формулу, как фазы переменного состава, можно представить в виде $LiNbO_3$:Nb,Me (где Me — примесный металл). Физические характеристики монокристалла $LiNbO_3$ и материалов на его основе определяются величиной стехиометрии R (где $R = [Li]/[Nb]$), особенностями локализации легирующих катионов металлов в кристалле и особенностями его дефектной структуры. Кристалл ниобата лития является гетеродесмическим, в нем присутствуют разные виды взаимодействий между структурными единицами, существенно различающие по энергии: ковалентное взаимодействие, электростатическое взаимодействие и водородная связь. При этом, варьируя параметры роста монокристаллов, технологию получения легированной шихты, тип и концентрацию легирующих элементов, а также их комбинацию, можно достаточно тонко регулировать физические характеристики кристаллов $LiNbO_3$.

В структуре кристалла $LiNbO_3$, помимо кислородных октаэдров O_6, соединенных ребрами и гранями [2,12], присутствуют кислородные тетраэдры O_4, которые являются компенсаторами деформационных изменений кислородного каркаса кристалла [13]. Внутри кислородных октаэдров находятся катионы Li^+ и Nb^{5+}, а также катионы легирующих металлов. Одна треть октаэдров всегда остается вакантной, в то время как оставшаяся часть октаэдров содержит катионы металлов. Такая структура

позволяет легировать кристалл широким спектром различных металлов. Порядок чередования ионов металлов вдоль полярной оси кристалла определяется составом кристалла и особенностями технологий его получения. С повышением концентрации легирующего элемента в кристалле появляются концентрационные пороги, при прохождении которых пространственная группа симметрии элементарной ячейки кристалла $LiNbO_3$ не изменяется, но изменяются порядок чередования основных и примесных катионов вдоль полярной оси кристалла и параметры элементарной ячейки [3].

Применение кристаллов $LiNbO_3$ для преобразования, модуляции и генерации лазерного излучения ограничено эффектом фоторефракции. Эффект фоторефракции сопровождается искажением волнового фронта электромагнитной волны, проходящей через кристалл, и фотоиндуцированным рассеянием света (ФИРС) на лазероиндуцированных дефектах [3,4,14]. Снизить эффект фоторефракции можно введением в структуру кристалла нефоторефрактивных катионов металлов, обладающих постоянной степенью окисления (Mg^{2+}, Zn^{2+}, In^{3+}, Sc^{3+}, Zr^{4+} и др.), не изменяющих свое зарядовое состояние при воздействии света [3,4,6,15]. Такие катионы (ODRI — „optical-damage-resistant ions“ [6]) повышают устойчивость кристаллов $LiNbO_3$ к оптическому повреждению. Введение в кристалл ODRI в малых количествах не приводит к полному подавлению эффекта фоторефракции. Однако в данном случае сохраняется композиционная и оптическая однородность кристаллов, что является крайне важным в технологии получения высокосовершенных оптических материалов. Наиболее существенного снижения эффекта фоторефракции можно добиться путем введения в структуру кристалла больших концентраций ODRI, близких к пороговым значениям и выше. Однако введение в структуру кристалла таких концентраций нефоторефрактивных катионов металлов, к сожалению, оказывает негативное влияние на химическую и композиционную однородность легированных кристаллов, а также приводит к формированию в его структуре различных точечных и комплексных структурных дефектов.

При концентрационном пороге происходит изменение механизма вхождения легирующего элемента (Me) и основных (Li, Nb) элементов в структуру кристалла [3,4,15]. Величины основных концентрационных порогов (индивидуальных) для катионов Zn^{2+}(5.19 mol.%) и Mg^{2+}($\approx$ 5.5 mol.%) установлены в работах [3,4,15]. Несмотря на то, что величины данных концентрационных порогов (магния и цинка) в кристаллах одинарного легирования известны, а также изучено их проявление в формировании особенности первичной и вторичной (дефектной) структуры кристаллов $LiNbO_3$:Zn и $LiNbO_3$:Mg, на данный момент не в полной мере исследованы особенности проявления концентрационных порогов (и их величин) в кристаллах $LiNbO_3$:Zn:Mg. Особенно это касается малых (не основных) концентрационных порогов, незначительно изменяющих состояние дефектной структуры кристаллов. При этом солегирование двумя примесями, устойчивыми к оптическому повреждению, может взаимно усилить их влияние на физические свойства кристалла $LiNbO_3$ [16]. Это открывает возможности для разработки новых и усовершенствования существующих технологий получения высокосовершенных легированных кристаллов $LiNbO_3$ с заданными характеристиками. Так, изменяя концентрацию двух легирующих элементов и метод их введения в структуру кристалла, учитывая их индивидуальное влияние в широком диапазоне концентраций на дефектную структуру кристалла, его фоторефрактивные свойства, оптическую и композиционную однородность, можно в более широком диапазоне, по сравнению с одинарным легированием, изменять свойства и характеристики материалов. К настоящему времени получены и исследованы некоторые свойства следующих монокристаллов $LiNbO_3$ двойного легирования:

$LiNbO_3$:Zn:Mg [17–21],	$LiNbO_3$:Zn:In [16],
$LiNbO_3$:Zn:Fe [22],	$LiNbO_3$:Yb:Pr [23],
$LiNbO_3$:Cr:Cu [24],	$LiNbO_3$:Er:Tm [25],
$LiNbO_3$:Er:Zn [26],	$LiNbO_3$:Hf:Dy [27],
$LiNbO_3$:Nd:MgO [28],	$LiNbO_3$:Pr:Mg [29],
$LiNbO_3$:Zr:Dy [30],	$LiNbO_3$:In:Dy [31],
$LiNbO_3$:Yb:Er [32],	$LiNbO_3$:Ce:Mn [33]

и др.

Авторы работы [21] исследовали серию кристаллов двойного легирования $LiNbO_3$:Mg(3.0 mol.%):Zn(1.0, 2.0 и 3.0 mol.%) методом ИК-спектроскопии. В настоящей работе показано, что количество пиков на ИК-спектрах исследованных кристаллов изменяется: 3482 cm^{-1} для кристалла $LiNbO_3$:Mg:Zn(3.0:1.0 mol.%); 3482 и 3533 cm^{-1} для кристалла $LiNbO_3$:Mg:Zn(3.0:2.0 mol.%); 3533 cm^{-1} для кристалла $LiNbO_3$:Mg:Zn(3.0:3.0 mol.%). Такое поведение линий с частотами 3482 и 3533 cm^{-1} (снижение интенсивности первой и повышение интенсивности второй при возрастании концентрации Zn) авторы работы [21] связали с уменьшением концентрации дефектов Nb_{Li} в кристалле $LiNbO_3$:Mg:Zn.

В работе [19] методами лазерной коноскопии и фотоиндуцированного рассеяния света установлено, что гомогенно легированные кристаллы $LiNbO_3$:Zn:Mg (легирующая примесь вводится в прекурсор Nb_2O_5) обладают высокой стойкостью к повреждению лазерным излучением и оптической однородностью. В работе [20] было показано, что особенности упорядочения структурных единиц катионной подрешетки и состояние дефектной структуры монокристаллов $LiNbO_3$:Zn:Mg(3.45:1.41 mol.%) и $LiNbO_3$:Zn:Mg(3.45:1.22 mol.%), полученных по технологии гомогенного и прямого легирования соответственно, определяет скорее магний, чем цинк. В связи с этим актуально проведение дополнительных исследований, направленных на изучение особенностей дефектной структуры кристаллов $LiNbO_3$:Zn:Mg разного генезиса, которые содержат меньшую концентрацию катионов

Mg($\approx$ 1 mol.% MgO) и более высокую концентрацию катионов Zn($\approx$ 4 mol.% ZnO и выше). Близкая и фиксированная концентрация катионов Mg должна сделать менее выраженным их превалирующее воздействие на особенности дефектной структуры кристаллов по сравнению с катионами Zn, а введение в структуру кристаллов $LiNbO_3$:Zn:Mg $\approx$ 4 mol.% ZnO и более даст возможность „перейти“ величину первого индивидуального порогового значения. Такой подход позволит проанализировать как индивидуальное влияние данных легирующих примесей, так и влияние их общей концентрации на особенности дефектной структуры кристаллов $LiNbO_3$:Zn:Mg.

Таким образом, цель настоящей работы — определить роль катионов Zn^{2+} и Mg^{2+} и их концентраций в формировании пороговых эффектов в кристаллах $LiNbO_3$:Zn:Mg(3.91:1.01 mol.%) и $LiNbO_3$:Zn:Mg(4.48:1.04 mol.%), а также роль метода легирования в формировании особенностей дефектной структуры, оптической однородности и фоторефрактивных свойств кристаллов двойного легирования $LiNbO_3$:Zn:Mg методами спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС), ИК-спектроскопии в области валентных колебаний OH-групп, ФИРС и лазерной коноскопии.

1. Методика эксперимента

Исследуемые в настоящей работе кристаллы двойного легирования $LiNbO_3$:Zn:Mg были выращены из шихты, полученной по разным технологиям. Монокристалл $LiNbO_3$:Zn:Mg(3.91:1.01 mol.% в кристалле) был получен по технологии гомогенного легирования (далее LN(1)) [19], монокристалл $LiNbO_3$:Zn:Mg(4.48:1.04 mol.% в кристалле) — с применением комбинированного метода легирования (далее LN(2)) [26]. Для выращивания кристалла LN(1) была использована гомогенно легированная цинком и магнием монофазная шихта ниобата лития, синтезированная на основе прекурсора Nb_2O_5:Mg:Zn по методике, описанной в работе [19]. Для выращивания кристалла LN(2) использовалась шихта, введение примесей в которую проходило в две стадии [26]: на первом этапе была получена шихта $LiNbO_3$:Mg; на втором этапе, перед выращиванием кристалла, было осуществлено добавление ZnO. В качестве объектов сравнения в настоящей работе были выбраны кристаллы, исследованные нами ранее [19,20,34]: монокристалл ниобата лития стехиометрического состава $LiNbO_{3stoich}$ ($R = 1$), выращенный из расплава с избытком $[Li_2O] = 58.6$ mol.% (далее — LN_s); монокристаллы двойного легирования $LiNbO_3$:Zn:Mg(3.45:1.41 mol.%) и $LiNbO_3$:Zn:Mg(3.45:1.22 mol.%), полученные по технологии гомогенного и комбинированного легирования (далее — LN(1') и LN(2') соответственно).

Кристаллы LN(1) и LN(2) (диаметр — 35 mm, длинна цилиндрической части — 43 mm) были выращены в направлении [001] методом Чохральского из расплава с использованием платиновых тиглей диаметром 80 mm в воздушной атмосфере на ростовой установке промышленного типа „Кристалл-2“. При выращивании кристаллов величина осевого температурного градиента составляла 1 deg/mm, скорость вращения — 14 rpm, скорость перемещения — 1.1 mm/hour, скорость роста — 1.6 mm/hour [19]. Для снятия термоупругих напряжений, гомогенизации состава и достижения униполярного состояния (процесс монодоменизации), кристаллы LN(1) и LN(2) подвергали нескольким послеростовым термическим обработкам [19]. Концентрацию легирующих элементов Mg и Zn в исследуемых кристаллах определяли методами атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на спектрометре Optima 8300 ИСП-АЭС и атомно-абсорбционной спектрометрии на приборе „Квант-ФА“ [19]. В табл. 1 приведена концентрация легирующих элементов в пластинах, вырезанных из конусной (C_c) и торцевой (C_f) частей выращенных кристаллических буль, а также изменение концентрации легирующих элементов по длине були ($\Delta C_{\mathrm{Me}} = C_c - C_f$) для образцов исследования LN(1) [19] и LN(2) и легированных образцов сравнения LN(1') и LN(2') [20].

Таблица 1. Концентрация (в mol.%) легирующих элементов (Zn, Mg) в конусной и торцевой частях монокристаллов LN(1) [19], LN(2) и образцах сравнения LN(1') и LN(2') [20], а также изменение концентрации (ΔC_{Me}) легирующих металлов (Me–Zn, Mg) по длине були

Кристалл	Содержание легирующей примеси, mol.%					
	Конус		Торец		$\Delta C_{\mathrm{Me}} = C_c - C_f$	
	[Zn]	[Mg]	[Zn]	[Mg]	[Zn]	[Mg]
LN(1)	3.91	1.01	3.85	0.96	0.06	0.05
LN(2)	4.48	1.04	4.48	1.04	0	0
LN(1')	3.45	1.41	3.45	1.44	0	−0.03
LN(2')	3.45	1.22	3.51	1.22	−0.06	0

Для исследований выращенные кристаллы были монодоменизированы, после чего образцы для исследований были вырезаны из кристаллических буль в форме прямоугольных параллелепипедов, грани которых тщательно полировались, а ребра совпадали по направлению с кристаллографическими осями X, Y, Z (Z — полярная ось кристалла) размерами $8 \times 6 \times 10$ mm (рис. 1).

Для получения коноскопических картин методом лазерной коноскопии и картин ФИРС исследуемых монокристаллов LN(1) и LN(2) использовался лазер Nd:YAG (MLL-100, Changchun New Industries Optoelectronics Tech. Co. Ltd, Changchun, China) длиной волны лазера 532.0 nm, мощностью — 1 и 90 mW (лазерная коноскопия; плотность мощности 0.04 и 3.54 W/cm^2

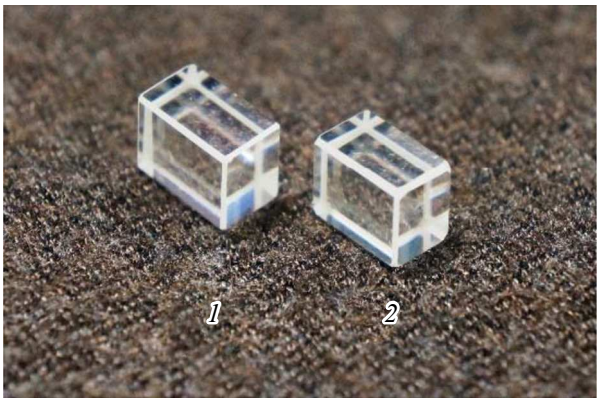

Рис. 1. Образцы монокристаллов: *1* — LN(1), *2* — LN(2).

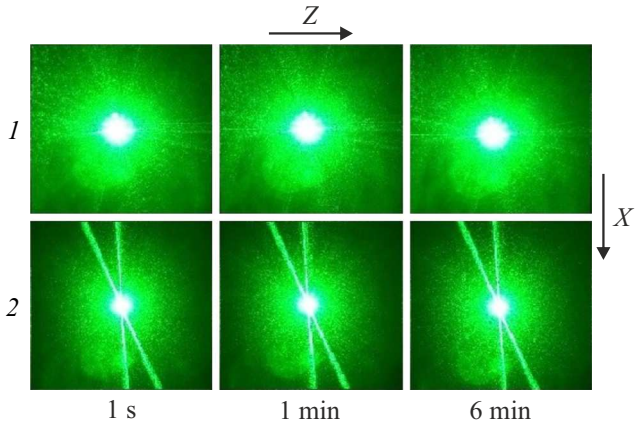

Рис. 2. Картины ФИРС кристаллов LN(1) — *1* [19] и LN(2) — *2*. $\lambda = 532$ nm, $P = 160$ mW.

соответственно) и 160 mW (ФИРС; плотность мощности 6.29 W/cm^2). Подробная схема используемых оригинальных установок и методика проведения экспериментов приведены в работе [35]. Для получения коноскопических картин методом лазерной коноскопии кристаллов LN(1) и LN(2) использовались пластины толщиной 3 mm, для получения картин ФИРС — параллелепипеды (рис. 1). Картины ФИРС и коноскопические картины кристалла LN(1) ранее были исследованы в работе [19].

Спектры КРС монокристаллов LN(1) и LN(2) были зарегистрированы в геометриях рассеяния $Y(ZZ)\overline{Y}$ и $Y(ZX)\overline{Y}$. Для регистрации спектров КРС применялся спектрограф T64000 (Horiba Jobin-Yvon, модель 2018-RM, Lille, France). Для возбуждения спектров КРС использовали лазер Spectra-Physics Excelsior 532-300-CDRH с длиной волны $\lambda = 532.0$ nm, и мощностью $P = 5$ mW. Все спектры регистрировались с разрешением 1.0 cm^{-1}. Точность определения полуширин спектральных линий составляла ± 2 cm^{-1}.

ИК-спектры исследуемых монокристаллов LN(1) и LN(2) были зарегистрированы с разрешением 0.5 cm^{-1} с помощью фурье-спектрометра Nicolet 6700 (Thermo Fisher Scientific Inc., Hillsboro, OR, USA, 2010) при комнатной температуре. Использовалось неполяризованное инфракрасное излучение. Объемная концентрация OH-групп в исследованных кристаллах определена по методу Клавира [36].

Для обработки экспериментальных данных (спектроскопия КРС и ИК-спектроскопия) исследуемых кристаллов и их представления были использованы программы LabSpec 5.5 и Origin 8.1.

2. Результаты и обсуждения

Следствием фоторефрактивного эффекта является фотоиндуцированное рассеяние света [37]. Картины ФИРС кристаллов LN(1) и LN(2) приведены на рис. 2. Для исследованных кристаллов LN(1) и LN(2) индикатриса ФИРС не раскрывается, наблюдается только круговое рассеяние на статических структурных дефектах (рис. 2).

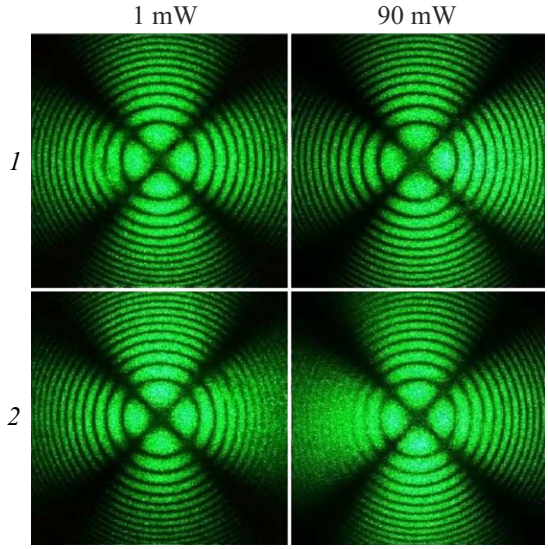

Рис. 3. Коноскопические картины кристаллов LN(1) — *1* [19] и LN(2) — *2*. $\lambda = 532$ nm, $P = 1$ и 90 mW.

Это свидетельствует о низкой величине эффекта фоторефракции в исследуемых кристаллах. Картина рассеяния не изменяется во времени и сохраняет круговую форму на протяжении всего эксперимента (рис. 2). Стоит отметить, что картины ФИРС кристаллов LN(1) и LN(2) обладают некоторыми отличиями. Так, первый слой картин ФИРС кристалла LN(1), соответствующий прошедшему через кристалл лазерному лучу, имеет больший диаметр по сравнению с первым слоем картин ФИРС кристалла LN(2), что указывает на более сильную диссипацию энергии лазерного луча на дефектах в объеме кристалла LN(2) (рис. 2).

С целью контроля оптического качества кристаллов LN(1) и LN(2) был применен метод лазерной коноскопии. Коноскопические картины обладают круговой симметрией, при которой черный „мальтийский крест“ сохраняет целостность в центре поля зрения, а изохро-

мы представляют собой концентрические окружности с центром в точке выхода оптической оси (рис. 3). Это позволяет сделать вывод, что образцы являются оптически однородными и обладают хорошим оптическим качеством. Однако стоит отметить, что коноскопические картины кристалла LN(1) имеют ряд особенностей (рис. 3): при мощности излучения 1 mW наблюдаются признаки аномальной оптической двуосности, которые частично проявляются в виде смещения фрагментов коноскопической картины в вертикальном направлении. Указанные искажения уменьшаются на коноскопической картине кристалла LN(1), зарегистрированной при большей мощности лазерного излучения (рис. 3). Это может быть связано с „залечиванием" дефектов при повышении мощности лазерного излучения. Наряду с этим, при увеличении мощности лазерного излучения на нижней правой ветви „мальтийского креста" коноскопической картины кристалла LN(1) появляются аномалии в виде попарного смыкания изохром (рис. 3). Отметим, что наблюдается небольшое размытие коноскопической картины кристалла LN(2) при мощности лазерного излучения 90 mW, что может быть обусловлено возрастанием эффекта фоторефракции при данной плотности мощности лазерного излучения (рис. 3).

Обнаруженные аномалии на коноскопических картинах указывают на проявление структурной неоднородности кристаллов, возникающей вследствие неравномерного распределения легирующих компонентов в объеме кристалла, особенно при значительных концентрациях легирующих катионов. Кристаллы LN(1) и LN(2) отличаются высокой степенью химической однородности (табл. 1). Таким образом, обнаруженные искажения на коноскопических картинах кристаллов LN(1) и LN(2) (рис. 3) и уменьшение размера первого слоя картин ФИРС кристалла LN(2) (рис. 2), вероятно, обусловлены перестройкой их вторичной структуры по причине изменения механизма внедрения Zn и Mg в структуру кристаллов вблизи концентрационного порога. Концентрация катионов Zn в структуре кристаллов LN(1) и LN(2) близка или превышает (3.91 mol.% и 4.48 mol.% (табл. 1)) концентрацию, соответствующую величине первого индивидуального концентрационного порога (3.95 mol.% ZnO в кристалле [15]). Более подробную информацию об особенностях упорядочения структурных единиц катионной подрешетки и состоянии дефектной структуры кристаллов LN(1) и LN(2) можно получить, используя спектроскопию КРС и ИК-спектроскопию.

На рис. 4 приведены спектры КРС ($Y(ZX)\overline{Y}$ и $Y(ZZ)\overline{Y}$) монокристалла LN_s и кристаллов LN(1) и LN(2). В указанных геометриях рассеяния, согласно правилам отбора, должны проявляться только фундаментальные колебания E(TO) и A_1(TO) типа симметрии в плоскости $X-Y$ и вдоль оси Z соответственно [3,38]. Величины частот и полуширин основных спектральных линий приведены в табл. 2 и 3. При обработке спектров с целью максимального перекрытия теоретического и экспериментального контуров были добавлены дополнительные линии, природа которых в настоящей работе не рассматривается.

Таблица 2. Частоты и полуширины линий (υ и S, cm^{-1}) спектров КРС номинально чистого монокристалла LN_s и монокристаллов LN(1) и LN(2) в геометрии рассеяния $Y(ZX)\overline{Y}$ (E(TO)) при $T = 293$ K

LN_s		LN(1)		LN(2)	
υ, cm^{-1}	S, cm^{-1}	υ, cm^{-1}	S, cm^{-1}	υ, cm^{-1}	S, cm^{-1}
153	7	152	11	153	12
–	–	190	9	191	9
239	7	237	10	237	11
264	8	263	13	263	14
322	10	323	15	323	16
370	17	368	32	368	33
433	10	435	16	435	17
581	17	578	29	578	29
–	–	605	35	604	33
621	100	–	–	–	–
–	–	633	99	632	98

Таблица 3. Частоты и полуширины линий (υ и S, cm^{-1}) спектров КРС номинально чистого монокристалла LN_s и монокристаллов LN(1) и LN(2) в геометрии рассеяния $Y(ZZ)\overline{Y}$ (A_1(TO)) при $T = 293$ K

LN_s		LN(1)		LN(2)	
υ, cm^{-1}	S, cm^{-1}	υ, cm^{-1}	S, cm^{-1}	υ, cm^{-1}	S, cm^{-1}
254	15	252	22	252	22
277	11	273	17	273	18
334	9	330	14	330	15
634	20	632	29	632	30

Спектры КРС исследованных кристаллов подобны друг другу (рис. 4) и соответствуют спектру КРС кристалла ниобата лития [5]. Известно, что вклад в увеличение полуширины спектральных линий вносят эффекты разупорядочения структуры, а вклад в увеличение интенсивности линий, которая пропорциональна квадрату производной поляризуемости межатомных связей, принимающих участие в колебании, помимо эффектов разупорядочения структуры, дополнительно вносит еще и эффект фоторефракции [3]. При анализе спектров КРС кристаллов LN(1) и LN(2) можно пренебречь вкладом

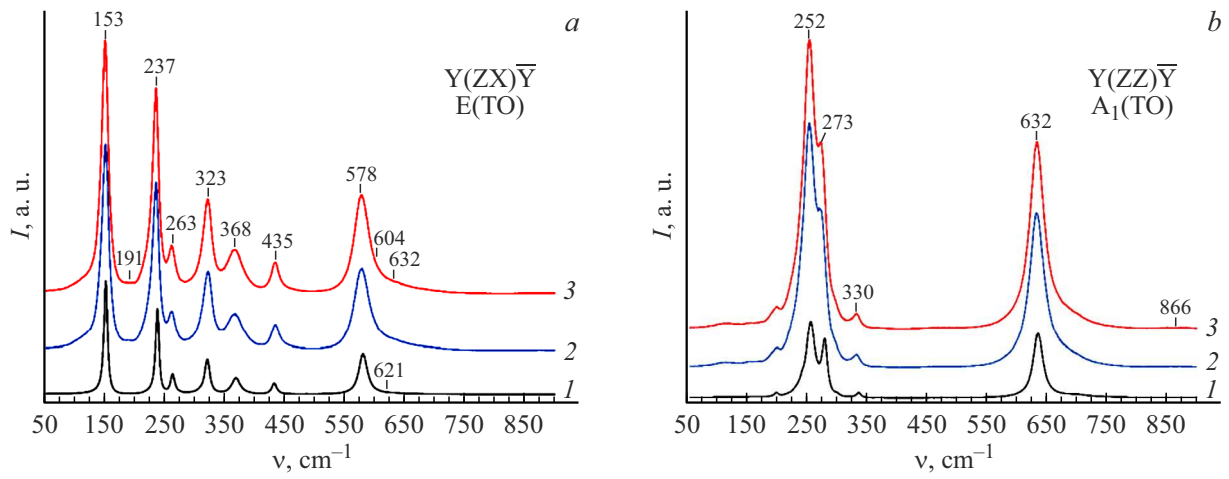

Рис. 4. Спектры КРС номинально чистого монокристалла LN_s — (*1*) [20] и монокристаллов LN(2) — (*2*) и LN(1) — (*3*) при $T = 293$ K в геометриях рассеяния: Y(ZX)$\overline{Y}$ (E(TO)) — *a*; Y(ZZ)$\overline{Y}$ (A_1(TO)) — *b*.

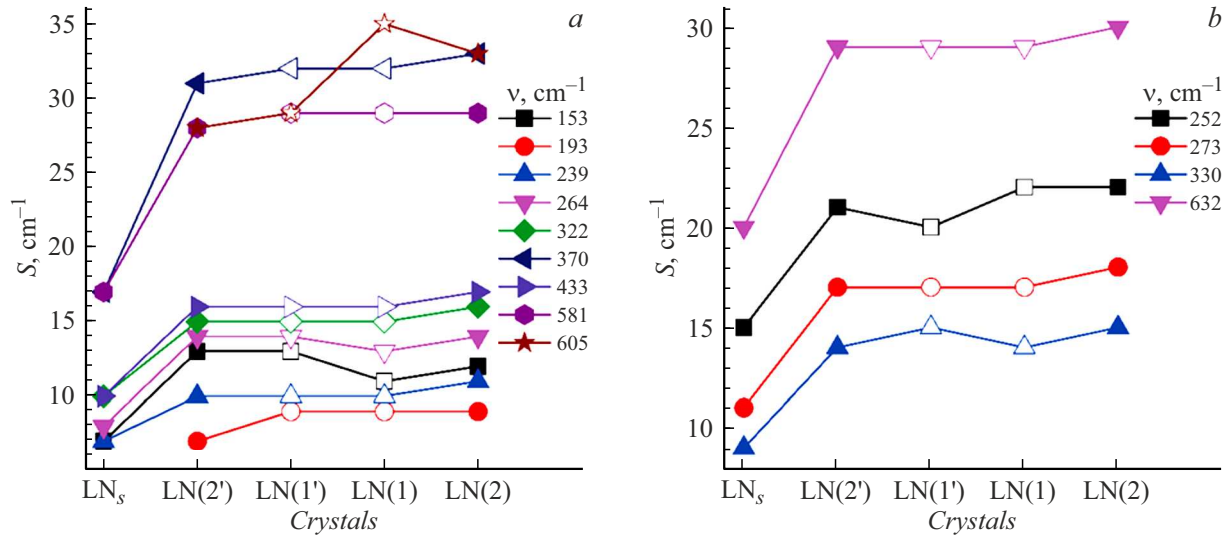

Рис. 5. Концентрационные зависимости полуширины (S, cm^{-1}) некоторых спектральных линий в спектрах КРС Y(ZX)$\overline{Y}$ — (*a*); Y(ZZ)$\overline{Y}$ — (*b*): номинально чистого кристалла LN_s; монокристаллов LN(2') и LN(1') по данным работ [20,34]; монокристаллов LN(1) и LN(2) (табл. 2, 3). Кристаллы, полученные по технологии комбинированного легирования — закрашенные значки (за исключением LN_s); кристаллы, полученные по технологии гомогенного легирования — пустые значки.

эффекта фоторефракции в интенсивность спектральных линий по причине того, что лазерное излучение, используемое для проведения экспериментов, обладало малой мощностью (5 mW). Отметим, что в кристаллах LN(1) и LN(2) эффект фоторефракции подавлен (в соответствии с данными ФИРС (рис. 2)). Таким образом, исключительно эффекты разупорядочения структуры вносят вклад в увеличение интенсивности спектральных линий, которое наблюдается при переходе от спектра кристалла LN_s к спектрам легированных кристаллов (рис. 4). При этом интенсивность большинства спектральных линий в исследованных геометриях рассеяния Y(ZX)$\overline{Y}$ и Y(ZZ)$\overline{Y}$ кристалла LN(1) в ~ 1.2 раза выше интенсивности спектральных линий кристалла LN(2).

Важным критерием оценки степени разупорядочения структурных единиц катионной подрешетки легированных кристаллов $LiNbO_3$, в сравнении с кристаллом LN_s, служит полуширина спектральных линий, соответствующих A_1(TO) колебаниям катионов лития, ниобия и примесных катионов вдоль полярной оси кристалла. Из табл. 2 и 3 видно, что полуширина большинства спектральных линий кристалла LN(2) больше таковой для кристалла LN(1) на ~ 1 cm^{-1}, что входит в диапазон ошибки определения данного спектрального параметра (± 2 cm^{-1}). Таким образом, спектроскопия КРС в задействованных геометриях рассеяния Y(ZX)$\overline{Y}$ и Y(ZZ)$\overline{Y}$ не позволила обнаружить проявление пороговых эффектов в кристаллах LN(1) и LN(2).

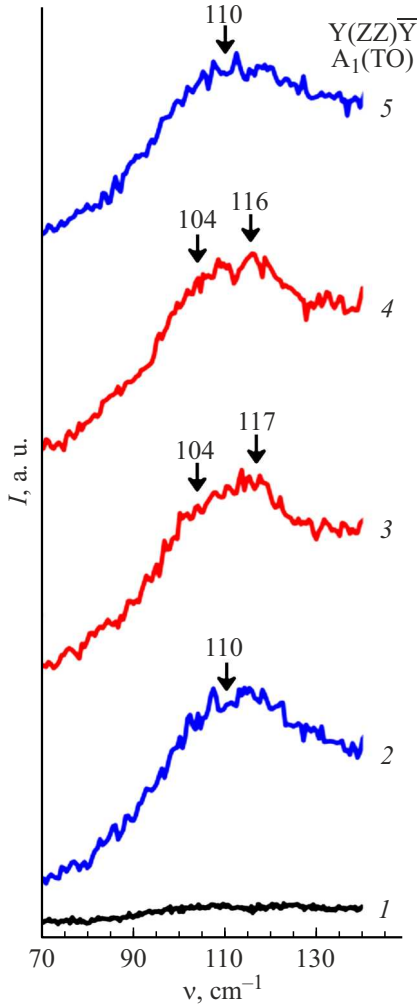

Рис. 6. Фрагмент спектров КРС номинально чистого кристалла LN_s — *1*, монокристаллов LN(2') — *2* и LN(1') — *3* (по данным работы [34]), а также монокристаллов LN(1) — *4* и LN(2) — *5* в геометрии рассеяния Y(ZZ)$\overline{Y}$.

На рис. 5 приведены концентрационные зависимости полуширины некоторых спектральных линий номинально чистого кристалла LN_s и монокристаллов LN(1) и LN(2), обнаруженных в геометриях рассеяния Y(ZX)$\overline{Y}$ и Y(ZZ)$\overline{Y}$. На рис. 5 в качестве сравнения приведены аналогичные концентрационные зависимости монокристаллов LN(2') и LN(1') [20,34]. Из рис. 5 видно, что существенных изменений в поведении параметра полуширины спектральных линий не наблюдается. При этом прослеживается общее немонотонное увеличение полуширины большинства спектральных линий в ряду кристаллов LN(2') → LN(1') → LN(1) → LN(2), что обусловлено возрастанием разупорядочения структуры вследствие увеличения суммарной концентрации (в mol.%) легирующих катионов в данных кристаллах: 4.67 → 4.86 → 4.92 → 5.52.

По изменению интенсивности линии с частотой 120 cm^{-1}, соответствующей двухчастичным состояниям акустических фононов с суммарным волновым вектором, равным нулю, можно исследовать проявление эффектов разупорядочения структурных единиц катионной подрешетки в кристаллах ниобата лития разного состава. Линия с частотой 120 cm^{-1} обнаруживается в геометрии рассеяния Y(ZZ)$\overline{Y}$. Однако она отсутствует в спектре КРС кристалла LN_s ($R = 1$) [3]. На рис. 6 приведены фрагменты спектров КРС номинально чистого кристалла LN_s, исследуемых монокристаллов LN(1) и LN(2) и монокристаллов сравнения LN(1') и LN(2') [34].

Кристалл ниобата лития стехиометрического состава обладает наиболее низким резонансным взаимодействием двухчастичных состояний акустических фононов A_1(TO)-типа симметрии с суммарным волновым вектором, равным нулю, с наиболее низкочастотными фундаментальными фононами A_1(TO)-типа симметрии — 254 и 274 cm^{-1} [3]. В связи с этим у кристалла LN_s линия в области 120 cm^{-1} отсутствует (рис. 6). Для кристалла $LiNbO_{3cong}$ линия с частотой 120 cm^{-1} расщепляется на две линии (105 и 118 cm^{-1}) [3,39]. Это свидетельствует о более упорядоченной катионной подрешетке кристалла $LiNbO_{3cong}$ [3]. Важно отметить, что линия с частотой 120 cm^{-1} для некоторых кристаллов $LiNbO_3$:Zn также расщепляется, но на линии с другими частотами (115 и 128 cm^{-1}) [39].

В кристаллах $LiNbO_3$:Zn:Mg линия с частотой 120 cm^{-1} либо расщепляется на две линии (104 и 116 (117) cm^{-1}), либо происходит понижение ее частоты (110 cm^{-1}) (рис. 6). От кристалла LN(1') к кристаллу LN(1) интенсивность линии с частотой 104 cm^{-1} увеличивается, а интенсивность линии с частотой 116 (117) cm^{-1} уменьшается (рис. 6). Таким образом, расщепление линии с частотой 120 cm^{-1}, характерное для кристалла $LiNbO_{3cong}$ [39], в ряду исследованных в настоящей работе кристаллов, наблюдается только у образцов, полученных по технологии гомогенного легирования. Это может свидетельствовать о более высокой степени структурного совершенства катионной подрешетки кристаллов LN(1') и LN(1). При этом от кристалла LN(2) к кристаллу LN(2') в рассматриваемой области спектра интенсивность линии с частотой 110 cm^{-1} увеличивается (рис. 6). Таким образом, с позиции спектроскопии КРС технология гомогенного легирования является предпочтительной при легировании кристаллов ниобата лития двумя металлическими „нефоторефрактивными“ примесями.

Как уже упоминалось, спектроскопия КРС не позволила обнаружить явное проявление пороговых эффектов в кристаллах LN(1) и LN(2), обусловленных близкой или превышающей пороговую концентрацию для одинарного легирования катионами Zn. Однако проявление пороговых эффектов в исследуемых кристаллах было обнаружено нами при использовании ИК-спектроскопии в области валентных колебаний OH^--групп. На рис. 7, *a* приведены ИК-спектры монокристаллов LN(1) и LN(2). В спектре кристалла LN_s присутствуют полосы с частотами 3465, 3468, 3479 и 3488 cm^{-1} [20]. Полуширина

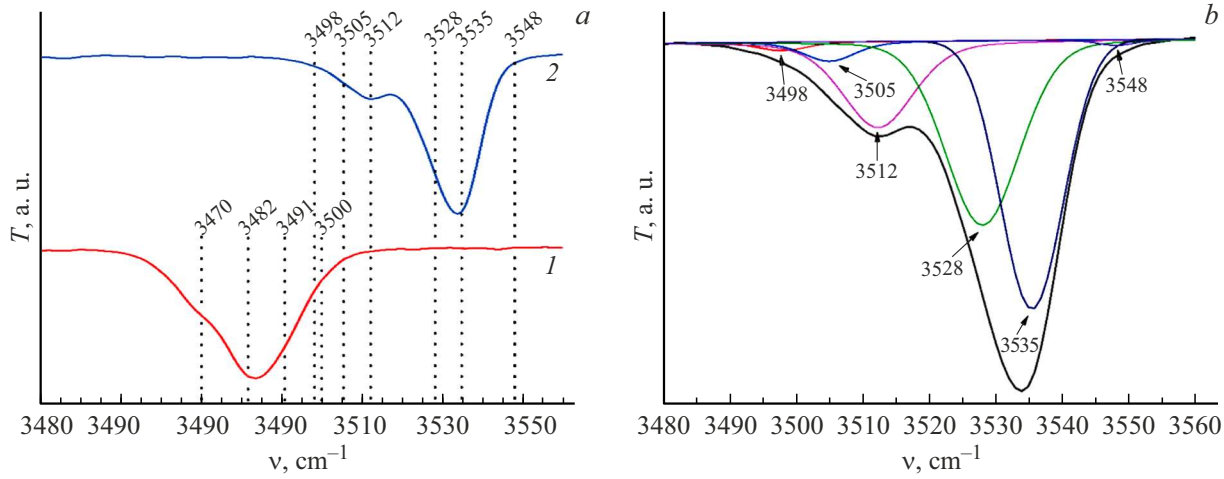

Рис. 7. ИК-спектры (*a*) в области валентных колебаний OH^--групп кристаллов LN(1) — *1* и LN(2) — *2*, а также разложение ИК-спектра кристалла LN(2) на компоненты (*b*).

Таблица 4. Интенсивности и полуширины линий (υ и S, cm^{-1}; T, a. u.), соответствующих валентным колебаниям OH^--групп в ИК-спектрах, и концентрация OH^--групп ($C(OH^-)$, $\cdot 10^{17}\,cm^{-3}$) монокристаллов LN(1) и LN(2)

Кристаллы	υ, cm^{-1}	T, a. u.	S, cm^{-1}	$C(OH^-)$, cm^{-3}
LN(1)	3470	6.29	16.72	$2.14 \cdot 10^{17}$
	3482	11.15	13.53	
	3491	6.93	12.84	
	3500	1.44	11.24	
LN(2)	3498	0.41	8.90	$2.33 \cdot 10^{17}$
	3505	0.95	9.27	
	3512	4.20	12.76	
	3528	9.00	13.21	
	3535	13.26	11.08	
	3548	0.29	6.91	

данных полос в ИК-спектре кристалла LN_s [20] существенно меньше, чем в спектрах кристаллов LN(1) и LN(2), что свидетельствует о большем разупорядочении локализации атомов водорода в структуре легированных кристаллов (табл. 4, рис. 7, *a*). Полосы в диапазоне частот 3460 – 3489 cm^{-1} связаны с присутствием в структуре кристалла комплексных дефектов [40,41]. Согласно модели компенсации Li-вакансий, в кристаллической решетке $LiNbO_{3cong}$ существует ~ 1 mol.% Nb^{4+}_{Li} и ~ 4 mol.% V^-_{Li} [40,42]. Кроме того, катионы Zn^{2+} и Mg^{2+} вносят вклад в искажение формы кислородно-октаэдрических кластеров MeO_6 структуры кристаллов $LiNbO_3$:Zn:Mg, поскольку величина их ионных радиусов (0.74 и 0.72 Å [43]) отличается от величины ионных радиусов Nb^{5+} и Li^+ (0.64 и 0.76 Å [43]). Важно отметить, что электрооптические свойства кристаллов $LiNbO_3$ определяются деформацией и поляризуемостью кластеров MeO_6 (Me — Li, Nb, примесный катион) [44,45].

Форма и положение полос на ИК-спектрах находятся в прямой зависимости от величины стехиометрии R и концентрации легирующих примесей в кристалле. В ИК-спектре кристалла LN(2) наблюдается сдвиг частот в длинноволновую область спектра (3498, 3505, 3512, 3528, 3535 и 3548 cm^{-1}) (рис. 7, *a*). Наблюдаемые в ИК-спектре изменения прослеживаются в диапазоне частот 3490 – 3550 cm^{-1}, что отражает изменение процесса вхождения легирующих примесей в структуру кристалла (рис. 7, *a*). Подобный сдвиг частот в длинноволновую область спектра обусловлен образованием комплексных дефектов [41,46]. Как показано в работах [3,15], катионы Zn^{2+} занимают ниобиевые октаэдры и формируют точечные дефекты Zn_{Nb}, как правило, при превышении основного порогового значения (5.19 mol.% в кристалле). В ИК-спектрах кристаллов $LiNbO_3$:Zn($C_{Zn} > 6.76$ mol.% в расплаве [15]) обнаруживаются линии с частотами ~ 3500, 3520 и 3527 cm^{-1} [47]. Обнаружение указанных линий, вероятно, обусловлено тем, что в кристаллах $LiNbO_3$:Zn присутствуют комплексные дефекты состава $Zn^{-3}_{Nb}OH$. Учитывая вышесказанное, можно предположить, что три линии с частотами 3505, 3512 и 3528 cm^{-1} (табл. 4, рис. 7, *b*) свидетельствуют о формировании в структуре кристалла LN(2) точечных дефектов Zn^{3-}_{Nb}.

В работе [48] было показано, что в ИК-спектре кристалла $LiNbO_3$:Mg(5.29 mol.%) наблюдаются две линии с частотами ~ 3526 и 3535 cm^{-1}. Наличие данных линий в ИК-спектре кристалла $LiNbO_3$:Mg(5.29 mol.%) связывают с формированием в структуре кристалла комплексного дефекта Mg^+_{Li}–Mg^{3-}_{Nb}–OH [48]. Таким образом, обнаруженная в ИК-спектре кристалла LN(2) линия с частотой 3535 cm^{-1} (табл. 4, рис. 7, *b*) может быть обусловлена наличием в структуре данного кристалла

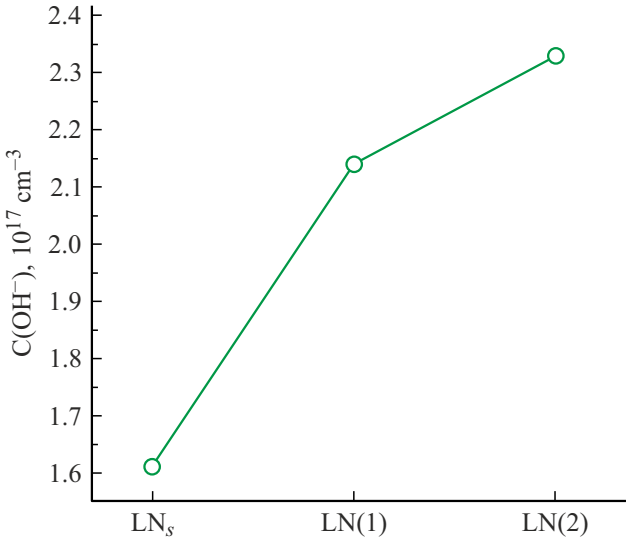

Рис. 8. Концентрация OH^--групп ($C(OH^-)$, $10^{17}\,cm^{-3}$) в монокристаллах LN_s [20] и LN(1) и LN(2).

вышеупомянутого комплексного дефекта. Стоит также отметить, что линия с частотой $3528\,cm^{-1}$ (табл. 4) кристалла LN(2) может быть обусловлена как формированием в его структуре комплексного дефекта Zn^{3-}_{Nb}–OH ($\sim 3527\,cm^{-1}$ [47]), так и комплексного дефекта Mg^{+}_{Li}–Mg^{3-}_{Nb}–OH ($\sim 3526\,cm^{-1}$ [48]). Учитывая вышесказанное, можно предположить, что линия с частотой $3528\,cm^{-1}$ (табл. 4) в ИК-спектре кристалла LN(2) соответствует комплексному дефекту, содержащему как Zn, так и Mg (например, Mg^{+}_{Li}–Mg^{3-}_{Nb}–OH, Zn^{+}_{Li}–Mg^{3-}_{Nb}–OH, Mg^{+}_{Li}–Zn^{3-}_{Nb}–OH или Zn^{+}_{Li}–Zn^{3-}_{Nb}–OH).

Отметим, что в ИК-спектре кристалла LN(2) отсутствуют полосы в диапазоне частот $3460-3489\,cm^{-1}$, отвечающие за изменение стехиометрии в кристалле (рис. 7, *a*). Но данные полосы присутствуют в ИК-спектрах кристаллов $LiNbO_3$:Zn [47], выращенных из расплавов с содержанием цинка выше основного концентрационного порога (~ 6.76 mol.% [15]). В этих кристаллах, согласно результатам рентгеноструктурного анализа [15], обнаруживаются дефекты Nb_{Li}. Есть основания полагать, что в кристалле LN(2) отсутствуют точечные структурные дефекты Nb_{Li}. Это предположение хорошо согласуется с данными работы [21] о снижении концентрации дефектов Nb_{Li} в кристалле $LiNbO_3$:Mg:Zn(3.0:3.0 mol.%).

Из расчета объемной концентрации OH^--групп по методу Клавира [36] видно, что их концентрация монотонно возрастает с увеличением общей концентрации легирующих примесей (рис. 8, табл. 4). При этом наименьшее количество OH^--групп характерно для монокристалла LN_s [20], в котором количество точечных дефектов Nb^{4+}_{Li} минимально, а наибольшее — в кристалле LN(2). Как следствие, в кристалле LN_s наблюдается минимальное количество отрицательно заряженных точечных дефектов (V_{Li}), формирующих комплексный дефект V_{Li}–OH.

Структурная однородность расплава и его ионный состав (ионные комплексы и кластеры), даже при выращивании номинально чистого $LiNbO_{3cong}$, достаточно сложны [49,50]. Процесс роста кристаллов ниобата лития, согласно данным работы [51], осуществляется за счет последовательного присоединения ионных комплексов расплава в пограничном слое „расплав-кристалл". В исследованных кристаллах концентрация Zn^{2+} примерно в четыре раза превышает концентрацию Mg^{2+}. Следовательно, катионы Zn^{2+}, как обладающие более высокой концентрацией, в кристалле LN(2) определяют локализацию катионов Mg^{2+} в кислородных октаэдрах O_6 его кристаллической решетки. При этом заданная цинком локализация катионов Mg^{2+} в решетке кристалла LN(2) формирует дефектную структуру его катионной подрешетки и особенности искажения кислородно-октаэдрических кластеров MeO_6. Это подтверждается наличием полос с частотами 3528 и $3535\,cm^{-1}$ в ИК-спектре кристалла LN(2) (рис. 7, *b*). Вклад в первую полосу связан с катионами Mg ($3526\,cm^{-1}$ [48]) и Zn ($3527\,cm^{-1}$ [47]), вклад во вторую — только с катионами Mg ($3535\,cm^{-1}$ [48]). Отметим, что контур полосы в ИК-спектре кристалла $LiNbO_3$:Mg(5.29 mol.%) отчетливо разделен на две полосы (3526 и $3535\,cm^{-1}$) [48], в то время как контур основной полосы кристалла LN(2), содержащий компоненты с частотами 3528 и $3535\,cm^{-1}$ (рис. 7), является сплошным. Отсутствие „плеча" на данной полосе ($3535\,cm^{-1}$, рис. 7, *b*) кристалла LN(2) может быть обусловлено дополнительным вкладом комплексных дефектов, содержащих Zn^{2+}.

Можно заключить, что близость значений ионных радиусов ($r(Zn) = 0.74$ Å и $r(Mg) = 0.72$ Å [43]) легирующих элементов и существенная (5.52 mol.%) суммарная концентрация Zn и Mg в кристалле LN(2) не позволяют в полной мере говорить об индивидуальных концентрационных порогах при реализации технологии двойного легирования. Будет корректнее сделать вывод об „общем" концентрационном пороге (≈ 5.5 mol.% ZnO и MgO). Действительно, в ИК-спектре кристалла LN(2) обнаружены линии, обусловленные комплексными дефектами Zn^{3-}_{Nb}–OH и Mg^{+}_{Li}–Mg^{3-}_{Nb}–OH. При одинарном легировании вышеупомянутые дефекты проявляются при более высоких концентрациях в кристалле Zn(4.68 и 6.5 mol.% [47]) и Mg(5.29 mol.% [48]).

Заключение

Методом Чохральского из шихты разного генезиса выращены монокристаллы двойного легирования $LiNbO_3$:Zn:Mg (3.91:1.01 mol.%) и $LiNbO_3$:Zn:Mg (4.48:1.04 mol.%) и проведены комплексные исследования их структурного совершенства и фоторефрактивных свойств в сравнении с номинально чистым стехиометрическим монокристаллом LN_s

и монокристаллами $LiNbO_3$:Zn:Mg(3.45:1.41 mol.%) и $LiNbO_3$:Zn:Mg(3.45:1.22 mol.%). Показано, что кристаллы $LiNbO_3$:Zn:Mg(3.91:1.01 mol.%) и $LiNbO_3$:Zn:Mg (4.48:1.04 mol.%) являются оптически однородными, обладают высокой степенью химической однородности и низким эффектом фоторефракции.

В ряду кристаллов

$LiNbO_3$:Zn:Mg(3.45:1.22 mol.%) →

$LiNbO_3$:Zn:Mg(3.45:1.41 mol.%) →

$LiNbO_3$:Zn:Mg(3.91:1.01 mol.%) →

$LiNbO_3$:Zn:Mg(4.48:1.04 mol.%)

с ростом общей концентрации Zn и Mg (в mol.%: $4.67 \to 4.86 \to 4.92 \to 5.52$) наблюдается увеличение дефектности кристаллов, проявляемое в немонотонном увеличении полуширин большинства линий в спектрах КРС. По изменению частоты и интенсивности линии с частотой $120\,\mathrm{cm}^{-1}$ и ее расщеплению на две компоненты с частотами 104 и $116\,(117)\,\mathrm{cm}^{-1}$ установлено, что кристаллы $LiNbO_3$:Zn:Mg(3.45:1.41 mol.%) и $LiNbO_3$:Zn:Mg(3.91:1.01 mol.%) обладают более совершенной катионной подрешеткой по сравнению с кристаллами, полученными по технологии комбинированного легирования.

Анализ ИК-спектров кристаллов $LiNbO_3$:Zn:Mg (3.91:1.01 mol.%) и $LiNbO_3$:Zn:Mg (4.48:1.04 mol.%) позволил обнаружить проявление пороговых эффектов. Упомянутые эффекты обусловлены общей концентрацией легирующих катионов Zn и Mg (≈ 5.5 mol.%) в кристалле $LiNbO_3$:Zn:Mg(4.48:1.04 mol.%) и проявляются в виде смещения полос в длинноволновую область ИК-спектра (3498, 3505, 3512, 3528, 3535 и $3548\,\mathrm{cm}^{-1}$ соответственно). Анализ ИК-спектров кристалла $LiNbO_3$:Zn:Mg(4.48:1.04 mol.%) и кристаллов одинарного легирования показал, что заданная катионами Zn^{2+} локализация катионов Mg^{2+} в решетке кристалла двойного легирования определяет его дефектную структуру. На основе полученных данных сделано предположение, что при двойном легировании Zn^{2+} и Mg^{2+} более корректно говорить об „общем“ концентрационном пороге, который определяется величиной основного концентрационного порога магния.

Финансирование работы

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке правительства Мурманской области научно-исследовательских проектов молодых ученых (№ 35 от 31 января 2025 г.) и в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (регистрационный номер FMEZ-2025-0055).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] R.S. Weis, T.K. Gaylord. Appl. Phys. A, **37**, 191 (1985). DOI: 10.1007/BF00614817

[2] A.M. Prokhorov, Yu.S. Kuz'minov. *Physics and chemistry of crystalline lithium niobate* (Adam Hilger, NY., 1990)

[3] Н.В. Сидоров, Т.Р. Волк, Б.Н. Маврин, В.Т. Калинников. *Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны* (Наука, М., 2003)

[4] T. Volk, M. Wöhlecke. *Lithium Niobate. Defects, Photorefraction and Ferroelectric Switching* (Springer, Berlin, 2008)

[5] M.D. Fontana, P. Bourson. Appl. Phys. Rev., **2** (4), 040602 (2015). DOI: 10.1063/1.4934203

[6] O. Sánchez-Dena, S.D. Villalobos-Mendoza, R. Farías, C.D. Fierro-Ruiz. Crystals, **10** (11), 990 (2020). DOI: 10.3390/cryst10110990

[7] K. Chen, Y. Zhu, Z. Liu, D. Xue. Molecules, **26** (22), 7044 (2021). DOI: 10.3390/molecules26227044

[8] C. Guanyu, L. Nanxi, D.N. Jun, L. Hong-Lin, Z. Yanyan, H.F. Yuan, Y.T.L. Lennon, Y. Yu, L. Ai-Qun, J.D. Aaron. Adv. Photonics, **4** (3), 034003 (2022). DOI: 10.1117/1.AP.4.3.034003

[9] L. Kovács, G. Corradi. Crystals, **11** (11), 1356 (2021). DOI: 10.3390/cryst11111356

[10] L.O. Svaasand, M. Eriksrud, G. Nakken, A.P. Grand. J. Cryst. Growth., **22** (3), 230 (1974). DOI: 10.1016/0022-0248(74)90099-2

[11] H.M. O'Bryan, P.K. Gallagher, C.D. Brandle. J. Am. Ceram. Soc., **68** (9), 493 (1985). DOI: 10.1111/j.1151-2916.1985.tb15816.x

[12] H.D. Megaw. Acta Cryst., **7** (2), 187 (1954). DOI: 10.1107/s0365110x54000527

[13] D. Xue, K. Kitamura, J. Wang. Opt. Mater., **23** (1–2), 399 (2003). DOI: 10.1016/S0925-3467(02)00326-9

[14] Y. Kong, F. Bo, W. Wang, D. Zheng, H. Liu, G. Zhang, R. Rupp, J. Xu. Adv. Mater., **32** (3), 1806452 (2019). DOI: 10.1002/adma.201806452

[15] М.Н. Палатников, Н.В. Сидоров, О.В. Макарова, И.В. Бирюкова. *Фундаментальные аспекты технологии сильно легированных кристаллов ниобата лития* (КНЦ РАН, Апатиты, 2017)

[16] K. Kasemir, K. Betzler, B. Matzas, B. Tiegel, T. Wahlbrink, M. Wöhlecke, B. Gather, N. Rubinina, T. Volk. J. Appl. Phys., **84** (9), 5191 (1998). DOI: 10.1063/1.368769

[17] G. Xu, J. Zhu, B. Xiao, X. Yang, X. Wang. Cryst. Res. Technol., **31** (2), K20 (1996). DOI: 10.1002/crat.2170310226

[18] X. Yang, G. Xu, H. Li, J. Zhu, X. Wang. Cryst. Res. Technol., **31** (4), 521 (1996). DOI: 10.1002/crat.2170310418

[19] С.М. Маслобоева, И.В. Бирюкова, М.Н. Палатников, Н.А. Теплякова. Журн. неорган. химии, **65** (6), 856 (2020). DOI: 10.31857/S0044457X20060100 [S.M. Masloboeva, I.V. Biryukova, M.N. Palatnikov, N.A. Teplyakova. Russ. J. Inorg. Chem., **65** (6), 924 (2020). DOI: 10.1134/S0036023620060108]

[20] Р.А. Титов, М.В. Смирнов, Л.А. Бобрева, Н.А. Теплякова, М.Н. Палатников, И.В. Бирюкова, С.М. Маслобоева, А.С. Крылов, А.Н. Втюрин, Н.В. Сидоров. Перспективные материалы, **8**, 5 (2024). DOI: 10.30791/1028-978X-2024-8-5-22 [R.A. Titov, M.V. Smirnov, L.A. Bobreva, N.A. Teplyakova, M.N. Palatnikov, I.V. Biryukova, S.M. Masloboeva, A.S. Krylov, A.N. Vtyurin, N.V. Sidorov. Inorg. Mater. Appl. Res., **16** (2), 278 (2025). DOI: 10.1134/S2075113324701648]

[21] M.H. Li, Y.H. Xu, W.S. Xu, C.X. Liu, W.L. Zhang, Z.S. Shao. Ferroelectr., **264** (1), 273 (2001). DOI: 10.1080/00150190108008581
[22] X.H. Zhen, H.T. Li, Z.J. Sun, S.J. Ye, L.C. Zhao, Y.H. Xu. Mater. Lett., **58** (6), 1000 (2004). DOI: 10.1016/j.matlet.2003.08.005
[23] T. Bodziony, S.M. Kaczmarek, J. Hanuza. J. Alloys Compd., **451** (1–2), 240 (2008). DOI: 10.1016/j.jallcom.2007.04.189
[24] Y. Guo, L. Liu, D. Liu, S. Deng, Y. Zhi. Appl. Opt., **44** (33), 7106 (2005). DOI: 10.1364/ao.44.007106
[25] T. Bodziony. Opt. Mater., **31** (2), 149 (2008). DOI: 10.1016/j.optmat.2008.02.006
[26] И.В. Бирюкова, Р.А. Титов, Н.А. Теплякова, И.Н. Ефремов, М.Н. Палатников. ЖТФ, **93** (11), 1570 (2023). DOI: 10.61011/JTF.2023.11.56488.162-23 [I.V. Biryukova, R.A. Titov, N.A. Teplyakova, I.N. Efremov, M.N. Palatnikov. Tech. Phys., **69** (7), 1912 (2024). DOI: 10.1134/S1063784224070089]
[27] L. Dai, S. Yang, R. Chen, C. Liu, X. Han, Y. Shao. J. Lumin., **217**, 116773 (2020). DOI: 10.1016/j.jlumin.2019.116773
[28] X. Chen, H. Qin, F. Wang, D. Wang, Q. Liu, Y. Cheng, F. Liang, Y. Sang, H. Yu, H. Liu, H. Zhang. Opt. Express, **33** (5), 9897 (2025). DOI: 10.1364/OE.555269
[29] J. Liu, A. Liu, Y. Chen, X. Tu, Y. Zheng. Physica B, **624**, 413419 (2022). DOI: 10.1016/j.physb.2021.413419
[30] L. Dai, L. Zhang, H. Wang, N. Lai. Cryst. Res. Technol., **59** (6), 2300255 (2024). DOI: 10.1002/crat.202300255
[31] L. Dai, Y. Shunxiang. Mater. Res. Express, **12** (3), 036302 (2025). DOI: 10.1088/2053-1591/adc173
[32] X. Tian, Q. Qi, B. Hou, Y. Qian. Inorg. Chem. Commun., **157**, 111389 (2023). DOI: 10.1016/j.inoche.2023.111389
[33] L. Galambos, S.S. Orlov, L. Hesselink, Y. Furukawa, K. Kitamura, S. Takekawa. J. Cryst. Growth., **229** (1–4), 228 (2001). DOI: 10.1016/S0022-0248(01)01128-9
[34] Р.А. Титов, М.В. Смирнов, А.С. Крылов, А.Н. Втюрин, И.В. Бирюкова, С.М. Маслобоева, Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников. *Тез. докл. XIV-й Международной конференции по фотонике и информационной оптике* (М., Россия, 2025), с. 513.
[35] Н.В. Сидоров, О.Ю. Пикуль, Н.А. Теплякова, М.Н. Палатников. *Лазерная коноскопия и фотоиндуцированное рассеяние света в исследованиях свойств нелинейно-оптического кристалла ниобата лития* (Изд-во РАН, М., 2019)
[36] S. Klauer, M. Wöhlecke, S. Kapphan. Phys. Rev. B, **45** (6), 2786 (1992). DOI: 10.1103/PhysRevB.45.2786
[37] В.А. Максименко, А.В. Сюй, Ю.М. Карпец. *Фотоиндуцированные процессы в кристаллах ниобата лития* (Физматлит, М., 2008)
[38] S. Sanna, S. Neufeld, M. Rüsing, G. Berth, A. Zrenner, W.G. Schmidt. Phys. Rev. B, **91** (22), 224302 (2015). DOI: 10.1103/PhysRevB.91.224302
[39] Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников, А.А. Яничев, Р.А. Титов, О.В. Макарова. ЖТФ, **87** (3), 394 (2017). DOI: 10.21883/JTF.2017.03.44245.1852 [N.V. Sidorov, M.N. Palatnikov, A.A. Yanichev, R.A. Titov, O.V. Makarova. Tech. Phys., **62** (3), 417 (2017). DOI: 10.1134/S1063784217030215]
[40] N. Lyi, K. Kitamura, F. Izumi, J.K. Yamamoto, T. Hayashi, H. Asano, S. Kimura. J. Solid State Chem., **101** (2), 340 (1992). DOI: 10.1016/0022-4596(92)90189-3
[41] K. Lengyel, Á. Péter, L. Kovács, G. Corradi, L. Pálfalvi, J. Hebling, M. Unferdorben, G. Dravecz, I. Hajdara, Zs. Szaller, K. Polgár. Appl. Phys. Rev., **2** (4), 040601 (2015). DOI: 10.1063/1.4929917
[42] J. Blümel, E. Born, T. Metzger. J. Phys. Chem. Solids., **55** (7), 589 (1994). DOI: 10.1016/0022-3697(94)90057-4
[43] R.D. Shannon. Acta Crystallographica, A, **32**, 751 (1976). DOI: 10.1107/s0567739476001551
[44] M.D. Fontana, K. Laabidi, B. Jannot, M. Maglione, P. Jullien. Solid State Commun., **92** (10), 827 (1994). DOI: 10.1016/0038-1098(94)90322-0
[45] F. Abdi, M. Aillerie, P. Bourson, M.D. Fontana, K. Polgar. J. Appl. Phys., **84** (4), 2251 (1998). DOI: 10.1063/1.368290
[46] J.M. Cabrera, J. Olivares, M. Carrascosa, J. Rams, R. Müller, E. Diéguez. Adv. Phys., **45** (5), 349 (1996). DOI: 10.1080/00018739600101517
[47] Н.В. Сидоров, Л.А. Бобрева, М.Н. Палатников, О.В. Макарова. Неорган. матер., **55** (7), 744 (2019). DOI: 10.1134/S0002337X19070170 [N.V. Sidorov, L.A. Bobreva, M.N. Palatnikov, O.V. Makarova. Inorg. Mater., **55** (7), 698 (2019). DOI: 10.1134/S0020168519070173]
[48] Н.В. Сидоров, Л.А. Бобрева, Н.А. Теплякова, М.Н. Палатников, О.В. Макарова. Опт. и спектр., **127** (9), 460 (2019). DOI: 10.21883/OS.2019.09.48203.93-19
[49] S. Uda, W.A. Tiller. J. Cryst. Growth., **121** (1–2), 155 (1992). DOI: 10.1016/0022-0248(92)90185-L
[50] H. Kimura, H. Koizumi, T. Uchida, S. Uda. J. Cryst. Growth., **311** (6), 1553 (2009). DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2008.09.178
[51] S. Uda, K. Shimamura, T. Fukuda. J. Cryst. Growth., **155** (3–4), 229 (1995). DOI: 10.1016/0022-0248(95)00231-6