

## Аномалии в стехиометрическом кристалле ниобата лития в диапазоне температур 100–400 К

© Н.В. Сидоров, В.А. Сандлер, М.Н. Палатников

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Федерального исследовательского центра „Кольский научный центр Российской академии наук“, 184209 Апатиты, Мурманская обл., Россия  
e-mail: n.sidorov@ksc.ru

Поступила в редакцию 04.12.2020 г.

В окончательной редакции 04.12.2020 г.

Принята к публикации 16.02.2021 г.

Показано, что различия в аномальном температурном поведении термолюминесценции и интенсивностей линий в спектрах комбинационного рассеяния света конгруэнтного и стехиометрического кристаллов ниобата лития обусловлены разным температурным поведением различных типов электронных ловушек и различием в величине релеевского фотоиндуцированного рассеяния света в этих кристаллах.

**Ключевые слова:** стехиометрический и конгруэнтный кристаллы ниобата лития, комбинационное и фотоиндуцированное рассеяние света, термолиз мелких электронных ловушек.

DOI: 10.21883/OS.2021.06.50991.301-20

### Введение

Обычно аномалии в температурном поведении физических характеристик сегнетоэлектрических кристаллов наблюдаются вблизи точек структурных фазовых переходов и связаны с неустойчивостью кристаллической решетки по некоторым ее параметрам [1]. Однако для нелинейно-оптических кристаллов ниобата лития ( $\text{LiNbO}_3$ ), номинально чистых (с разным отношением  $\text{Li/Nb}$ ) и легированных, при существенно более низких температурах, чем точка сегнетоэлектрического фазового перехода ( $\sim 1483$  К), в диапазоне 200–400 К наблюдаются аномалии в температурном поведении проводимости, оптических, нелинейно-оптических, диэлектрических, пьезоэлектрических, пироэлектрических характеристик, зависящие от состава и генезиса кристалла [2–13]. Наличие аномалий часто бывают причиной того, что для некоторых важных оптических приложений кристалл  $\text{LiNbO}_3$ , несмотря на уникальные физические характеристики (высокие значения температуры Кюри, спонтанной поляризации, электрооптических коэффициентов и др.), считается „грязным“ материалом. Выявление и установление механизмов образования аномалий в кристаллах  $\text{LiNbO}_3$  разного состава в практически значимом диапазоне температур 200–400 К является актуальным для устранения причин нестабильности физических характеристик и отработки технологий высокосоввершенных нелинейно-оптических материалов на основе монокристалла  $\text{LiNbO}_3$ . Особый интерес представляют исследования аномалий в кристаллах стехиометрического состава ( $R = \text{Li/Nb} = 1$ ), которые в виду гораздо более низкого значения напряженности коэрцитивного поля по сравнению с кристаллами других составов ( $\sim 3$  кВ/см и  $\sim 20$ – $23$  кВ/см) [14,15] в настоящее

время наиболее перспективны для создания высокосоввершенных материалов для преобразования лазерного излучения на периодически поляризованных доменах субмикронных размеров [16,17].

Известно, что повышение температуры от азотной до комнатной для большинства сегнетоэлектрических кристаллов приводит к тушению термостимулированной люминесценции в ближнем ультрафиолете и видимой области спектра [13]. Для кристалла  $\text{LiNbO}_3$  любого состава повышение температуры до 400 К, кроме того, приводит к уменьшению до нуля эффекта фотоиндуцированного изменения показателя преломления [18–20] и к увеличению проводимости [6,8]. Эти факты позволяют предположить, что аномалии в диапазоне 200–400 К могут быть обусловлены перестройкой в кристалле  $\text{LiNbO}_3$  при изменении температуры сложной системы неравновесных дефектов с локализованными на них носителями зарядов (собственных, примесных, технологических [18–24]), характерных для фоторефрактивного кристалла  $\text{LiNbO}_3$  как гетеродесмической кислородно-октаэдрической фазы переменного состава. При перестройке системы заряженных дефектов в фоторефрактивном кристалле  $\text{LiNbO}_3$  происходят изменения внутренних электрических полей [19,20], что может вызвать изменения поляризуемости межатомных связей, принимающих участие в колебании, и изменение поляризуемости элементарной ячейки в целом. Изменение поляризуемости приводит к изменению интенсивностей линий в фонном спектре [19]. Уместно также отметить, что неравновесные дефекты создают существенно зависящие от состава кристалла и температуры многочисленные мелкие уровни в запрещенной зоне вблизи дна зоны проводимости, определяющие характер термолюминесценции [24–26]. Процессы термолюминесценции способны

конкурировать с процессами захвата носителей заряда глубокими электронными ловушками и наряду с ними влиять на фоторефрактивные свойства кристалла.

В работе [7] обнаружено и кратко обсуждается, не вдаваясь в механизм явления, аномальное поведение с температурой в диапазоне 100–440 К интенсивностей линий в фоновом спектре комбинационного рассеяния света (КРС) кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  конгруэнтного ( $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$ ,  $R = 0.946$ ) и стехиометрического ( $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$ ) составов. В настоящей работе представлены более полные результаты сравнительных исследований фонового спектра КРС, низкотемпературной термолюминесценции (возникающей без воздействия лазерного излучения) кристаллов  $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$  и  $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$  и сделан подробный анализ причин существенно более аномального температурного поведения в диапазоне 100–440 К интенсивностей линий в спектре КРС кристалла  $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$  по сравнению с кристаллом  $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$ .

Стехиометрический и конгруэнтный кристаллы  $\text{LiNbO}_3$  существенно отличаются микроструктурой, особенностями упорядочения структурных единиц катионной подрешетки вдоль полярной оси, концентрацией и типом неравновесных дефектов в виде мелких и глубоких электронных ловушек, особенностями расположения энергетических уровней в запрещенной зоне, степенью деформации кислородно-октаэдрических кластеров  $\text{NbO}_6$  [15,18–26].

## Методика эксперимента

Кристаллы  $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$  и  $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$  выращивались соответственно из расплава с 58.6 mol.%  $\text{Li}_2\text{O}$  и из конгруэнтного расплава ( $R = 0.946$ ). Образцы для исследований вырезались в виде прямоугольных параллелепипедов размерами  $\sim 4 \times 5 \times 7$  mm, ребра которых совпадали с направлением кристаллографических осей  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$ . Грани параллелепипедов тщательно полировались. Подробно получение шихты и кристаллов, их подготовка для исследований, включая высокотемпературную монодоменизацию, описаны работах [7,14,27–29]. Интегральные характеристики низкотемпературной термолюминесценции были исследованы в режиме линейного нагрева образцов в диапазоне 80–270 К без воздействия лазерного излучения с использованием оригинальной экспериментальной установки.

Приемником излучения служил ФЭУ SRJ-100. Регистрация температурных зависимостей интенсивности свечения осуществлялась с помощью многоканального АЦП ZetLab 220, связанного с компьютером. Система управления температурой выполнена на основе программного регулятора Термодат-19Е с использованием распределенного Pt-термометра в обратной связи. Спектры КРС возбуждались линией 514.5 nm аргонового лазера Spectra Physics (модель 2018-RM) и регистрировались спектрографом T64000 производства фирмы Horiba

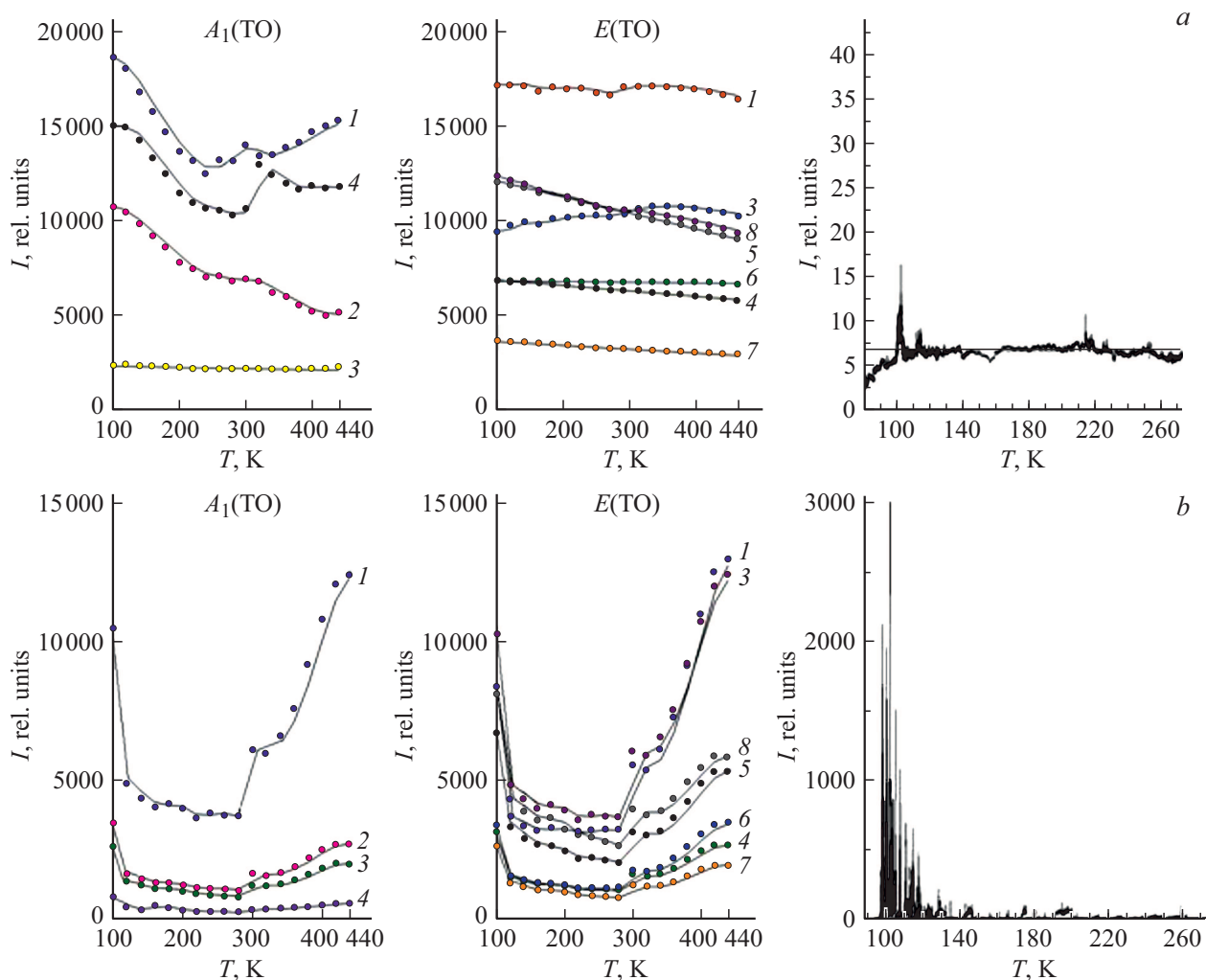
Jobin Yvon с использованием конфокального микроскопа и термокамеры Linkam THMS600.

Обработка спектров производилась с использованием пакета программ Horiba LabSpec 5.0 и Origin 8.1. Точность определения интенсивностей линий 5%. Для исследований кристаллов методом фотоиндуцированного рассеяния света (ФИРС) использовался Nd:YAG-лазер (MLL-100),  $\lambda_0 = 532$  nm. Экспериментальная установка описана в работе [29].

## Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены температурные зависимости интенсивностей линий в спектре КРС кристаллов  $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$  и  $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$ , соответствующих фононам  $A_1(\text{TO})$ - и  $E(\text{TO})$ -типа симметрии и интегральной термолюминесценции этих же кристаллов. Видно, что для кристалла  $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$  в температурной зависимости интенсивностей практически всех линий наблюдается глубокий и широкий минимум в диапазоне 120–380 К. В то же время для кристалла  $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$  таких глубоких аномалий не обнаружено. Особенности температурной зависимости термолюминесценции кристаллов  $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$  и  $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$  также существенно различаются (рис. 1). Минимум в температурной зависимости интенсивностей линий в спектре КРС кристаллов  $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$  и  $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$  наиболее сильно проявляется для линии с частотой  $255 \text{ cm}^{-1}$  ( $T = 293 \text{ K}$ ), соответствующей сильно смешанному ангармоничным фундаментальным колебаниям  $A_1(\text{TO})$ -типа симметрии внутритроэдрических ионов  $\text{Nb}^{5+}$  (квазимягкая мода) и ионов  $\text{O}^{2-}$ , происходящим преимущественно вдоль полярной оси [19,30–32]. Уместно отметить, что смещение иона  $\text{Nb}^{5+}$  из центра октаэдра вдоль полярной оси приводит к возникновению спонтанной поляризации и сегнетоэлектричества в кристалле  $\text{LiNbO}_3$  [18,19].

Из рис. 1 видно также, что в спектре кристалла  $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$  интенсивности линий, соответствующих колебаниям  $E(\text{TO})$ -типа симметрии, происходящих преимущественно перпендикулярно полярной оси [30,31], с изменением температуры практически не изменяются. Совсем иная ситуация наблюдается для кристалла  $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$ , в котором практически отсутствуют дефекты  $\text{NbLi}$ , но при этом существует более развитая система неравновесных дефектов, чем в кристалле  $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$  [15,19,33]. В спектре кристалла  $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$  с изменением температуры наблюдается аномальное поведение интенсивности практически всех линий, соответствующих как фононам  $A_1(\text{TO})$ -, так и фононам  $E(\text{TO})$ -типа симметрии. При этом температурная зависимость интенсивности линии, отвечающей полностью симметричным колебаниям кислородных октаэдров  $A_1(\text{TO})$ -типа симметрии ( $630 \text{ cm}^{-1}$ ,  $T = 293 \text{ K}$ , „дышащая мода“), в спектре кристалла  $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$  не испытывает аномалий. Для кристалла  $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$  аномалии минимальны также для температурного поведения интенсивности линии с



**Рис. 1.** Температурные зависимости интенсивностей линий спектра КРС, соответствующих фундаментальным колебаниям решетки  $A_1(\text{TO})$ - и  $E(\text{TO})$ -типов симметрии и термолюминесценции кристаллов  $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$  (a) и  $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$  (b). Колебания  $A_1(\text{TO})$ -типа симметрии: 1 — 274  $1A_1(\text{TO})$ , 2 — 333  $2A_1(\text{TO})$ , 3 — 432  $3A_1(\text{TO})$ , 4 — 875  $4A_1(\text{TO}) \text{ cm}^{-1}$ . Колебания  $E(\text{TO})$ -типа симметрии: 1 — 152  $1E(\text{TO})$ , 3 — 237  $3E(\text{TO})$ , 4 — 262  $4E(\text{TO})$ , 5 — 322  $5E(\text{TO})$ , 6 — 368  $6E(\text{TO})$ , 7 — 435  $7E(\text{TO})$ , 8 — 579  $8E(\text{TO}) \text{ cm}^{-1}$ .  $T = 293 \text{ K}$ . Здесь приведены общепринятые порядковые номера колебаний  $A_1(\text{TO})$  и  $E(\text{TO})$  [19,32]. Малоинтенсивная линия с частотой  $180 \text{ cm}^{-1}$   $2E(\text{TO})$  проявляется только в спектре высокоупорядоченного стехиометрического кристалла [19] и расположена на фоне очень интенсивных линий с частотами 152 и  $237 \text{ cm}^{-1}$ . По этим причинам измерить корректно температурное поведение ее интенсивности невозможно.

частотой  $580 \text{ cm}^{-1}$ , соответствующей дважды вырожденным колебаниям кислородных октаэдров  $O_6$   $E(\text{TO})$ -типа симметрии. Эти факты свидетельствуют о более высокой устойчивости к воздействию температуры кислородных октаэдров  $O_6$  стехиометрического кристалла по сравнению с конгруэнтным. Однако при этом кислородно-октаэдрические кластеры  $\text{NbO}_6$ , определяющие спонтанную поляризацию и поляризуемость элементарной ячейки, а следовательно, сегнетоэлектрические и нелинейно-оптические свойства кристалла, подвержены температурному воздействию.

Согласно данным многочисленных исследований конгруэнтных кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ , номинально чистых и легированных (обзоры даны в работах [7,14,18–20,32,33]), параметры элементарной ячейки, координаты атомов и

частоты линий в спектре КРС, соответствующих фундаментальным колебаниям решетки, в диапазоне температур 100–450 К не испытывают аномалий. Температурные зависимости ширин и частот всех линий в спектре КРС исследованных нами кристаллов  $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$  и  $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$ , соответствующих фундаментальным колебаниям решетки, также не испытывают аномалий в температурном интервале 100–440 К [7]. Эти факты свидетельствуют о высокой устойчивости основной структуры кристалла (прежде всего координат основных ионов  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{O}^{2-}$ ) к воздействию температуры в интервале 100–450 К. Таким образом, причины аномалий в температурном поведении интенсивностей линий в спектре КРС следует искать в особенностях температурной перестройки системы неравновесных дефектов кристалла

$\text{LiNbO}_3$ . Необходимо отметить, что в стехиометрическом кристалле подрешетка неравновесных дефектов (мелких электронных ловушек) существенно „богаче“, чем в конгруэнтном [19–21]. Кроме того, стехиометрический состав, согласно фазовой диаграмме, при температурах ниже 400 К находится на границе области гомогенности и является метастабильным [18,19,34].

В аномальное температурное поведение интенсивностей линий в спектре КРС кристалла  $\text{LiNbO}_3$  могут внести вклад в основном три фактора, зависящие от температуры: эффект фоторефракции, домены и микроструктурированность кристалла, а также неравновесные дефекты, ответственные за термолюминесценцию.

Домены, кластеры и микроструктуры, обладающие собственной структурой, составом, размерами и четко выделенными границами, являются важной особенностью вторичной структуры кристалла  $\text{LiNbO}_3$  [6,8,16,22]. На их границах может происходить интенсивное рассеяние и деполаризация возбуждающего лазерного излучения, которые могут влиять на вид спектра КРС в поляризованном излучении. При этом доля релеевского рассеянного излучения на границах и интенсивность линий в спектре КРС могут изменяться при изменении границ доменов, кластеров и микроструктур. Однако для кристалла ниобата лития изменения границ доменов в диапазоне 100–450 К представляются маловероятными ввиду высокой энергии активации границ [4,6,10]. Необходимо отметить и то, что мы исследовали монодоменированные образцы. Таким образом, для диапазона температур 100–450 К для кристалла  $\text{LiNbO}_3$  вклад в изменение интенсивности рассеянного возбуждающего лазерного излучения и соответственно в изменение интенсивности линий в спектре КРС за счет изменения доменных границ будет постоянным с температурой и незначительным по величине.

В кристалле  $\text{LiNbO}_3$  под действием лазерного излучения происходят различные фотоиндуцированные процессы, связанные с пространственным разделением зарядов и возникновением фотоэлектрических полей (фотовольтаического  $E_{PV}$  и диффузионного  $E_D$ ), которые приводят к образованию многочисленных лазерноиндуцированных дефектов, к существенной деструкции возбуждающего спектр КРС лазерного луча в кристалле [14,19,29,35–40] (рис. 2). Напряженность диффузионного поля в кристалле  $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$  составляет 1360 В/см, в то время как в кристалле  $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$  — только 104 В/см [35]. Этот факт подтверждает большую концентрацию неравновесных дефектов в кристалле  $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$  по сравнению с кристаллом  $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$  и свидетельствует о том, что в кристалле  $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$  более сильно проявляется диффузионный механизм переноса заряда, чем в кристалле  $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$ . Лазерноиндуцированные и термостимулированные дефекты находятся в неравновесном состоянии, поэтому они наиболее чувствительны к изменению температуры кристалла.

На рис. 2 показаны индикатрисы спекл-структуры ФИРС для кристаллов  $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$  и  $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$ . От-



**Рис. 2.** Прохождение поляризованного лазерного излучения через кристаллы  $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$  (а) и  $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$  (б). Отчетливо видно фотоиндуцированное рассеяние света  $ee$ -типа [38] и деструкция лазерного луча в кристалле  $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$ .  $Z$  — полярная ось кристалла.  $\lambda_0 = 514.5 \text{ nm}$ .  $p = 6.29 \text{ W/cm}^2$ .  $T = 293 \text{ K}$ .

четливо видна деструкция лазерного луча в кристалле  $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$ . При этом не обнаружено изменение поляризации лазерного излучения, прошедшего через кристалл. В то же время при такой же плотности мощности возбуждающего лазерного излучения ( $6.29 \text{ W/cm}^2$ ) индикатриса ФИРС для кристалла  $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$  не раскрывается, и наблюдается только круговое рассеяние на статических дефектах структуры кристалла. В кристалле  $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$  раскрытие спекл-структуры индикатрисы ФИРС происходит при существенно большей плотности мощности возбуждающего лазерного излучения, чем в кристалле  $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$ . При этом индикатриса ФИРС в кристаллах  $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$  и  $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$  раскрывается за одинаковое время (около 60 с), но особенности раскрытия различаются [29,39].

С увеличением величины  $R = \text{Li/Nb}$ , т.е. с приближением состава кристалла к стехиометрическому ( $R \rightarrow 1$ ), количество дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  и связанных с ними глубо-

ких уровней захвата в запрещенной зоне уменьшается. Но при этом вследствие сохранения электронейтральности кристалла одновременно увеличивается количество равновесных и неравновесных дефектов в виде мелких ловушек электронов, наиболее чувствительных к изменению температуры, что приводит к снижению энергетического порога для появления эффекта фоторефракции. Этим можно объяснить факт раскрытия спекл-структуры индикатрисы ФИРС в кристалле  $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$  при существенно меньшей плотности мощности возбуждающего лазерного излучения, чем в кристалле  $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$  (рис. 2). С понижением температуры происходит „замораживание“ дефектов в виде мелких электронных ловушек, которых в кристалле  $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$  существенно больше, чем в кристалле  $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$ . Факт увеличения при понижении температуры количества „замороженных“ мелких фотоиндуцированных ловушек электронов в фоторефрактивном кристалле  $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$  подтверждают данные работы [41], в которой приведены результаты исследований влияния температуры на особенности дефокусировки лазерного луча, прошедшего через фоторефрактивный кристалл  $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ , а также на фоторефрактивную неоднородность, создаваемую в кристалле лазерным лучом. Оказалось, что при азотных температурах фотоиндуцированная неоднородность кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$  намного больше, чем при комнатной температуре. Это обусловлено тем, что при азотных температурах кристалл  $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ , как и кристалл  $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$ , характеризуется наличием максимального количества „замороженных“ мелких ловушек электронов различного типа, и поэтому вероятность излучательной рекомбинации фотовозбужденных носителей заряда мала.

С этих позиций можно объяснить различия в аномальном поведении с температурой интенсивностей линий в спектре КРС кристалла  $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$ . Резкое уменьшение интенсивности линий в спектре кристалла  $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$  в области температур 100–120 К (рис. 1) может быть обусловлено интенсивной перестройкой электронной подсистемы кристалла, вызванной термолизом мелких электронных ловушек с последующей излучательной рекомбинацией электрон-дырочных пар в этой области температур [26]. В то же время для кристалла  $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$ , в котором количество мелких ловушек электронов существенно меньше, чем в кристалле  $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$ , этот эффект выражен гораздо слабее, что подтверждается данными термолюминесценции. В диапазоне температур 100–120 К для кристалла  $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$  в отличие от кристалла  $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$  характерно наличие множества узких интенсивных линий термолюминесценции (рис. 1), связанных с термолизом мелких электронных ловушек и последующей излучательной рекомбинацией электрон-дырочных пар.

Необходимо отметить и следующий факт. Ширина запрещенной зоны (3.48 eV) в кристалле  $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$  меньше, чем в кристалле  $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$  (3.72 eV) [35]. При этом кристалл  $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$  характеризуется существенно

большим количеством мелких электронных ловушек по сравнению с кристаллом  $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$ . То есть его зонная структура локально искажена более сильно и отличается гораздо большим количеством энергетических уровней [25,35]. Поэтому вероятность образования электрон-дырочных пар заметно больше в кристалле  $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$ , чем в кристалле  $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$ . Любой температуре отвечает равновесная концентрация электрон-дырочных пар [26]. Ясно, что при комнатной температуре она явно больше, чем при температуре жидкого азота. Значит, при охлаждении (даже без предварительного использования дополнительных источников энергии) может наблюдаться рекомбинация электрон-дырочных пар. В этом случае, если разрешены излучательные переходы, имеет место рекомбинационная люминесценция. При этом необходимо иметь в виду, что охлаждение приводит к заметному увеличению времени жизни неравновесного состояния (здесь — электрон-дырочных пар), поэтому при реальном времени измерений наблюдается свечение как при нагревании, так и при охлаждении (особенно быстром). Прямым подтверждением такой рекомбинации служит наличие коротких (по температуре) импульсов в температурной зависимости термолюминесценции, подобных квантованию энергии излучательных переходов (рис. 1).

Вследствие увеличения термолюминесценции и релеевского рассеяния на лазерно-индуцированных дефектах должно произойти уменьшение энергии, идущей на комбинационное рассеяние света. Этот процесс для кристаллов  $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$  и  $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$  ввиду значительного различия их дефектной структуры существенно отличается. В структуре кристалла  $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$  присутствует гораздо больше фотоиндуцированных дефектов и дефектов в виде мелких электронных ловушек, чем в кристалле  $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$ , которые активно „залечиваются“ с повышением температуры, что приводит к отключению механизмов фоторефракции и уменьшению интенсивности релеевского рассеяния на фотоиндуцированных дефектах. Вследствие этого увеличивается доля энергии на КРС, и в спектре КРС кристалла  $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$  в диапазоне температур  $\sim 300\text{--}400$  К происходит достаточно резкий рост интенсивности линий, соответствующих фундаментальным колебаниям  $A_1(\text{TO})$ - и  $E(\text{TO})$ -типов симметрии (рис. 1).

## Заключение

Таким образом, различное аномальное температурное поведение интенсивностей линий в спектрах КРС кристаллов  $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$  и  $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$  в диапазоне температур 100–440 К обусловлено разным типом преобладающих ловушек электронов в этих кристаллах и отличием в температурном поведении мелких и глубоких электронных ловушек. Резкое уменьшение интенсивности линий в спектре КРС кристалла  $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$  в области температур 100–120 К обусловлено интенсивной перестройкой электронной подсистемы кристалла,

вызванной термолизом мелких электронных ловушек в этой области температур. При дальнейшем повышении температуры (в диапазоне температур 300–400 К) в кристалле  $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$  происходит активное „залечивание“ дефектов в виде мелких электронных ловушек и „отключение“ соответствующих этим дефектам механизмов фоторефракции. Этот процесс сопровождается уменьшением доли релеевского рассеяния света и увеличением интенсивностей линий в спектре КРС кристалла  $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$ . Для кристалла  $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$  вследствие гораздо меньшего количества мелких ловушек электронов по сравнению с кристаллом  $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$  такого резкого изменения с температурой интенсивностей линий в спектре КРС, которое наблюдается для кристалла  $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$ , не происходит.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] Струков Б.А., Леванюк А.П. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. М.: Наука, 1995. 238 с.
- [2] Fernandez-Ruiz R., Martin D., Marero Y., Bermudez V. // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. P. 184108-1. doi 10.1103/PhysRevB.72.184108
- [3] Golubovic A., Gajic R., Hinic I., Valcic A. // J. Serb. Chem. Soc. 2004. V. 69. N 6. P. 493.
- [4] Евдокимов С.В., Шостак Р.И., Яценко А.В. // ФТТ. 2007. Т. 49. № 10. С. 1866; Yevdokimov S.V., Shostak R.I., Yatsenko A.V. // Phys. Sol. St. 2007. V. 49. N 10. P. 1957. doi 10.1134/S1063783407100241
- [5] Шостак Р.И., Евдокимов С.В., Яценко А.В. // Кристаллогр. 2009. Т. 54. № 3. С. 527; Shostak R.I., Yevdokimov S.V., Yatsenko A.V. // Crystallogr. Rep. 2009. V. 54. N 3. P. 492. doi 10.1134/S1063774509030195
- [6] Палатников М.Н., Сандлер В.А., Сидоров Н.В., Гурьянов А.В., Калинин В.Т. // ФТТ. 2000. Т. 42. № 8. С. 1456; Palatnikov M.N., Sidorov N.V., Kalinnikov V.T., Sandler V.A., Gur'yanov A.V. // Phys. Sol. St. 2000. V. 42. N 8. P. 1499. doi 10.1134/1.1307061
- [7] Сидоров Н.В., Крук А.А., Яничев А.А., Палатников М.Н., Маврин Б.Н. // Опт. и спектр. 2014. Т. 117. № 4. С. 577. doi 10.7868/S0030403414100201; Sidorov N.V., Kruk A.A., Yanichev A.A., Palatnikov M.N., Mavrin B.N. // Opt. Spectrosc. 2014. V. 117. N 4. P. 560.
- [8] Яценко А.В., Евдокимов С.В., Палатников М.Н., Сидоров Н.В. // ФТТ. 2019. Т. 61. № 7. С. 1270. doi 10.21883/FIT.2019.07.47836.379; Yatsenko A.V., Yevdokimov S.V., Palatnikov M.N., Sidorov N.V. // Phys. Sol. St. 2019. V. 61. N 7. P. 1211. doi 10.1134/1.1307061
- [9] Иванов В.И., Карпец Ю.М., Климентьев С.В. Термостимулированные токи в несимметричной сэндвичной структуре металл-сегнетоэлектрик металл. Хабаровск: ДВГУПС, 2007. 68 с.
- [10] Шалдин Ю.В., Габриэлян В.Т., Матьясик С. // Кристаллогр. 2008. Т. 53. № 5. С. 896; Shaldin Yu.V., Gabriélyan V.T., Matyasik S. // Crystallogr. Rep. 2008. V. 53. N 5. P. 847. doi 10.1134/S1063774508050209
- [11] Палатников М.Н., Сандлер В.А., Сидоров Н.В., Макарова О.В., Бирюкова И.В., Ефремов И.Н., Иваненко Д.В. // ФТТ. 2015. Т. 57. № 8. С. 1515; Palatnikov M.N., Sandler V.A., Sidorov N.V., Makarova O.V., Biryukova I.V., Efremov I.N., Ivanenko D.V. // Phys. Sol. St. 2015. V. 57. N 8. P. 1541. doi 10.1134/S1063783415080235
- [12] Фам Май Ан. Исследование физических аномалий в монокристалле  $\text{LiNbO}_3$ . Автореф. канд. дис. Волгоград, 2014. 17 с.
- [13] Зазнобин Т.О. Термостимулированные процессы переключения в ниобий содержащих фоторефрактивных сегнетоэлектриках ниобате лития и ниобате бария-стронция. Автореф. канд. дис. Тверь, 2005. 24 с.
- [14] Sidorov N., Palatnikov M., Kadetova A. // Crystals. 2019. V. 9. P. 535. doi 10.3390/cryst9100535
- [15] Lengyel K., Peter A., Kovacs L., Corradi G., Palfavi L., Hebling J., Unferdorben M., Dravecz G., Hajdara I., Szaller Zs., Polgar K. // Appl. Phys. Rev. 2015. V. 2. P. 040601. doi 10.1063/1.4929917
- [16] Shur V.Ya., Akhmatkhanov A.R., Baturin I.S. // Appl. Phys. Rev. 2015. V. 2. P. 040604-1. doi 10.1063/1.4928591
- [17] Коханчик Л.С., Палатников М.Н., Щербина О.Б. // ФТТ. 2012. Т. 54. № 5. С. 905; Kokhanchik L.S., Palatnikov M.N., Shcherbina O.B. // Phys. Sol. St. 2012. V. 54. N 5. P. 962. doi 10.1134/S1063783412050198
- [18] Prokhorov A.M., Kuz'minov Yu.S. Physics and Chemistry of Crystalline Lithium Niobate. Bristol: Adam Hilger, 1990.
- [19] Сидоров Н.В., Волк Т.Р., Маврин Б.Н., Калинин В.Т. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны. М.: Наука, 2003. 255 с.
- [20] Volk T., Wohlecke M. Lithium Niobate. Defects, Photorefractive and Ferroelectric Switching. Berlin: Springer, 2008. 250 p.
- [21] Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Стефанович С.Ю., Калинин В.Т. // Неорг. матер. 1998. Т. 34. № 8. С. 903.
- [22] Палатников М.Н., Макарова О.В., Сидоров Н.В. Ростные и технологические дефекты кристаллов ниобата лития различного химического состава. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2018. 89 с.
- [23] Fontana M.D., Bourson P. // Appl. Phys. Rev. 2015. V. 2. P. 040602-1. doi 10.1063/1.4934203
- [24] Ахмадуллин И.Ш., Голенищев-Кутузов В.А., Мигачев С.Ф. // ФТТ. 1998. Т. 40. № 6. С. 1109; Akhmadullin I.Sh., Golenishchev-Kutuzov V.A., Migachev S.A. // Phys. Sol. St. 1998. V. 40. N 6. P. 1012. doi 10.1134/1.1130478
- [25] Li Y., Li L., Cheng X., Zhao X. // J. Phys. Chem. 2017. V. 121. P. 8968. doi 10.1021/acs.jpcc.7b01274
- [26] Блистанов А.А., Любченко В.М., Горюнова А.Н. // Кристаллогр. 1998. Т. 43. № 1. С. 86.
- [27] Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Бирюкова И.В., Щербина О.Б., Калинин В.Т. // Персп. матер. 2011. № 2. С. 93.
- [28] Palatnikov M.N., Biryukova I.V., Sidorov N.V., Denisov A.V., Kalinnikov V.T., Smith P.G.R., Shur V.Ya. // J. Cryst. Growth. 2006. V. 291. P. 390. doi 10.1016/j.jcrysgro.2006.03.022

- [29] Сидоров Н.В., Пикуль О.Ю., Теплякова Н.А., Палатников М.Н. Лазерная коноскопия и фотоиндуцированное рассеяние света в исследованиях свойств нелинейно-оптического кристалла ниобата лития. М.: РАН, 2019. 350 с.
- [30] Caciuc V., Postnikov A.V., Borstel G. // *Phys. Rev. B*. 2000. V. 61. P. 8806. doi 10.1103/PhysRevB.61.8806
- [31] Parlinski K., Li Z.Q., Kawazoe Y. // *Phys. Rev. B*. 2000. V. 61. P. 272. doi 10.1103/PhysRevB.61.272
- [32] Горелук В.С. // Тр. ФИАН. 1982. Т. 132. С. 15.
- [33] Palatnikov M.N., Sidorov N.V. // *Oxide Electronics and Functional Properties of Transition Metal Oxides*. USA: NOVA Science Publishers, 2014. P. 31.
- [34] Svaasand L.O., Erikrund M., Nakken G., Grand A.P. // *J. Cryst. Growth*. 1974. V. 22. N 3. P. 230. doi 10.1016/0022-0248(74)90099-2
- [35] Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Теплякова Н.А., Сюй А.В., Киле Е.О., Штарев Д.С. // Неорган. матер. 2018. Т. 54. № 6. С. 611. doi 10.7868/S0002337X18060106; Sidorov N.V., Palatnikov M.N., Teplyakova N.A., Syuy A.V., Kile E.O., Shtarev D.S. // *Inorg. Mater.* 2018. V. 54. N 6. P. 581. doi 10.1134/S0020168518060134
- [36] Palatnikov M.N., Manukovskaya D.V., Sidorov N.V., Efremov V.V., Makarova O.V. // *Opt. Mater.* 2019. V. 90. P. 51. doi 10.1016/j.optmat.2019.02.017
- [37] Обуховский В.В. Процессы фоторефрактивного рассеяния света в кристаллах. Автореф. докт. дис. Киев, 1989. 25 с.
- [38] Максименко В.А., Сюй А.В., Карпец Ю.М. Фотоиндуцированные процессы в кристаллах ниобата лития. М.: Физматлит, 2008. 96 с.
- [39] Сидоров Н.В., Антоньчева Е.А., Сюй А.В., Палатников М.Н. // *Кристаллогр.* 2010. Т. 55. № 6. С. 1079; Sidorov N.V., Palatnikov M.N., Antonycheva E.A., Syuy A.V. // *Crystallogr. Rep.* 2010. V. 55. N 6. P. 1019. doi 10.1134/S1063774510060192
- [40] Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Калинин В.Т. // *ДАН*. 2011. Т. 441. № 2. С. 209.
- [41] Kostritskii S.M., Sevostyanov O.G. // *Appl. Phys. B*. 1997. V. 65. P. 527. doi 10.1007/s003400050308