

04,13

**ИК-активные фононы суперионного кристалла LiNbGeO<sub>5</sub>**© В.А. Яковлев<sup>1</sup>, Н.Н. Новикова<sup>1</sup>, А.Д. Молчанова<sup>1</sup>, В.А. Чернышев<sup>2</sup>, С.А. Климин<sup>1,¶</sup><sup>1</sup> Институт спектроскопии РАН,  
Троицк, Москва, Россия<sup>2</sup> Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина,  
Екатеринбург, Россия

¶ E-mail: klimin@isan.troitsk.ru

Поступила в Редакцию 24 апреля 2024 г.

В окончательной редакции 24 апреля 2024 г.

Принята к публикации 20 мая 2024 г.

Исследованы спектры отражения инфракрасного (ИК) излучения суперионного кристалла LiNbGeO<sub>5</sub>. Кристалл принадлежит к ромбической сингонии, пространственная группа *Pnma*. Измерения в поляризованном свете позволили разделить фононы по симметрии в соответствии с правилами отбора. С помощью дисперсионного анализа проведено моделирование спектральных зависимостей коэффициентов отражения  $R(\nu)$  для трех поляризаций вдоль кристаллографических осей. Получены параметры ИК-активных фононов симметрии  $B_{1u}$ ,  $B_{2u}$  и  $B_{3u}$ . Выполнен теоретико-групповой анализ колебательного спектра. Рассчитаны частотные зависимости комплексной диэлектрической проницаемости и функции потерь. Проведен расчет частот ИК-активных фононов из первых принципов. Экспериментальные и рассчитанные частоты ИК-активных фононов близки между собой. Обнаружены инвертированные фононы.

**Ключевые слова:** LiNbGeO<sub>5</sub>, спектроскопия ИК-отражения, дисперсионный анализ, расчет из первых принципов, теоретико-групповой анализ.

DOI: 10.61011/FTT.2024.06.58255.103

**1. Введение**

Литий-ниобиевый германат LiNbGeO<sub>5</sub> является многофункциональным материалом. С одной стороны, это лазерная среда, с другой — ионный проводник. Впервые LiNbGeO<sub>5</sub> синтезировали в 1985 г. [1] как новое соединение при изучении фазовых соотношений в системе Li<sub>2</sub>O–Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–GeO<sub>2</sub>. LiNbGeO<sub>5</sub> имеет кристаллическую структуру, аналогичную структуре минерала силлиманита Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> [2] и кристаллизуется в centrosymmetric ромбической пространственной группе  $D_{2h}^{16}$  (*Pnma*, № 62) [1,3–5]. Интересным оказалось предположение об изоморфном вхождении Nb и Ge в одну структурную позицию [1]. При этом ниобий частично занимает позиции германия (до 15%) и наоборот. Данное предположение было поставлено под сомнение в работе [6]. В работах [5,7] сообщалось о 7%-м замещении.

Дальнейшие исследования показали, что LiNbGeO<sub>5</sub> является привлекательным нелинейным  $\chi^{(3)}$  материалом для реализации твердотельных лазерных преобразователей видимого, ближнего и среднего инфракрасного (ИК) диапазонов спектра [5,8]. В частности, эксперименты по вынужденному комбинационному рассеянию света при пикосекундном излучении накачки на длине волны вблизи 1  $\mu\text{m}$  позволили получить генерацию кратных стоксовых и антистоксовых компонент в кристалле LiNbGeO<sub>5</sub> с суммарным КПД нелинейно-оптического преобразования не менее 50%. Были исследованы также спектроскопические и лазерные свойства кристаллов LiNbGeO<sub>5</sub>, легированных хромом [5,7]. При комнатной

температуре была получена генерация на длине волны 1.4  $\mu\text{m}$  (Cr<sup>4+</sup>), при охлаждении кристалла удалось расширить диапазон генерации до 1.3–1.52  $\mu\text{m}$  [5].

Важным свойством кристалла LiNbGeO<sub>5</sub> является наличие ионной проводимости. В работе [9] были проведены расчеты величины ионной проводимости в рамках теории функционала плотности почти для сотни литийсодержащих кристаллических соединений. LiNbGeO<sub>5</sub> попал в группу кристаллов с наиболее высокой ионной проводимостью. В работах [10,11] были проведены эксперименты по исследованию ионной проводимости в LiNbGeO<sub>5</sub>. Измеренное значение  $\sigma_a(570\text{ K}) = 2 \cdot 10^{-5} \text{ S/cm}$  соответствует суперионной проводимости. Обнаружено, что направление вдоль оси *a* является наиболее выгодным для диффузии лития, поскольку оно характеризуется наиболее низкой энергией активации, а также наличием дополнительных междоузельных позиций. Согласно [12], LiNbGeO<sub>5</sub> является новым материалом с высокой долговечностью, перспективным для использования в качестве анода для литий-ионных аккумуляторов.

Информация о фононном спектре важна для исследования как процессов релаксации, так и динамики участия лития в проводимости. В научной литературе информация о колебательных свойствах исследуемого соединения неполна. В [5,6] приведены спектры комбинационного рассеяния света в LiNbGeO<sub>5</sub>. Насколько нам известно, информация об ИК-фононах в литературе отсутствует. Поэтому мы исследовали спектры

ИК-отражения кристалла  $\text{LiNbGeO}_5$  и провели расчет фононного спектра из первых принципов.

## 2. Методы исследования

Прозрачные кристаллы  $\text{LiNbGeO}_5$  были выращены методом Чохральского из стехиометрического расплава на физическом факультете МГУ им. Ломоносова. Для проведения оптических исследований был вырезан кристалл размером примерно  $6 \times 6 \times 6 \text{ mm}^2$ , с гранями, перпендикулярными кристаллографическим осям.

Инфракрасные спектры отражения были измерены в s-поляризации при комнатной температуре на Фурье-спектрометре Bruker IFS 66 с отражательной приставкой при угле падения, близком к нормали ( $13^\circ$ ). Для поляризации падающего луча в дальней ИК-области спектра ( $50\text{--}700 \text{ cm}^{-1}$ ) использовался полиэтиленовый поляризатор с проволочной сеткой, а в средней ИК-области (выше  $450 \text{ cm}^{-1}$ ) — поляризатор на основе кристалла KRS-5 (твердый раствор  $\text{TiBr}$ –III). Интерферограммы регистрировались с помощью пироэлектрических приемников на основе ДТГС (дейтерированный триглицинсульфат). Регистрация слабых фононов в низкочастотной области проводилась на Фурье-спектрометре BRUKER IFS125HR при помощи германиевого болометра, работающего при гелиевых температурах.

Для расчета диэлектрических проницаемостей использовался дисперсионный анализ спектров отражения [13]. Спектры были аппроксимированы в рамках модели независимых лоренцевских осцилляторов с использованием программ SCOUT [14,15] и RefFIT [16]. Частотно-зависимый коэффициент отражения  $R(\nu)$  вычислялся по формулам Френеля. Затем минимизировалось среднеквадратичное отклонение рассчитанного спектра от экспериментального. При этом комплексная диэлектрическая проницаемость была представлена как сумма вкладов  $N$  затухающих осцилляторов

$$\varepsilon(\nu) = \varepsilon_\infty + \sum_{j=1}^N \frac{\Delta\varepsilon_j \nu_{\text{TO}j}^2}{\nu_{\text{TO}j}^2 - \nu^2 + i\gamma_j \nu}. \quad (1)$$

Здесь  $\nu_{\text{TO}j}$ ,  $\Delta\varepsilon_j$  и  $\gamma_j$  — частота поперечных колебаний (ТО), сила осциллятора и затухание  $j$ -го фонона;  $\varepsilon_\infty$  — высокочастотная диэлектрическая проницаемость. Сила осциллятора связана простым соотношением с параметром  $\nu_r$ , называемым плазменной частотой и используемым рядом исследователей,  $\Delta\varepsilon_j \nu_{\text{TO}j}^2 = \nu_r^2$ .

Расчеты из первых принципов были проведены в рамках теории функционала плотности (DFT) с использованием гибридного функционала B3LYP, учитывающего вклад нелокального обмена в формализме Хартри–Фока. Была использована программа CRYSTAL17 [17,18], предназначенная для моделирования периодических структур в рамках подхода „молекулярная орбиталь — линейная комбинация атомных орбиталей“. Для лития, германия и кислорода

были использованы полноэлектронные базисные наборы, доступные на сайте программы CRYSTAL как Li\_5–11(1d)G\_baranek\_2013\_LiNbO<sub>3</sub>, Ge\_pob\_TZVP\_2012 и O\_8–411(1d)G\_baranek\_2013\_PbZrO<sub>3</sub> [18]. Для описания внутренних оболочек ниобия был использован псевдопотенциал, в котором его внешние оболочки ( $4s^2 4p^6$ ), участвующие в химической связи, описывались посредством валентного базисного набора. На сайте программы этот псевдопотенциал с присоединенным валентным базисным набором доступен как Nb\_SC\_HAYWSC–31(31d)G\_baranek\_2013\_LiNbO<sub>3</sub>.

При решении системы одноэлектронных уравнений Кона–Шэма точность расчета самосогласованного поля была установлена  $10^{-9}$  а.у. Точность расчета двухэлектронных интегралов — не менее  $10^{-8}$  а.у. Интегрирование по зоне Бриллюэна проводилось по схеме Монкхорста–Пака с сеткой  $k$ -точек  $12 \times 12 \times 12$ .

## 3. Кристаллическая структура $\text{LiNbGeO}_5$ и теоретико-групповой анализ

Пространственная группа симметрии  $D_{2h}^{16}$  допускает несколько различных установок. В частности, в работе [1] для описания структуры используется установка  $Pbnm$ . В данной работе мы используем стандартную для этой группы установку  $Pnma$ , в которой обозначение осей отличается от установки  $Pbnm$  (циклическая перестановка осей). Фрагмент кристаллической структуры  $\text{LiNbGeO}_5$  представлен на рис. 1. Рисунок построен с использованием программы Balls and Sticks [19]. Атомы Nb и Ge локализованы в плоскостях зеркальной симметрии в позициях  $4c$ , тогда как атомы Li локализованы в положении центров инверсии  $4a$ . Атомы Li и Nb имеют октаэдрическое кислородное окружение, а атомы Ge находятся в кислородных тетраэдрах. В кристаллической структуре  $\text{LiNbGeO}_5$  можно выделить цепочки

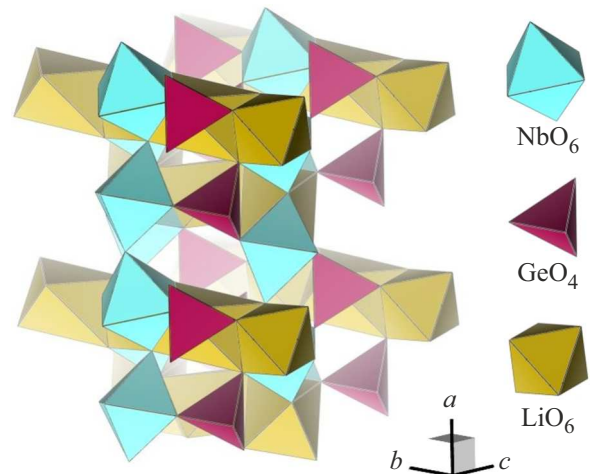


Рис. 1. Фрагмент кристаллической структуры  $\text{LiNbGeO}_5$ .

**Таблица 1.** Параметры ИК-активных колебательных мод кристалла симметрии  $B_{1u}$ : рассчитанные  $\nu_{\text{TO,calc}}$  и полученные из эксперимента частоты поперечных и продольных колебаний  $\nu_{\text{TO,exp}}$  и  $\nu_{\text{LO,exp}}$ , силы осциллятора  $\Delta\epsilon$  и константы затухания  $\gamma$

Расчет	Эксперимент			
	$\nu_{\text{TO,exp}}, \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{LO,exp}}, \text{cm}^{-1}$	$\Delta\epsilon$	$\gamma, \text{cm}^{-1}$
117	131	131.1	0.03	6
146	150*	150.2	0.02	19
175	181	181.7	0.03	9
189	210	210.6	0.06	8.5
259	253*	255	0.03	12
332	276	284	0.8	21
362	350	355	0.58	20
400	413	455	3.06	13
430	453	466	0.1	22
457	469	492	0.09	11
505	510	552	0.34	40
712	733	775	0.74	17
808	801	836	0.18	16
885	896	920	0.15	16
961	959	989	0.09	12

Примечание. \* — очень слабые моды.

октаэдров  $\text{LiO}_6$ , соединенных вершинами вдоль оси  $b$  ( $a$  в установке  $Pbnm$ ), и столбцы октаэдров  $\text{NbO}_6$ , соединенных между собой через общее ребро в направлении оси  $b$  (соответственно,  $c$  в установке  $Pbnm$  [1,5]). Тетраэдры  $\text{GeO}_4$  не имеют общих атомов друг с другом. Они соединяют цепочки литиевых и столбцы ниобиевых октаэдров.

Примитивная ромбическая ячейка кристалла  $\text{LiNbGeO}_5$  содержит четыре формульные единицы, т.е. 32 атома, обладающих 96-ю степенями свободы и таким же количеством нормальных колебательных мод. Зная позиции атомов в структуре  $\text{LiNbGeO}_5$  [1, 5] и используя таблицы из работы Porto [20], мы провели фактор-групповой анализ. В результате, за вычетом трех акустических мод  $B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$ , было получено следующее выражение для оптических колебательных мод:

$$\Gamma^{\text{vibr}} = 13A_g + 11A_u + 8B_{1g} + 15B_{1u} + 13B_{2g} + 10B_{2u} + 8B_{3g} + 15B_{3u}. \quad (2)$$

Колебательные моды  $A_u$  являются оптически неактивными, оставшиеся четные  $g$ -моды (от *gerade*, нем.) и нечетные  $u$ -моды (*ungerade*) активны в спектрах комбинационного рассеяния света (КРС) и ИК-отражения

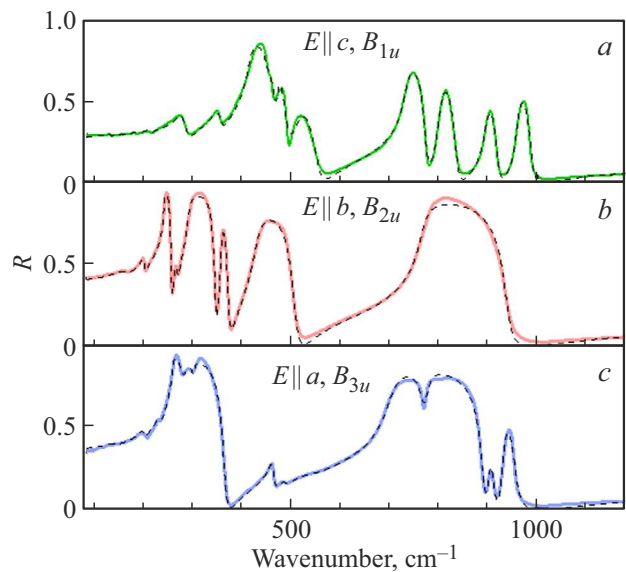
(поглощения) соответственно. В силу правила альтернативного запрета в кристаллах с центром инверсии никакая колебательная мода не может быть активной одновременно и в ИК-, и в КРС-спектрах. Для ИК-мод верно следующее выражение:

$$\Gamma^{\text{IR}} = 15B_{1u}(\mathbf{E} \parallel c) + 10B_{2u}(\mathbf{E} \parallel b) + 15B_{3u}(\mathbf{E} \parallel a). \quad (3)$$

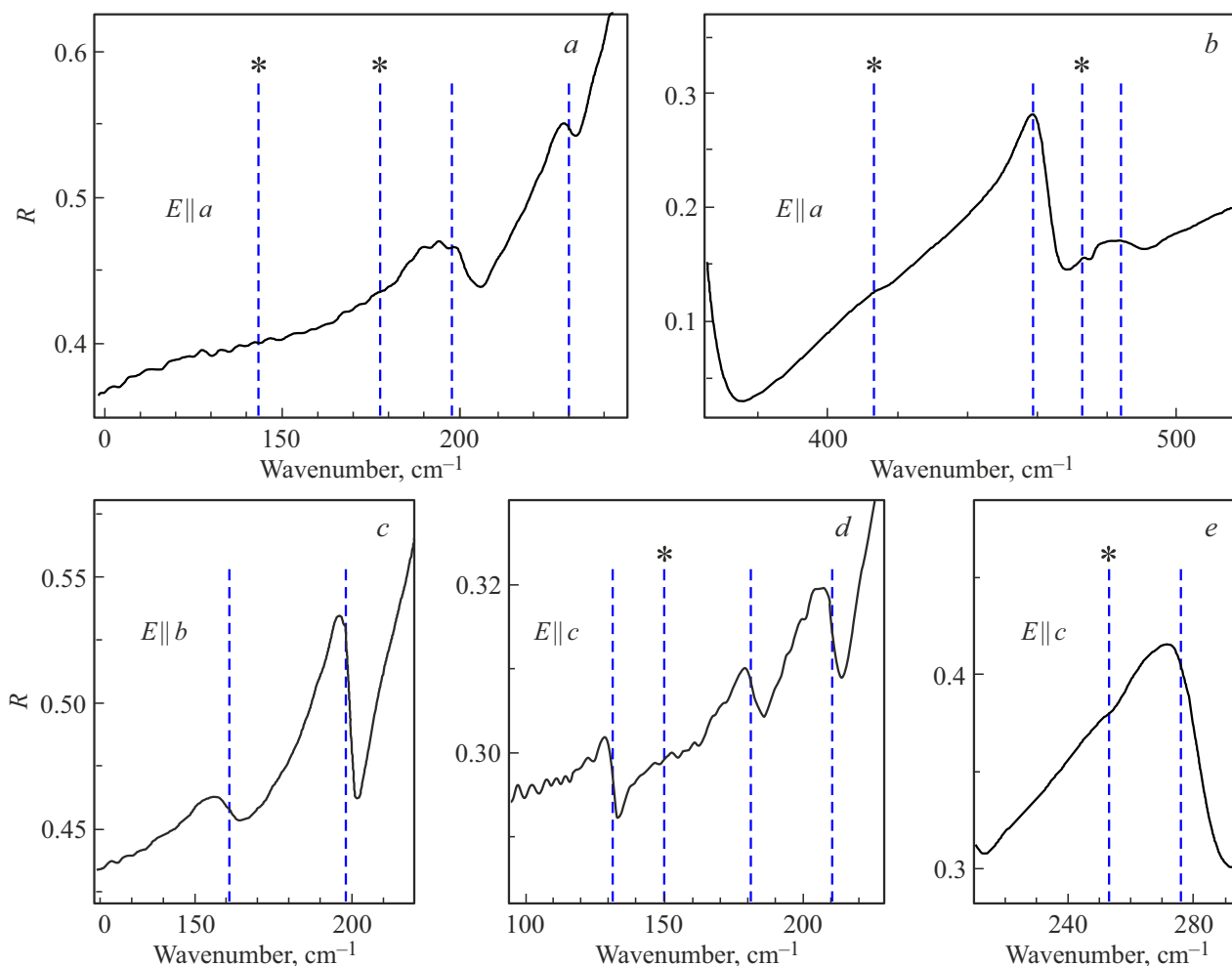
Обозначения в скобках относятся к компонентам электрического поля электромагнитного излучения, взаимодействующим с соответствующими колебаниями.

#### 4. Результаты и обсуждение

Спектры отражения для поляризации излучения вдоль трех кристаллографических осей ( $a$ ,  $b$  и  $c$ ) представлены на рис. 2. Три экспериментальных спектра явно отличаются друг от друга, что подтверждает правильность геометрии эксперимента и позволяет разделить колебательные моды по их активности в соответствии с правилами отбора. Количество явно наблюдаемых на рис. 2 сильных фононов ( $9B_{1u}$ ,  $7B_{2u}$  и  $10B_{3u}$ ) меньше ожидаемого по формуле (3). Предваряя описание изложенного ниже расчета *ab initio*, скажем, что именно данные расчета из первых принципов помогли нам сосредоточиться на подробном исследовании низкочастотной спектральной области с целью поиска недостающих фононов. Полученные после накопления с использованием чувствительного в дальней ИК-области болометра данные представлены на рис. 3. В результате были экспериментально зарегистрированы дополнительные к сильным, слабые



**Рис. 2.** Экспериментальные ИК-спектры отражения (толстые цветные линии) кристалла  $\text{LiNbGeO}_5$ , для трех конфигураций падающего света. *a*) Моды  $B_{1u}$  в поляризации  $\mathbf{E} \parallel a$ , *b*)  $B_{1u}$  —  $\mathbf{E} \parallel b$ , *c*)  $B_{1u}$  —  $\mathbf{E} \parallel c$ . Штриховые линии — рассчитанные спектры.



**Рис. 3.** Слабые колебательные ИК-моды в спектрах отражения кристалла  $\text{LiNbGeO}_5$ . Направление поляризации падающего света: *a, b*)  $E \parallel a$ , *c*)  $E \parallel b$  и *d, e*)  $E \parallel c$ . Вертикальные штриховые линии показывают положения ТО-частот. Звездочками обозначены самые слабые моды.

фононные моды, ТО-частоты которых соответствуют положению штриховых линий.

Проведен расчет спектров отражения в рамках модели независимых лоренцевских осцилляторов. Величины  $\nu_j$ ,  $\Delta\varepsilon_j$ ,  $\gamma_j$  и  $\varepsilon_\infty$  в формуле (1) были использованы как подгоночные параметры для минимизации среднеквадратичного отклонения рассчитанного спектра от экспериментального. Полученные в результате наилучшей подгонки значения частот, сил осцилляторов и констант затухания приведены в табл. 1, 2 и 3 для фононов симметрии  $B_{1u}$ ,  $B_{2u}$  и  $B_{3u}$  соответственно. При этом значения высокочастотной диэлектрической проницаемости составляли  $\varepsilon_{a\infty} = 4.38$ ,  $\varepsilon_{b\infty} = 4.79$  и  $\varepsilon_{c\infty} = 4.4$ .

Для дальнейшей интерпретации спектров был проведен расчет частот фононов из первых принципов. Первый этап состоял в оптимизации параметров кристаллической структуры. Затравочные данные (положения атомов и постоянные решетки) были взяты из работы [1]. В результате оптимизации были получены постоянные решетки  $\text{LiNbGeO}_5$   $a = 0.7966$  nm,  $b = 0.6762$  nm

и  $c = 0.7552$  nm. Они хорошо согласуются с экспериментальными литературными данными ( $a = 0.775$  nm,  $b = 0.6713$  nm и  $c = 0.7522$  nm). Затем для оптимизированной кристаллической структуры, соответствующей минимуму энергии, выполнялся расчет фононного спектра. Частоты фононного спектра рассчитывались в  $\Gamma$ -точке. В программе CRYSTAL фононный спектр рассчитывается в гармоническом приближении, при этом вычисляется динамическая матрица. Первые производные по смещениям ионов вычисляются аналитически, вторые — численно [21].

Полученные в результате расчета значения частот ИК-активных колебательных мод также приведены в табл. 1, 2 и 3. Количество найденных в эксперименте колебательных мод совпадает с ожидаемым в рамках фактор-группового анализа для мод симметрии  $B_{1u}$  и  $B_{3u}$ . Для симметрии  $B_{2u}$  удалось зарегистрировать восемь экспериментальных частот из десяти ожидаемых (см. табл. 2). Основной причиной этого несоответствия является, по-видимому, очень слабая интенсив-

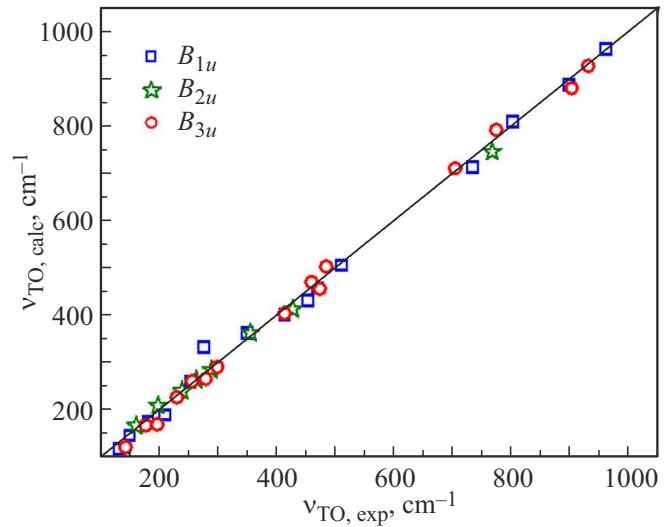
**Таблица 2.** Параметры ИК-активных колебательных мод кристалла симметрии  $B_{2u}$ : рассчитанные  $\nu_{\text{TO,calc}}$  и полученные из эксперимента частоты поперечных и продольных колебаний  $\nu_{\text{TO,exp}}$  и  $\nu_{\text{LO,exp}}$ , силы осциллятора  $\Delta\epsilon$  и константы затухания  $\gamma$

Расчет	Эксперимент				
	$\nu_{\text{TO,calc}}, \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{TO,exp}}, \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{LO,exp}}, \text{cm}^{-1}$	$\Delta\epsilon$	$\gamma, \text{cm}^{-1}$
83	—	—	—	—	—
166	161	161.9	0.65	29	
209	198	199.2	0.55	6.6	
239	239	254.4	4.5	2.5	
263	263	265.8	0.4	7.3	
284	289	344.2	4.6	8	
362	355	372	0.27	5.5	
412	427	508.7	1.6	21	
462	—	—	—	—	—
744	766	938	1.7	19	

**Таблица 3.** Параметры ИК-активных колебательных мод кристалла симметрии  $B_{3u}$ : рассчитанные  $\nu_{\text{TO,calc}}$  и полученные из эксперимента частоты поперечных и продольных колебаний  $\nu_{\text{TO,exp}}$  и  $\nu_{\text{LO,exp}}$ , силы осциллятора  $\Delta\epsilon$  и константы затухания  $\gamma$

Расчет	Эксперимент				
	$\nu_{\text{TO,calc}}, \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{TO,exp}}, \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{LO,exp}}, \text{cm}^{-1}$	$\Delta\epsilon$	$\gamma, \text{cm}^{-1}$
121	143*	144	0.41	40	
167	177*	180	0.16	22	
169	197	200	0.37	10	
226	230	231	0.55	11	
260	256	363	6.3	5	
265	279	280	1.1	22	
290	299	298**	0.05	6	
403	413*	413.3	0.014	17	
455	473*	486.6	0.001	3	
469	459	464	0.14	11	
502	484	485.5	0.045	20	
709	703	889	2.4	27	
790	773	768**	0.11	20	
878	901	912	0.01	11	
925	929	956	0.03	11	

Примечание. \* — очень слабые моды, \*\* — инвертированные фононы.



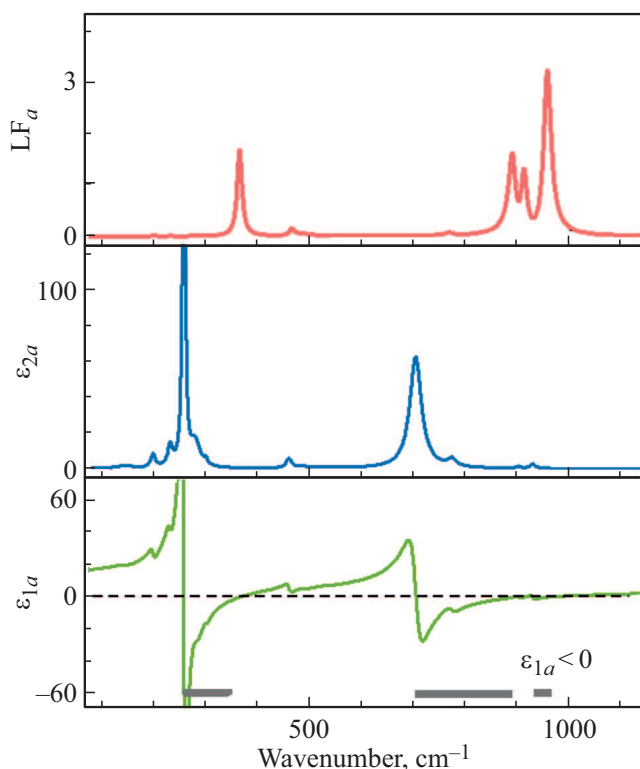
**Рис. 4.** График соответствия экспериментальных и рассчитанных TO-частот ИК-активных колебательных мод кристалла  $\text{LiNbGeO}_5$ . Точки для мод разной симметрии обозначены разными значками:  $B_{1u}$  — синие квадраты,  $B_{2u}$  — зеленые звездочки и  $B_{3u}$  — красные кружки. Сплошная линия соответствует прямой  $y = x$  (идеальное совпадение).

ность двух колебательных мод. Частоты в табл. 1 и 3, отмеченные звездочками, относятся к очень слабым модам. Эти колебания отмечены звездочками также и на рис. 3. Их учет позволяет заметно уменьшить ошибку при дисперсионном анализе спектров отражения. Наличие хорошо разделенных по поляризациям спектров говорит о хорошем качестве кристалла и подвергает сомнению предположение о разупорядочении кристаллической структуры [1,5,7], связанном со взаимным замещением позиций германия и ниобия. Пятнадцатипроцентное замещение означает, что во второй координационной сфере каждый атом ниобия, также как и германия, в среднем будет иметь дефект структуры. Мы склонны согласиться с выводами работы [6], авторы которой на основании анализа спектров КРС  $\text{LiNbGeO}_5$  сделали заключение о том, что спектры соответствуют ненарушенному соотношению в распределении ионов.

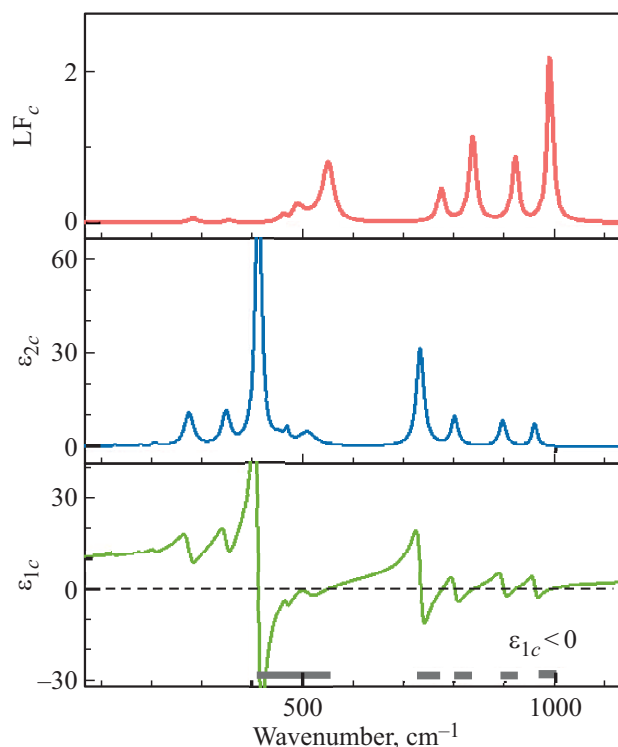
Как можно видеть, экспериментальные и рассчитанные частоты хорошо согласуются для большинства фононных мод. Это подтверждается рис. 4. Точки на рисунке соответствуют колебательным модам кристалла  $\text{LiNbGeO}_5$ . Абсцисса точки соответствует экспериментальной TO-частоте, ордината — вычисленной. Отклонение от прямой  $y = x$  не велико.

На рис. 5–7 представлены рассчитанные на основании проведенного моделирования спектральные зависимости действительной  $\epsilon_1(\nu)$ , и мнимой  $\epsilon_2(\nu)$ , частей диэлектрической проницаемости  $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$  и функции потерь (LF):

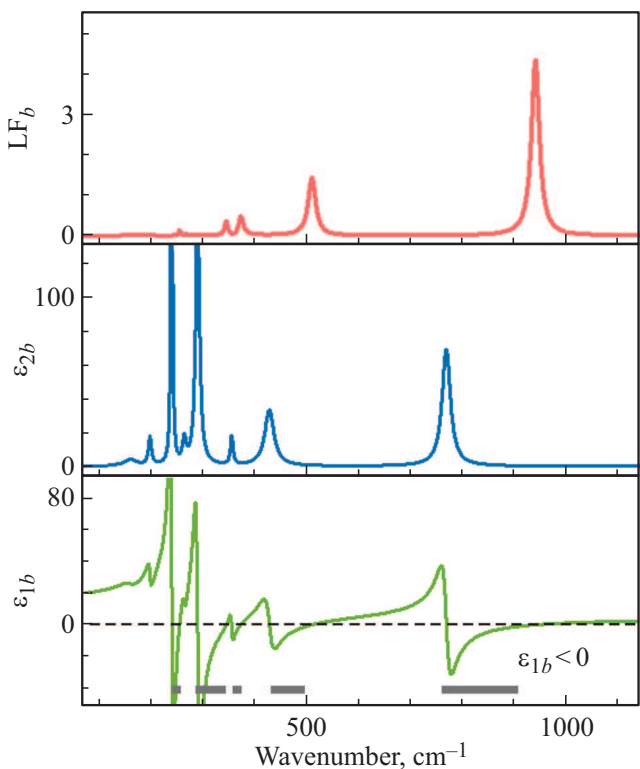
$$\text{LF} = -\text{Im}(\epsilon^{-1}) = \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2}. \quad (4)$$



**Рис. 5.** Частотные зависимости действительной ( $\epsilon_{1a}$ ) и мнимой ( $\epsilon_{2a}$ ) частей диэлектрической проницаемости и функции потерь ( $LF_a$ ) для поляризации  $\mathbf{E} \parallel a$ .



**Рис. 7.** Частотные зависимости действительной ( $\epsilon_{1c}$ ) и мнимой ( $\epsilon_{2c}$ ) частей диэлектрической проницаемости и функции потерь ( $LF_c$ ) для поляризации  $\mathbf{E} \parallel c$ .



**Рис. 6.** Частотные зависимости действительной ( $\epsilon_{1b}$ ) и мнимой ( $\epsilon_{2b}$ ) частей диэлектрической проницаемости и функции потерь ( $LF_b$ ) для поляризации  $\mathbf{E} \parallel b$ .

Действительная часть диэлектрической проницаемости для всех поляризаций имеет области отрицательных значений. Они отмечены темно-серыми широкими линиями внизу рисунков. Интересно, что в этих областях становится возможным существование поверхностных поляритонов (ПП). Наличие достаточно протяженных частотных диапазонов с отрицательным значением действительной части диэлектрической проницаемости  $\epsilon_1$  делает интересным исследование ПП в кристалле  $\text{LiNbGeO}_5$ .

Максимумы на частотной зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости указывают положения ТО-частот, в то время как максимумы функции потерь соответствуют продольным ЛО-частотам. Когда частота слабой моды попадает в интервал ТО–ЛО сильной моды той же симметрии, она проявляется в виде провала на вершине полосы отражения сильной моды (полосы остаточных лучей). При этом продольная частота слабой моды может стать меньше по величине, чем поперечная частота. Такое явление инвертированных фононов впервые было замечено в кварце [22,23] и наблюдается в других кристаллах, см., например, [24]. Подробно этот эффект обсуждался в работах Жерве [25] и Виноградова [26,27]. Примеры инвертированных фононов можно увидеть на рис. 2, с. На вершине сильной и широкой полосы отражения, соответствующей фонону  $B_{3u}$  с частотой  $\nu_{\text{TO}} = 703 \text{ cm}^{-1}$ , наблюдается провал, обусловлен-

ный фононом  $B_{3u}$  с частотой  $\nu_{\text{TO}} = 773 \text{ cm}^{-1}$ . TO и LO частоты последнего фонона инвертированы (см. табл. 3). Также инвертированным является фонон  $B_{3u}$  с частотой  $\nu_{\text{TO}} = 299 \text{ cm}^{-1}$ .

## 5. Заключение

Исследован фононный спектр кристалла  $\text{LiNbGeO}_5$  методами ИК-спектроскопии и расчетов из первых принципов. Измерены ИК-спектры отражения в поляризованном свете. Моделирование спектров отражения дало параметры фононных мод кристалла  $\text{LiNbGeO}_5$ . Получено хорошее согласие экспериментальных и рассчитанных частот. Рассчитаны спектральные зависимости диэлектрической проницаемости (мнимая и действительная часть) и функции потерь в ИК-области спектра. Обнаружены два инвертированных фонона симметрии  $B_{2u}$ .

## Благодарности

Авторы благодарят Б.В. Милля за предоставленный образец. Работа выполнена с использованием оборудования УНУ ИСАН „Многофункциональная широкодиапазонная спектроскопия высокого разрешения“, <http://www.ckp-rf.ru/usu/508571>.

## Финансирование работы

Работа авторов В.А.Я., Н.Н.Н. и С.А.К. выполнена в рамках госзадания № FFUU-2022-0003. В.А.Ч. благодарит проект № FEUZ-2023-0017 Минобрнауки и науки РФ. Работа А.Д.М. выполнена при поддержке гранта РФФИ № 19-72-10132.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] Е.Л. Белоконева, Б.В. Милль, А.В. Буташи. Кристаллография **30**, 2, 290 (1985).
- [2] E.R. Varley. Sillimanite (Andalusite, Kyanite, Sillimanite). Overseas Geological Surveys, Mineral Resources Division, London (1965). 165 p.
- [3] А.А. Каминский, Б.В. Милль, Е.Л. Белоконева, А.В. Буташи. Изв. АН СССР. Неорган. материалы **27**, 9, 1899 (1991).
- [4] А.А. Каминский, А.В. Буташи, Б.В. Милль. Изв. АН СССР. Неорган. материалы **25**, 9, 1052 (1989).
- [5] A.A. Kaminskii, H.J. Eichler, D. Grebe, R. Macdonald, J. Findeisen, S.N. Bagayev, A.V. Butashin, A.F. Konstantinova, H. Manaa, R. Moncorge, F. Bourgeois, G. Boulon. Opt. Mater. **10**, 4, 269 (1998). [https://doi.org/10.1016/S0925-3467\(98\)00010-X](https://doi.org/10.1016/S0925-3467(98)00010-X)
- [6] G. Blasse, G.J. Dirksen. J. Solid State Chem. **65**, 2, 283 (1986). [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(86\)90065-4](https://doi.org/10.1016/0022-4596(86)90065-4)

- [7] R. Moncorge, H. Manaa, A.A. Kaminskii. Chem. Phys. Lett. **200**, 6, 635 (1992). [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(92\)80102-H](https://doi.org/10.1016/0009-2614(92)80102-H)
- [8] A.A. Kaminskii, A.V. Butashin, H.J. Eichler, D. Grebe, R. Macdonald, J. Findeisen. The XXI Reading for S.I. Vavilov's Memory. Physical Institute of the Russian Academy of Sciences. Moscow (1997).
- [9] X. He, Q. Bai, Y. Liu, A.M. Nolan, C. Ling, Y. Mo. Adv. Energy Mater. **9**, 43, 1902078 (2019).
- [10] S.Yu. Stefanovich, B.V. Mill, A. Mosunov. Abstr. 7th Int. Seminar on Ferroelastic Physics. Kazan L3 (1997).
- [11] С.Ю. Стефанович, В.В. Фомичев, В.В. Коновалова, А.В. Мосунов, Б.В. Милль. Вестн. МИТХТ **4**, 1, 88 (2009).
- [12] X. Cao, Y. Cao, H. Peng, Y. Cao, H. Zhu, N. Wang, X. Dong, C. Wang, Y. Liu, J. Wu, Y. Xia. ACS Sustainable Chem. Eng. **9**, 35, 11883 (2021).
- [13] A.S. Barker Jr. Phys. Rev. **132**, 4, 1474 (1963).
- [14] W. Theiß. The SCOUT through CAOS, Manual of the Windows application SCOUT.
- [15] M. Krüger, S. Hilbrich, M. Thönissen, D. Scheyen, W. Theiß, H. Lüth. Opt. Commun. **146**, 1–6, 309 (1998).
- [16] A.B. Kuzmenko. Rev. Scientific Instrum. **76**, 8, 083108 (2005).
- [17] R. Dovesi. CRYSTAL17 User's Manual. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://www.crystal.unito.it/Manuals/crystal17.pdf>
- [18] CRYSTAL17 a computational tool for solid state chemistry and physics. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.crystal.unito.it/index.php>
- [19] T.C. Ozawa, S.J. Kang. J. Appl. Cryst. **37**, 4, 679 (2004).
- [20] D.L. Rousseau, R.P. Bauman, S.P.S. Porto. J. Raman Spectrosc. **10**, 1, 253 (1981).
- [21] F. Pascale, C.M. Zicovich-Wilson, F. López Gejo, B. Civalleri, R. Orlando, R. Dovesi. J. Comput. Chem. **25**, 6, 888 (2004).
- [22] J.F. Scott, S.P.S. Porto. Phys. Rev. **161**, 3, 903 (1967).
- [23] F. Gervais, B. Piriou. Phys. Rev. B **11**, 10, 3944 (1975).
- [24] S.A. Klimin, A.B. Kuzmenko, M.A. Kashchenko, M.N. Popova. Phys. Rev. B **93**, 5, 054304 (2016).
- [25] F. Gervais. Opt. Commun. **22**, 1, 116 (1977).
- [26] Е.А. Виноградов, Б.Н. Маврин, Н.Н. Новикова, В.А. Яковлев. УФН **179**, 1, 313 (2009). [Е.А. Vinogradov, B.N. Mavrin, N.N. Novikova, V.A. Yakovlev. Phys.–Usp. **52**, 1, 290 (2009).]
- [27] Е.А. Виноградов. УФН **190**, 8, 829 (2020). [Е.А. Vinogradov. Phys.–Usp. **63**, 8, 775 (2020).]

Редактор Е.В. Толстякова