

Дефекты и многофононные состояния в нестехиометрических нелинейно-оптических монокристаллах ниобата и танталата лития и твёрдых растворах на их основе и их проявление в колебательном спектре (обзор)

© Н.В. Сидоров¹, А.Ю. Пятышев², М.Н. Палатников¹

¹ Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева — обособленное подразделение ФГБУН Федерального исследовательского центра „Кольский научный центр Российской академии наук“, Апатиты, Мурманская область, Россия

² Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук, Москва, Россия

e-mail: n.sidorov@ksc.ru

Поступила в редакцию 11.12.2025 г.

В окончательной редакции 21.04.2026 г.

Принята к публикации 29.04.2026 г.

В обзоре обсуждается влияние структурных дефектов различного вида (точечных дефектов в виде ионов, расположенных не в своих позициях; объёмных дефектов, в виде микроструктур и кластеров, строение которых отличается от строения кристаллической матрицы, а также гидроксильных групп OH) на проявление в спектре комбинационного рассеяния (КР) света нестехиометрических нелинейно-оптических кристаллов LiNbO_3 и LiTaO_3 и керамических ниобат-танталатных твёрдых растворов дополнительных линий, не соответствующих фундаментальным фононам. Показано, что дополнительные линии в спектре могут возникать вследствие ангармонического взаимодействия акустических фононов друг с другом, вследствие ангармонического взаимодействия акустических фононов с оптическими фононами посредством резонанса Ферми, а также вследствие ангармонического взаимодействия фундаментальных оптических фононов друг с другом. Показано, что дополнительные линии спектра КР и линии, соответствующие валентным колебаниям атомов водорода OH-групп, могут служить высокочувствительным инструментом исследования и контроля структурного совершенства монокристаллов и керамик LiNbO_3 и LiTaO_3 , а также технологий их получения.

Ключевые слова: ниобат лития, танталат лития, монокристалл, твёрдый раствор, точечные и объёмные дефекты, комбинационное рассеяние, фундаментальные фононы, многофононные состояния, спектры первого и второго порядков.

DOI: 10.61011/OS.2026.07.63554.8871-26

1. Введение

Монокристаллы ниобата и танталата лития (LiNbO_3 и LiTaO_3) широко используются в качестве функциональных элементов акусто- и оптоэлектроники, интегральной, лазерной и нелинейной оптики. При этом диапазон применений монокристалла LiNbO_3 , как нелинейно-оптического материала, существенно шире, чем монокристалла LiTaO_3 , поскольку монокристалл LiNbO_3 обладает более удачным набором уникальных физических характеристик — это сегнетоэлектрик с очень высокими значениями точки Кюри (≈ 1424 К), спонтанной поляризации ($5 \cdot 10^{-5}$ C/cm) и нелинейно-оптических коэффициентов ($d_{33} = 37.8 \cdot 10^{-12}$ м/В, $d_{31} = 5.18 \cdot 10^{-12}$ м/В, $d_{22} = 2.468 \cdot 10^{-12}$ м/В) [1–5]. Номинально чистый монокристалл LiNbO_3 прозрачен в области $0.25 - 5.3 \mu\text{m}$, что позволяет использовать его в качестве оптического материала в видимом, ближнем и среднем ИК-диапазонах. Из композиционно однородных монокристаллов LiNbO_3 изготавливают функциональные элементы для преобразования частоты лазерного и широ-

кополосного излучения, для генерации терагерцового излучения, для параметрических генераторов света, для амплитудно-фазовых и фазовых модуляторов, дефлекторов, для голографии, для систем обработки информации, для компактных кристаллических ускорителей, для биомедицины и т.д. [6–16]. В связи с интенсивным развитием непрерывных волоконных лазеров в настоящее время актуальна разработка лазерных оптических элементов из высокосовершенных кристаллов LiNbO_3 с предельно низким эффектом фоторефракции (optical damage), работающих в режиме квазисинхронизма. В последнее десятилетие начали разрабатываться также функциональные материалы для преобразования и генерации лазерного излучения на основе номинально чистых и легированных кристаллов LiNbO_3 , градиентных по составу вдоль полярной оси [17–23]. Главным преимуществом градиентных монокристаллов LiNbO_3 (по сравнению с композиционно однородными монокристаллами) является возможность компенсации температурных искажений при нелинейно-оптическом преобразовании за счёт неравномерного распределения температуры по длине

кристалла. Другой важной сферой практического применения нелинейно-оптических свойств кристалла LiNbO_3 является использование электрооптического эффекта в модуляторах оптического излучения.

Кристаллы LiNbO_3 и LiTaO_3 любого состава обладают эффектом фоторефракции, при котором под действием лазерного излучения происходит изменение показателей преломления кристалла. При этом наблюдается деструкция лазерного луча в кристалле и деформация волнового фронта, распространяющегося в кристалле лазерного излучения. Кроме того, воздействие лазерного излучения на сегнетоэлектрические кристаллы LiNbO_3 и LiTaO_3 приводит к появлению лазерно-индуцированных дефектов. Эффект фоторефракции в кристалле LiNbO_3 можно изменять в очень широких пределах путём изменения стехиометрии и легирования металлами [7,24–27]. При этом происходит существенное изменение состояния дефектности кристалла. Необходимо отметить, что монокристаллы LiNbO_3 и LiTaO_3 допускают легирование широким спектром металлов, как подавляющих эффект фоторефракции, так и существенно его усиливающих.

Монокристалл LiTaO_3 широко используется в качестве функционального материала в электрооптических и акустооптических устройствах, таких как ПАВ-фильтры, фильтры на объемных акустических волнах (BAW), пьезоэлектрические сенсоры [24]. Керамические ниобат-танталатные твёрдые растворы перспективны как высокотемпературные суперионные проводники и как материалы с кросс-эффектами, обладающие сегнетоэлектрическими и полупроводниковыми свойствами [28,29].

Все возрастающие требования потребителей к качеству функциональных материалов различного назначения диктуют необходимость модифицирования уже существующих технологий выращивания монокристаллов LiNbO_3 и LiTaO_3 разного состава и ниобат-танталатных твёрдых растворов, а также необходимость разработки новых технологий, позволяющих получать более совершенные материалы с заданными характеристиками. Потребности технологий определяют необходимость получения качественно новых знаний о структурном совершенстве кристаллов LiNbO_3 и LiTaO_3 и о влиянии различного вида структурных дефектов на практически значимые физические характеристики кристаллов и керамик.

Шихта, монокристаллы LiNbO_3 и LiTaO_3 разного состава, а также керамические ниобат-танталатные твёрдые растворы, получаемые методом высокотемпературного синтеза в существенно неравновесных условиях, содержат в своей структуре огромное количество дефектов различного типа, являющихся мелкими и глубокими ловушками электронов в запрещённой зоне. Ситуация усугубляется ещё и тем, что по особенностям фазовой диаграммы монокристаллы LiNbO_3 и LiTaO_3 разного состава и ниобат-танталатные твёрдые растворы являются нестехиометрическими кислородно-октаэдрическими фазами переменного состава. Оптические свойства и структурное совершенство кристаллов

LiNbO_3 и LiTaO_3 , как фаз переменного состава, существенно зависят от состава кристалла и технологии его получения, от присутствия в структуре точечных и комплексных (объёмных) дефектов. Причем дефекты могут формироваться как в процессе роста кристалла, так и при последующих послеростовых его обработках при создании функционального материала конкретного назначения. Роль лазерно-индуцированных дефектов, точечных и объёмных дефектов в виде мелких и глубоких электронных ловушек, а также дефектов, изменяющих поляризуемость кислородно-октаэдрических кластеров MeO_6 (Me — Li, Nb, вакансия, примесный металл) и упорядочение структурных единиц катионной подрешётки вдоль полярной оси является очень важной в формировании таких практически значимых свойств кристалла как люминесценция, фоторефракция, спонтанная поляризация и коэрцитивное поле. Поэтому исследование и анализ колебательного спектра (спектра комбинационного рассеяния света (КР) и спектра ИК-поглощения, чувствительных к изменению взаимодействий между структурными единицами кристалла) монокристаллов LiNbO_3 и LiTaO_3 (номинально чистых и легированных) и ниобат-танталатных твёрдых растворов во взаимосвязи с особенностями состояния дефектной структуры исследуемых образцов является актуальной фундаментальной задачей физики конденсированного состояния, оптики и физического материаловедения, имеющей важное прикладное значение.

В настоящем обзоре выполнен анализ состояния дефектной структуры номинально чистых и легированных монокристаллов LiNbO_3 и LiTaO_3 и керамических ниобат-танталатных твёрдых растворов — нестехиометрических фаз переменного состава, изучаемых в лаборатории материалов электронной техники ИХТРЭМС КНЦ РАН на протяжении многих лет. В основном обсуждается проявление дефектов различного вида (точечных и объёмных) в спектре КР первого и второго порядков кристаллов LiNbO_3 разного состава и технологии их получения. Цель работы не заключается в уточнении интерпретации спектра фундаментальных колебаний кристаллической решётки LiNbO_3 разного состава (спектр первого порядка). Это в значительной степени уже сделано в литературе, обзор дан в работах [24,25,30–39]. В настоящем обзоре затронуты только некоторые частные проблемы, касающиеся спектра КР первого порядка (спектр фундаментальных колебаний кристаллической решетки), необходимые для понимания роли дефектов различного типа в формировании особенностей мало изученного в литературе спектра КР второго порядка, возникающего вследствие образования в кристалле связанных (многофононных) состояний, обусловленных ангармоническим взаимодействием фундаментальных фононов друг с другом, ангармоническим взаимодействием акустических фононов друг с другом, ангармоническим взаимодействием акустических фононов с фундаментальными оптическими фононами посредством резонанса Ферми.

В обзоре кратко изложено получение монокристаллов LiNbO_3 и ниобат-танталатных керамических твёрдых растворов, разрабатываемых в ИХТРЭМС КНЦ РАН, представлена информация о точечных и объёмных дефектах, существующих в кристаллах LiNbO_3 разного состава на разных технологических этапах его превращения в оптический материал, представлена информация о проявлении различного вида точечных и объёмных дефектов в спектрах КР второго порядка в диапазоне $100\text{--}900\text{ см}^{-1}$, где проявляются фундаментальные колебания кристаллической решётки LiNbO_3 . Обсуждаются результаты исследований спектров КР второго порядка, проявляющихся в диапазоне частот $1000\text{--}4000\text{ см}^{-1}$, нестехиометрических кристаллов LiNbO_3 и LiTaO_3 и ниобат-танталатных керамических твёрдых растворов с общей формулой $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$, природа которых в настоящее время еще не установлена. Необходимо отметить, что ранее в литературе уделялось внимание только спектрам КР первого и второго порядков кристаллов LiNbO_3 , LiTaO_3 и керамик $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ зарегистрированным в диапазоне частот $100\text{--}900\text{ см}^{-1}$. Обзоры исследований спектров КР в диапазоне частот $100\text{--}900\text{ см}^{-1}$ даны в работах [24,25,35,38,39]. Спектры КР и ИК-поглощения кристаллов LiNbO_3 , LiTaO_3 и керамик $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ в диапазоне частот $1000\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ в отечественной и зарубежной литературе ранее не исследовались совершенно, поскольку в этом диапазоне частот в спектрах высокосоввершенных кристаллов LiNbO_3 и LiTaO_3 какие-либо линии отсутствуют. Исключение составляет подробно исследованные в литературе по спектрам ИК-поглощения диапазоны частот $2500\text{--}2625$ и $3400\text{--}3550\text{ см}^{-1}$, в которых проявляются валентные колебания OD-/ОН-групп, присутствующих в кристаллах LiNbO_3 и LiTaO_3 , выращенных методом Чохральского из расплава в воздушной атмосфере.

2. Получение монокристаллов и керамических твёрдых растворов, подготовка образцов для исследований

Все обсуждаемые в настоящей работе композиционно однородные монокристаллы LiNbO_3 разного состава (номинально чистые и легированные) были выращены в лаборатории материалов электронной техники ИХТРЭМС КНЦ РАН методом Чохральского из расплава с использованием разработанной в ИХТРЭМС КНЦ РАН гранулированной шихты ниобата лития конгруэнтного состава ($R = [\text{Li}]/[\text{Nb}] = 0.946$) [40] на ростовой установке промышленного типа Кристалл-2, снабженной системой автоматического весового контроля диаметра кристалла, что позволяет поддерживать постоянные условия в процессе кристаллизации разных образцов и получать монокристаллы по единой технологии с хорошо воспроизводимыми физическими характеристиками.

Выращивание монокристаллов осуществлялось со скоростью перемещения по вертикали $\approx 1.1\text{ мм/ч}$ и скоростью вращения $\approx 14\text{ rpm}$. Выбор столь низкой скорости роста был обусловлен малой величиной осевого температурного градиента $\approx 1^\circ\text{ С/мм}$. Постоянная величина осевого градиента температуры достигалась специальной конструкцией теплового узла [41–43]. Постоянство температурного градиента позволило снизить вероятность появления случайных температурных флуктуаций на межфазной границе „кристалл-расплав“.

Легирование кристаллов осуществлялось путём прямого твердофазного легирования. Суть метода прямого твердофазного легирования заключается в твердофазном синтезе смеси пентаоксида ниобия (Nb_2O_5), карбоната лития (Li_2CO_3) и оксида легирующего элемента с последующим получением гранулированной шихты в процессе прокалывания смеси в температурной области предплавления ($1240\text{--}1250^\circ\text{ С}$). Подробно особенности технологий шихты и монокристаллов LiNbO_3 и LiTaO_3 разного состава изложены в работах [24,40–43]. Выращенные монокристаллы были в виде цилиндра (були) длиной около 60 мм и диаметром 40 мм . Концентрация неконтролируемых (следовых) количеств различных примесей металлов в исследованных монокристаллах составляла: $\text{Zr, Si, Ca, Fe, Sb, Al, Te} < 1 \cdot 10^{-3}$; $\text{Ti, Co, Bi, Mo, Mn, Mg, Pb, Sn, Ni, Cr, V, Cu} < 4 \cdot 10^{-4}\text{ мас\%}$. Композиционная однородность монокристаллов контролировалась методом лазерной коноскопии и фотоиндуцированного рассеяния света [24,39,44]. Все монокристаллы характеризовались высокой однородностью вдоль оси роста по составу примесей и основных компонентов. Температуры Кюри (T_c) конуса и торца каждой монокристаллической були определенного состава также совпадали в пределах ошибок эксперимента, что подтверждает высокую однородность состава выращенных монокристаллов.

При выращивании композиционно однородных монокристаллов LiNbO_3 особое внимание было уделено начальной стадии процесса выращивания — подготовке расплава ниобата лития перед затравливанием с целью его гомогенизации. Свойства и особенности структуры расплавов ниобата лития разного состава были подробно исследованы в работах [45–54]. В этих работах было показано наличие в структуре номинально чистого расплава ниобата лития кластеров (ассоциаций) разных размеров, состоящих из молекул пентаоксида ниобия (Nb_2O_5) и оксида лития (Li_2O). С повышением температуры расплава кластеры начинают деформироваться и разрушаться, и при температуре выше 1280° С расплав практически состоит уже из одиночных молекул. Поэтому в наших экспериментах по получению монокристаллов с целью гомогенизации расплава перегретый выше температуры плавления на $\approx 380^\circ\text{ С}$ расплав ниобата лития перед затравливанием кристалла (т.е. с момента осуществления контакта затравки и поверхности расплава) выдерживался в течение не менее 6 ч . Процедура гомогенизации расплава является очень важной для

получения композиционно однородного монокристалла высокого оптического качества. Кристаллизация различных ассоциаций, существующих в неоднородных расплавах, является причиной образования неоднородностей и микроструктур в кристалле, в том числе субзерён. Кластеры в структуре расплава LiNbO_3 были обнаружены также экспериментально методом высокотемпературной спектроскопии КР в работах [53,54].

Необходимо отметить следующее: только что выращенные методом Чохральского сегнетоэлектрические монокристаллы LiNbO_3 разного состава не обладают высокосовершенной структурой и пьезоэффектом. Они содержат в себе большое количество разнообразных макро-, мезо- и микродефектов [24,25,39,55–63]. Часть этих дефектов можно устранить послеростовой обработкой монокристаллов. Кроме того, кристаллы разбиты на сегнетоэлектрические домены различного типа — микрообласти кристалла с противоположно направленными векторами спонтанной поляризации, что делает их совершенно непригодными для изготовления функциональных элементов различного назначения. Следует также учитывать и то, что при применении любой технологии кристаллы LiNbO_3 выращиваются и охлаждаются до комнатной температуры в сильно неравновесных условиях, что приводит к формированию в структуре кристалла многочисленных дополнительных дефектов, включая механические напряжения. По этим причинам выращенные монокристаллы LiNbO_3 содержат многочисленные дефекты макро-, мезо- и микроуровня [55]. Все дефекты кристалла LiNbO_3 (макро-, мезо- и микро-) в литературе принято разделять на два больших вида: технологические дефекты, обусловленные технологией получения (включающей термическую предысторию), и дефекты, имеющие фундаментальную природу, обусловленные тонкими особенностями структуры кристалла как нестехиометрической кислородно-октаэдрической фазы переменного состава. Природа практически всех технологических дефектов различного вида (нити, двойники, гранёность, винтовые дислокации, ячеистая структура и др.), обычно хорошо наблюдаемых в кристалле под микроскопом и даже невооружённым глазом, подробно изучена в литературе, и в некоторых случаях отработаны эффективные технологии их устранения [41,55,63].

Важной задачей технологий композиционно однородных монокристаллов является разработка операций и методик обработки выращенных монокристаллов, способных максимально устранить технологические дефекты. С целью устранения многих технологических дефектов монокристаллы LiNbO_3 и LiTaO_3 , предназначенные для исследований и практического применения, перед их механической обработкой были подвержены нескольким термическим и электротермическим операциям. Прежде всего это послеростовой отжиг, высокотемпературный электродиффузионный отжиг с целью монодоменизации кристалла. Послеростовой отжиг исследованных в настоящей работе кристаллов заключался в продолжи-

тельной выдержке монокристаллической були в течение не менее ≈ 2 h над расплавом и в последующем охлаждении теплового узла со скоростью $\approx 50^\circ\text{C/hr}$. Окончательный съём кристалла проводили только после полного охлаждения кристаллизационного узла до комнатной температуры приблизительно через 12 h после отключения установки.

Монодоменизация выращенных композиционно однородных кристаллов проводилась на установке „Лантан“ методом высокотемпературного электродиффузионного отжига при охлаждении образцов со скоростью $\approx 20^\circ\text{C/hr}$ в температурном интервале $\sim 1240\text{--}890^\circ\text{C}$ в условиях приложения постоянного электрического напряжения [24,43,63]. Контроль степени монодомениности осуществлялся методом анализа частотной зависимости электрического импеданса и путем определения величины статического пьезомодуля ($d_{33\text{ст}}$) кристаллической були. Подробно процедура монодоменизации описана в работах [64,65].

Выращивание градиентных кристаллов LiNbO_3 разного состава также осуществлялось методом Чохральского. Ось роста совпадала с полярной осью кристалла. Твердофазный синтез таблетированной шихты заданного состава осуществлялся в течение суток при температуре 900°C . Технология выращивания градиентных кристаллов существенно сложнее, чем технология выращивания композиционно однородных кристаллов. Для выращивания обсуждаемых в настоящей работе градиентных кристаллов LiNbO_3 использовался метод двойного тигля — система вставленных друг в друга платиновых тиглей: внешний (основной тигель) диаметром 8 см и внутренний (тигель-реактор) диаметром 5.2 см. Система тиглей могла совершать перемещение друг относительно друга. Для перемещения тигля-реактора относительно основного тигля использовалось программное управление по целевой функции рассогласования задаваемой скорости прироста кристалла с наблюдаемой скоростью изменения массы кристалла. Задание скорости перемещения тигля-реактора относительно основного тигля необходимо для поддержания заданного до роста градиента концентрации элементов. Конгруэнтный по основным компонентам состав LiNbO_3 при относительном перемещении тиглей с расплавом при этом сохранялся. Скорость вытягивания кристалла определялась релаксацией состава расплава на фронте кристаллизации. Релаксация состава расплава определялась изменением концентрации „градиентных“ ионов на фронте кристаллизации по времени за счёт подпитки расплава в тигле-реакторе расплавом из основного тигля с другой концентрацией „градиентного“ иона. Подробно получение градиентных кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Er}^{3+}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$, колебательные спектры которых обсуждаются в настоящем обзоре, изложено в работах [17,19]. На рис. 1 показано изменение концентрации ионов Er^{3+} и ионов Er^{3+} и Yb^{3+} вдоль полярной оси по длине кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Er}^{3+}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$.

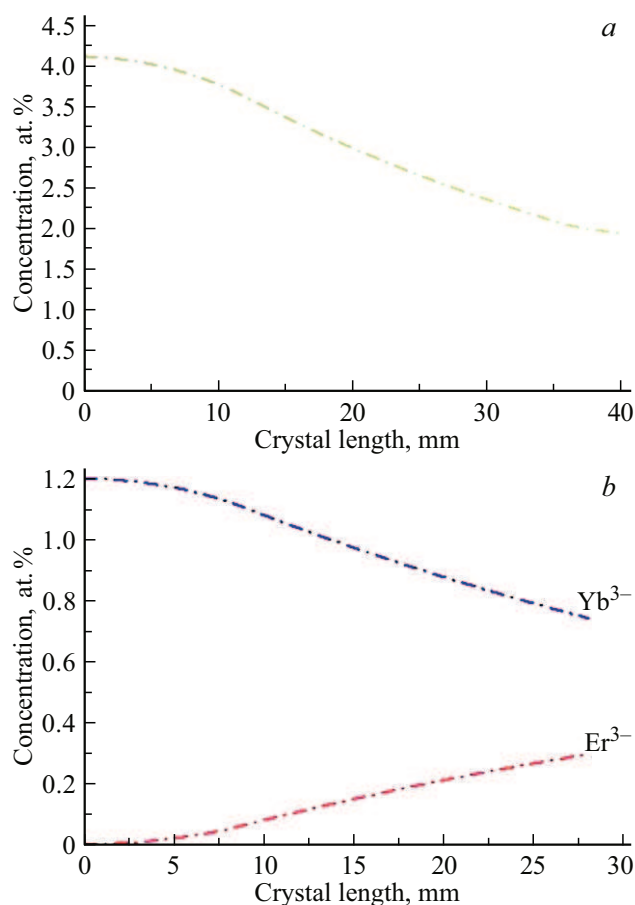


Рис. 1. Распределение концентрации элементов Er^{3+} (a) и $\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$ (b) вдоль полярной оси Z по длине градиентных кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Er}^{3+}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$ [19,22].

Образцы для исследований спектров КР в поляризованном излучении и ИК-спектров поглощения композиционно однородных кристаллов вырезались из монодоменированных кристаллов LiNbO_3 в форме прямоугольных параллелепипедов размерами $6 \times 5 \times 4$ мм, рёбра которых совпадали по направлению с главными кристаллофизическими осями x , y , z (z — полярная ось кристалла). Грани параллелепипедов тщательно полировались. Спектры КР градиентных монокристаллов LiNbO_3 разного состава исследовались в неполяризованном излучении.

Керамические твёрдые растворы с общей формулой $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ синтезировались по обычной керамической технологии, подробно описанной в работах [28,29]. Образцы для исследований спектров КР были в виде керамических таблеток диаметром 10 мм и толщиной 3 мм. При высокотемпературном синтезе твёрдых растворов твердофазное взаимодействие характеризуется сложными последовательно-параллельными процессами [66]. Главной проблемой при получении твёрдого раствора заданного состава методом высокотемпературного синтеза является получение чистого

однофазного продукта с высокой степенью химической однородности и структурного совершенства с точно заданным соотношением основных компонентов [28,66].

3. Особенности дефектной структуры кристалла LiNbO_3 как гетеродестической нестехиометрической фазы переменного состава

Ниобат лития является гетеродестическим фоторефрактивным кристаллом с различными типами взаимодействий между его структурными единицами: водородная связь, электростатическое взаимодействие, ковалентная связь. При этом сравнительно малая по энергии водородная связь оказывает существенное влияние на формирование особенностей структуры высокосовершенных монокристаллов стехиометрического состава, пригодных для изготовления функциональных элементов для преобразования лазерного излучения на периодически поляризованных доменах субмикронных размеров [14,67–69].

Структура кристалла LiNbO_3 состоит из кислородно-октаэдрических кластеров MeO_6 , соединённых между собой рёбрами и гранями в плотнейшей гексагональной упаковке и вытянутых вдоль полярной оси z [25,70,71] (рис. 2). При этом только две трети кислородно-октаэдрических кластеров MeO_6 структуры заполнены ионами Li^+ , ионами Nb^{5+} и примесными ионами. Одна треть кластеров MeO_6 всегда остается пустой (вакантной). Распределение ионов Li^+ и Nb^{5+} , примесных ионов и вакансий V по кластерам MeO_6 вдоль полярной оси существенно зависит от состава кристалла и технологии получения и в настоящее время в кристаллах разного состава успешно исследуется методом ЭПР [62], а также моделируется с использованием вакансионных сплит-моделей с использованием данных полнопрофильного рентгеноструктурного анализа (метод Ритвельда) [32–34,72]. Элементарная ячейка сегнетоэлектрической фазы кристалла LiNbO_3 характеризуется пространственной группой симметрии $C_{3V}^6(R3c)$ с двумя формульными единицами.

Ниобат лития — нестехиометрическая фаза переменного состава с высокой температурой конгруэнтного плавления (≈ 1526 K), с широкой областью гомогенности на фазовой диаграмме ($44.5 - 50.5$ mol% Li_2O при 1460 K), сильно сужающейся с понижением температуры ($49.5 - 50.5$ mol% Li_2O при 293 K) (рис. 3) [73]. Температура конгруэнтного плавления монокристалла LiNbO_3 не соответствует температуре плавления монокристалла стехиометрического состава. То есть в нестехиометрических кристаллах состав расплава не соответствует составу кристалла. Даже малые отклонения от конгруэнтного состава шихты, из которой выращивается монокристалл, от состава расплава вызывают при кристаллизации расплава появление колебаний состава

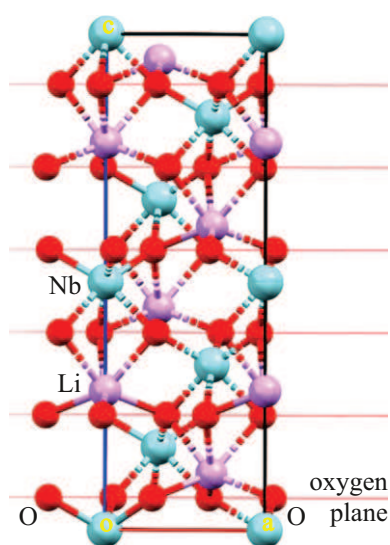


Рис. 2. Элементарная ячейка кристалла LiNbO_3 . Горизонтальные линии соответствуют кислородными плоскостями O–O.

кристалла, что приводит к композиционной неоднородности выращенного кристалла, к появлению полос роста и к образованию структурных дефектов — объёмных и точечных [24,41,43,55–61,63]. Так, недостаток лития в расплаве при кристаллизации приводит к появлению точечных дефектов в виде вакансий (V) в позициях лития и в позициях ниобия (V_{Li} , V_{Nb}). Избыток лития приводит к образованию кислородных вакансий V_{O} . В этом случае избыточный литий играет роль примеси в расплаве, что приводит обычно к возникновению полос роста в случае наличия флуктуаций температуры на фронте кристаллизации [24,41,55,61,63]. Подобные кристаллические структуры формируются в сильно неравновесных условиях и характеризуются высокой и широко развитой дефектностью, а их физические свойства имеют явно выраженную зависимость от состава (в том числе от стехиометрии) и технологии получения. По этой причине для получения композиционно однородных монокристаллов LiNbO_3 важно использование шихты строго конгруэнтного состава. В этом случае соотношение основных компонентов кристалла будет сохраняться практически постоянным по всей длине монокристаллической булы.

В структуре реальных кристаллов LiNbO_3 любого состава всегда будут присутствовать точечные дефекты в виде ионов и вакансий, расположенных не в своих позициях. Наиболее важными точечными дефектами структуры, заметно влияющими на стехиометрию, нелинейно-оптические, сегнетоэлектрические и фоторефрактивные свойства кристалла LiNbO_3 , являются дефекты Nb_{Li} — ионы ниобия, расположенные в позициях ионов лития идеальной стехиометрической структуры. Дефекты Nb_{Li} являются глубокими ловушками электронов и наиболее сильно влияют на нелинейно-оптические, сегнетоэлектрические и фоторефрактивные свойства кристалла

LiNbO_3 . Точечный дефект Nb_{Li} имеет эффективный заряд $+4$ по отношению к решётке. Его зарядовая компенсация осуществляется другими точечными дефектами. В частности, в чистом кристалле LiNbO_3 компенсация осуществляется вакансиями (V) в положении лития (дефект V_{Li}) [25,26]. В конгруэнтном кристалле $\text{LiNbO}_{3\text{конгр}}$ ($R = 0.946$) концентрация дефектов Nb_{Li} составляет $\sim 1 \text{ mol}\%$ и $\sim 4 \text{ mol}\%$ точечных дефектов V_{Li} . В структуре идеального стехиометрического кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ величина $R = 1$ и порядок расположения катионов и вакансий вдоль полярной оси следующий: Li–Nb–вакантный октаэдр. То есть в структуре идеального строго стехиометрического кристалла LiNbO_3 нет рядом расположенных одноименных катионов или вакансий, и отсутствуют точечные дефекты Nb_{Li} [25,26,67]. Точечные дефекты катионной подрешётки кристалла LiNbO_3 выступают в качестве мелких и глубоких ловушек электронов в запрещённой зоне. Кроме того, они изменяют поляризуемость кислородно-октаэдрических кластеров MeO_6 и упорядочение структурных единиц катионной подрешётки кристалла вдоль полярной оси, влияют на величину коэрцитивного поля [14,24].

Состояние дефектной структуры кристалла LiNbO_3 , как нестехиометрической фазы переменного состава, существенно зависит от технологии шихты и монокристалла, термической предыстории всего процесса получения кристалла [24,31,41,55,63,67–69]. Кристаллизация расплава и охлаждение выращенного монокристалла LiNbO_3 до комнатной температуры (как правило, со скоростью не менее 50°C/hr) происходят в существенно неравновесных условиях. При этом охлаждение кристалла происходит через сегнетоэлектрический фазовый переход ($T_c \approx 1140^\circ\text{C}$), существующий вблизи точки плавления ($T_{\text{пл}} \approx 1250^\circ\text{C}$), что в сочетании с сильным сужением с понижением температуры области гомогенности фазы LiNbO_3 на фазовой диаграмме Li_2O –

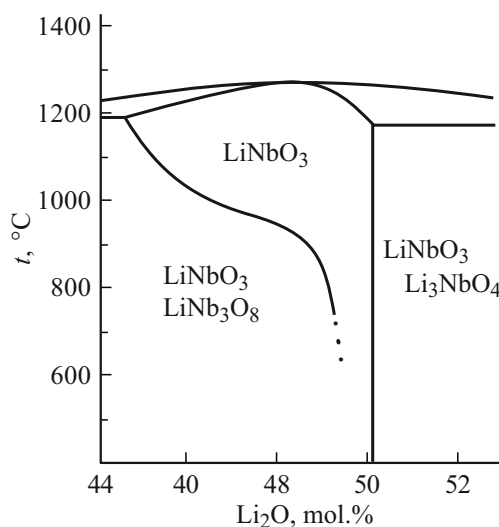


Рис. 3. Фрагмент фазовой диаграммы системы Li_2O – Nb_2O_5 [73].

Nb_2O_5 [73] (рис. 3) стимулирует появление в кристалле, выращенном в сильно неравновесных условиях, объёмных структурных дефектов в виде микроструктур (кластеров) различного типа, а также выпадение в виде микроструктур в матрицу LiNbO_3 микроколичеств фаз других ниобатов лития, прежде всего LiNb_3O_8 и Li_3NbO_4 [24,25,30–34,55–63]. Микроструктуры в кристалле LiNbO_3 можно наблюдать визуально, используя оптический микроскоп, в виде центров рассеяния („блесток“) лазерного излучения, проходящего через кристалл. Такой контроль является неотъемлемой частью технологии оптических кристаллов LiNbO_3 [24,41]. Более подробный обзор различных дефектов (точечных и протяженных), существующих в кристаллах ниобата лития разного состава, дан в работах [24–26,55,58,60,63].

Кристаллы LiNbO_3 и LiTaO_3 чувствительны к воздействию лазерным излучением и обладают эффектом фоторефракции, который можно изменять в очень широких пределах путем легирования кристалла фоторефрактивными (изменяющими своё зарядовое состояние под действием света) и нефоторефрактивными (не изменяющими своё зарядовое состояние под действием света) металлами [7,24–27]. При прохождении лазерного излучения через фоторефрактивный кристалл вследствие фотоиндуцированного изменения показателей преломления наблюдается деструкция лазерного луча в кристалле и фотоиндуцированное рассеяние света (ФИРС) на лазерно-индуцированных дефектах, по которым можно судить о величине эффекта фоторефракции и его динамики развития во времени [27,44,74,75] (рис. 4). Раскрытие во времени спекл-структуры индикатрисы ФИРС происходит преимущественно в направлении полярной оси z в виде эллипса или восьмерки [24,27,44]. Однако в работе [76] при исследовании оптических свойств и фоторефракции монокристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Nd}$ было использовано раскрытие спекл-структуры индикатрисы ФИРС в направлениях, перпендикулярных полярной оси z . При воздействии лазерного излучения на монокристалле LiNbO_3 в объеме кристалла внутри и вне лазерного луча появляются многочисленные лазерно-индуцированные дефекты [44,74,75,77] (рис. 5, 6), показатель преломления которых отличается от показателя преломления кристалла вне действия лазерного луча. Из рис. 6 видно, что количество лазерно-индуцированных дефектов в кристалле LiNbO_3 уменьшается с увеличением расстояния от центра лазерного луча. При этом на кривой зависимости количества лазерно-индуцированных дефектов от расстояния отчетливо наблюдаются максимумы и минимумы. То есть распределение лазерно-индуцированных дефектов вокруг лазерного луча в кристалле носит явно выраженный волновой характер (лазерный удар).

Таким образом, вследствие эффекта фоторефракции происходит существенное искажение волнового фронта и поляризации лазерного излучения, распространяющегося в монокристалле, что оказывает сильное влияние на спектр КР монокристалла в поляризованном излучении. Этот факт позволяет по спектрам КР одновременно

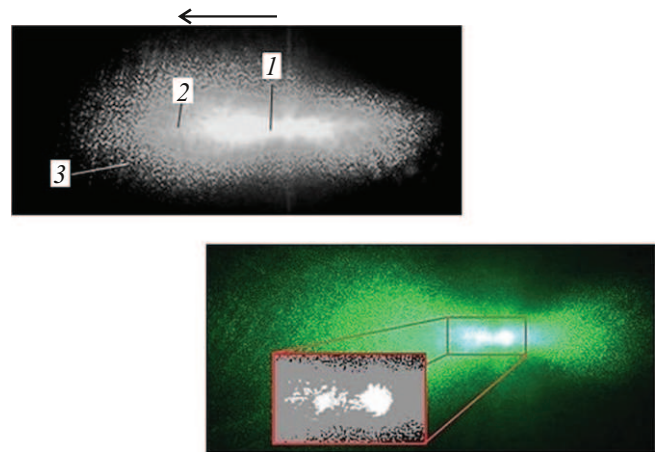


Рис. 4. Фотоиндуцированное рассеяние света и деструкция лазерного луча ($\lambda_0 = 532 \text{ nm}$) в стехиометрическом кристалле LiNbO_3 . Отчетливо видны три слоя (1, 2, 3) зернистой спекл-структуры индикатрисы ФИРС.

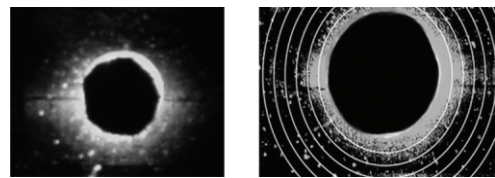


Рис. 5. Концентрическое распределение вокруг лазерного луча ($\lambda_0 = 532 \text{ nm}$) лазерно-индуцированных дефектов в стехиометрическом кристалле $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$.

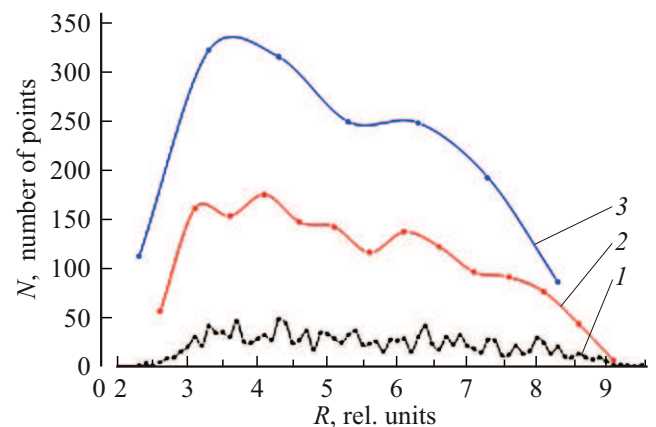


Рис. 6. Зависимость количества лазерно-индуцированных дефектов (N) с измененным показателем преломления от расстояния до центра лазерного луча (R , rel. units., 1 rel. units. $\approx 0.3 \text{ mm}$) в стехиометрическом кристалле $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$. 1 — суммирование ведётся по одной rel. units., 2 — по 10 rel. units., 3 — по 30 rel. units.

исследовать состояние дефектности, композиционную однородность и фоторефрактивные свойства кристалла [25,41]. В частности, если спектр КР и фоторефракция возбуждаются одним и тем же лазерным излучением,

то появление вследствие фоторефракции в исследуемом образце излучения, отличающегося от возбуждающего лазерного излучения, падающего на кристалл, направлением распространения и направлением поляризации, должно привести к появлению в спектре КР линий, запрещённых правилами отбора для данной геометрии рассеяния [25]. Например, в геометрии рассеяния $x(zz)y$ при отсутствии фоторефракции в спектре КР кристалла LiNbO_3 должны проявляться только линии, соответствующие $A_1(\text{TO})$ -фононам [25]. В фоторефрактивных кристаллах LiNbO_3 происходит интенсивная деполяризация возбуждающего лазерного луча, и поляризационная геометрия рассеяния преобразуется в геометрию рассеяния $x/z(z/xz)y$. То есть помимо геометрии рассеяния $x(zz)y$ в фоторефрактивных кристаллах появляется дополнительная геометрия рассеяния $z(xz)y$, в которой в спектре КР проявляются фононы $E(\text{TO})$ - и $E(\text{LO})$ -типа симметрии. Измеряя интенсивность линий в спектре КР соответствующих фононам, запрещённым в данной геометрии рассеяния, можно оценить величину фоторефрактивного эффекта и динамику его изменения во времени в зависимости от плотности мощности возбуждающего лазерного излучения и температуры. Таким образом, спектроскопия КР может быть достаточно информативным методом исследования фоторефрактивного эффекта в кристаллах. Однако обычно фоторефрактивный эффект оценивают по величине угла раскрытия индикатрисы спекл-структуры фотоиндуцированного рассеяния света [27,44] (рис. 4).

При распространении лазерного излучения ($\lambda = 514.5 \text{ nm}$) вдоль полярной оси z в стехиометрическом кристалле $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$, выращенном из расплава с 58.6 mol% Li_2O , нами наблюдалась периодическая структура лазерного луча (рис. 7). Величина периода m составляет $\approx 0.33 \text{ mm}$. Данный эффект не наблюдался при распространении излучения в направлении кристаллографических осей x и y в номинально чистом конгруэнтном монокристалле LiNbO_3 , в легированных монокристаллах LiNbO_3 , а также в монокристаллах с составом близким к стехиометрическому, выращенных из расплава с добавлением K_2O по технологии HTSSG (High Temperature Top Seeded Solution Growth) с использованием флюса K_2O . Явление, наблюдаемое в кристалле $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$, не является эффектом гиротропии, поскольку на выходе лазерного излучения из кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ не происходит изменения его поляризационных характеристик и поворота плоскости поляризации характерное для эффекта гиротропии [78,79]. Наиболее вероятное объяснение этого явления, на наш взгляд, заключается в существовании в кристалле $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ вдоль полярной оси периодических микронеоднородностей плотности состава с периодом $m \approx 0.33 \text{ mm}$, возникающих из-за неравновесных процессов кристаллизации в процессе роста кристалла.

На фоторефрактивные свойства кристалла LiNbO_3 в значительной степени также влияют многочисленные

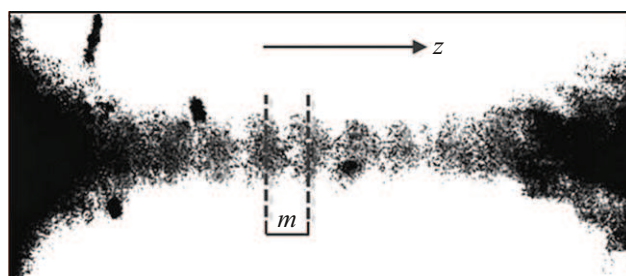


Рис. 7. Периодическая структура лазерного луча в монокристалле ниобата лития стехиометрического состав $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$, выращенного из расплава с 58.6 mol% Li_2O . Лазерный луч направлен вдоль полярной оси ($\lambda = 514.5 \text{ nm}$). Величина периода m составляет $\approx 0.33 \text{ mm}$.

точечные структурные дефекты различной природы: точечные дефекты в виде примесных фоторефрактивных катионов, способных изменять свой заряд под действием света, а также точечные дефекты в виде основных катионов и вакансий катионной подрешётки, расположенных в кислородно-октаэдрических кластерах MeO_6 структуры кристалла не в своих позициях. Эти виды дефектов создают в запрещённой зоне глубокие и мелкие энергетические уровни (электронные ловушки) [26,78]. Объёмные дефекты, как правило, формируются вокруг точечных дефектов. На композиционную однородность кристалла LiNbO_3 наиболее существенное влияние оказывают объёмные дефекты в виде микроструктур (кластеров), имеющих строение отличное от строения кристаллической матрицы. Этот вид дефектов в структуре кристалла LiNbO_3 в настоящее время наименее всего изучен, а экспериментальные данные разных авторов противоречивы [30–35,41,56–59,80–84].

Перечисленные особенности дефектной структуры кристаллов LiNbO_3 разного состава указывают на то, что при интерпретации экспериментальных результатов (в том числе при интерпретации колебательных спектров) кристалл ниобата лития необходимо рассматривать как глубокодефектный твёрдый раствор $\text{LiNbO}_3:\text{Me}$, где Me — Nb, примесный металл, а структуру кристалла рассматривать как состоящую из различающихся по форме кислородно-октаэдрических кластеров MeO_6 . Причем пределы растворимости многих примесных металлов, способных входить в кислородно-октаэдрические кластеры структуры MeO_6 , являются достаточно большими [25,41]. Концентрации легирующих металлов в структуре кристалла LiNbO_3 могут достигать нескольких массовых процентов [5,41]. При этом октаэдрическая координация катионов ионами кислорода допускает значительные геометрические искажения кластеров LiO_6 , NbO_6 , MeO_6 , VO_6 без изменения их симметрии и симметрии элементарной ячейки кристалла, характеризуемой пространственной группой симметрии C_{3v}^6 ($R3c$), что приводит к формированию широко развитой подрешётки дефектов. Причем объёмные дефекты в виде

кластеров формируются еще в расплаве ниобата лития вследствие наличия в нем устойчивых химически активных комплексов. При кристаллизации расплава наиболее устойчивые кластеры переходят в кристалл, создавая в нем микрон неоднородности различного типа [45–52].

Таким образом, помимо точечных дефектов катионной подрешетки для кристалла LiNbO_3 характерно образование объемных дефектов в виде кластеров. В номинально чистых нестехиометрических кристаллах ($R < 1$) кластеры возникают обычно вблизи точечных дефектов Nb_{Li} , а в легированных кристаллах, кроме того, — ещё и вблизи легирующих катионов [25,30–34,41,56–59,63]. Чем выше концентрация легирующего катиона, тем больше кластеров в структуре кристалла LiNbO_3 . Существенным является то, что состав и структура кластера отличаются от состава и структуры кристаллической матрицы [30–34,39,56–59,63]. Как правило, структура кластера вследствие влияния кристаллического поля матрицы обладает более низкой симметрией, чем структура основной матрицы. При этом основные ионы Li^+ и Nb^{5+} и ионы примесей в кластере оказываются в низкоэнергетических положениях, а кислородно-октаэдрические кластеры MeO_6 слегка искажаются вследствие изменения длин связей $\text{O}-\text{O}$ и $\text{Me}-\text{O}$ [31–34], что приводит к изменению спонтанной поляризации и поляризуемости элементарной ячейки кристалла. Таким образом, при отклонении состава кристалла от стехиометрического состава и при легировании существенно изменяется состояние дефектности катионной подрешетки и микроструктурированность кристалла в целом. Особенно сильное влияние легирующих металлов на состояние дефектной структуры кристалла может наблюдаться при превышении ими пороговых концентраций, когда происходит кардинальное изменение механизма вхождения легирующего катиона в решетку [25,26,41,63]. Величины пороговых концентраций для различных легирующих катионов заметно отличаются [25,63]. При этом при легировании кристалла даже высокими (выше пороговых) концентрациями металлов пространственная группа симметрии элементарной ячейки кристалла LiNbO_3 , несмотря на значительное изменение состояния его дефектности в целом, не изменяется, однако ее параметры колеблются в небольших пределах. Дефектная структура кристаллов LiTaO_3 разного состава в самом общем виде подобна дефектной структуре кристалла LiNbO_3 [24].

4. Особенности дефектной структуры керамических твердых растворов $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$.

Керамические ниобат-танталатные твердые растворы с общей формулой $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ обладают очень лабильной кристаллической структурой, зависящей от состава, и характеризуются многообразием концентрационных и термических фазовых переходов [28,29,85].

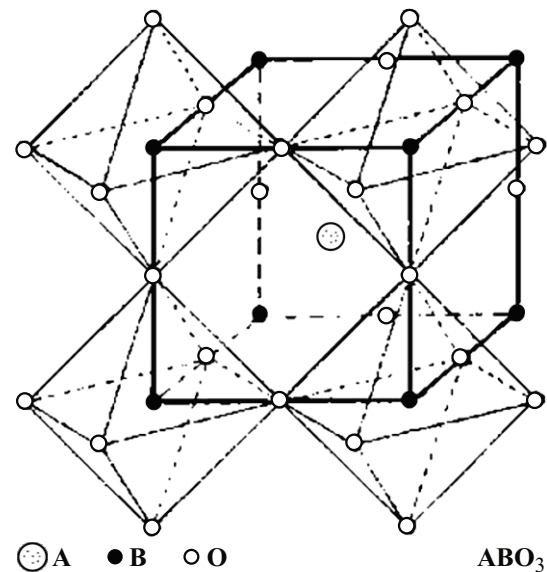


Рис. 8. Фрагмент кристаллической структуры идеального перовскита ABO_3 . A и B — катионы, O — анионы.

В зависимости от концентрации компонентов все твердые растворы этих систем твердых растворов принадлежат или к типу сложных перовскитов с общей формулой $(A'_x A''_{1-x})(B'_y B''_{1-y})\text{O}_3$ или, как и кристаллы LiNbO_3 и LiTaO_3 , имеют структуру псевдоильменита [28,29]. При этом число формульных единиц в элементарной ячейке и степень искажения кислородно-октаэдрических кластеров MeO_6 , составляющих основу структуры кристалла, зависят от состава твердого раствора. Система твердых растворов $\text{LiTa}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$, которая включает в себя ниобат и танталат лития, принадлежит к структурному типу псевдоильменита (рис. 2) [24]. Фрагмент структуры идеального перовскита ABO_3 показан на рис. 8 [28]. В сложных перовскитах как кислородные октаэдры O_6 , так и кубооктаэдры (рис. 8) могут быть заняты двумя сортами катионов (A' , A'') и (B' , B''). Несоответствие размеров ионов A (координационное число 12) и ионов B (координационное число 6) объему, занимаемому ими в октаэдрах O_6 и полиэдрах AO_{12} , приводит в структуре твердого раствора к существенной деформации и октаэдров O_6 , и полиэдров AO_{12} . Особенно существенно деформации проявляются при изменении состава твердого раствора. На деформацию кислородных октаэдров O_6 в значительной степени влияют размеры катионов A' и A'' [28]. В твердых растворах с общей формулой $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ в центральной части октаэдров O_6 находятся катионы Nb^{5+} или Ta^{5+} , определяющие дипольное упорядочение, а следовательно сегнетоэлектрические свойства твердого раствора. В структуре твердых растворов $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ (помимо октаэдрических пустот O_6) существуют гораздо большие по размерам кубооктаэдрические пустоты O_{12} (рис. 8). В кубооктаэдрических пустотах твердых растворов $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ располагаются ионы Na^+

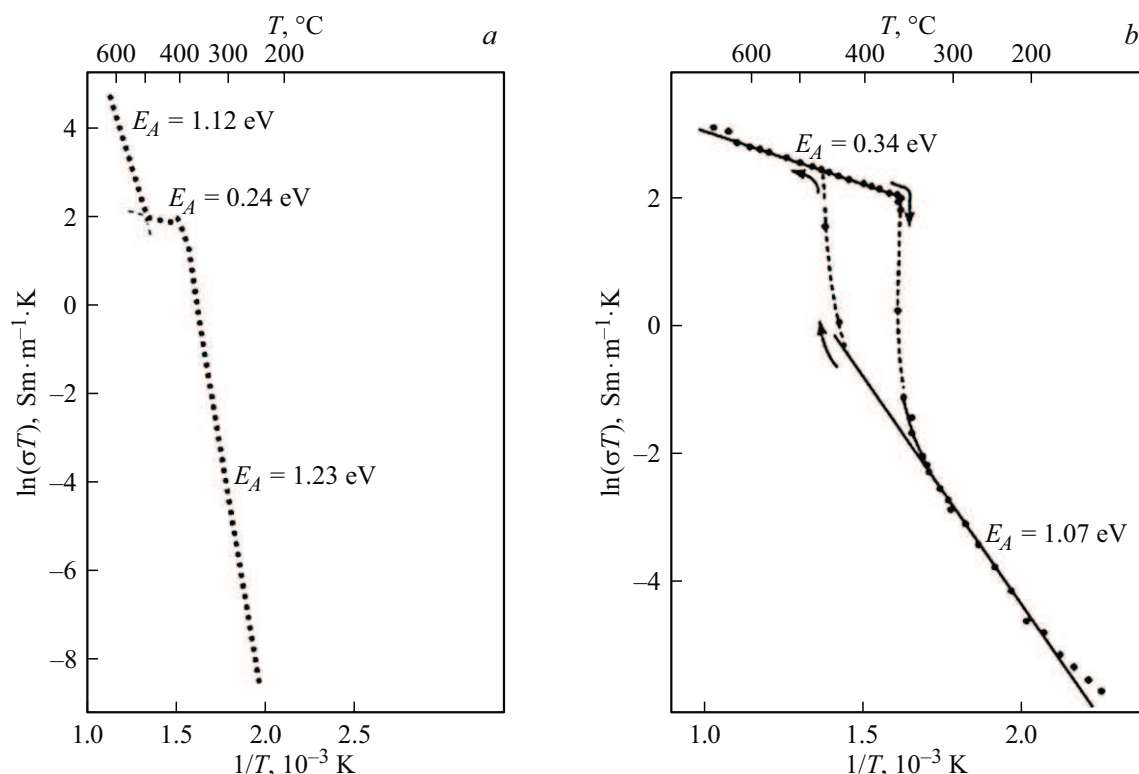


Рис. 9. Температурная зависимость проводимости в керамических твердых растворах $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{NbO}_3$ (a) и $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ (b). Отчетливо виден скачок проводимости, соответствующий фазовому переходу в суперионное состояние.

и подвижные ионы Li^+ , что создает возможность проявления высокой ионной проводимости материалов по литию [28,29].

Из всего многообразия керамических твердых растворов $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ наибольший интерес с практической точки зрения представляет система $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$. В системе твердых растворов $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ обнаружена высокая проводимость по литию [28,29], а в твердом растворе состава $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$, структура которого наиболее разупорядочена по сравнению со структурами других составов системы $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$, обнаружена высокотемпературная суперионная проводимость по литию [85] (рис. 9), которая уверенно проявляется также в спектрах КР (рис. 10) [85]. Из рис. 10 видно, что в спектре КР твердого раствора состава $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$, отличающегося наиболее разупорядоченной В-подрешеткой ниобия и тантала (рис. 8) среди твердых растворов $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$, линия с частотой $\sim 80\text{ см}^{-1}$ ($T = 293\text{ К}$), соответствующая либрациям (вращательным качаниям) кислородных октаэдров O_6 как целого, с повышением температуры испытывает по сравнению с другими линиями спектра КР преимущественное уширение, уменьшение интенсивности, размытие в крыло линии Рэлея и исчезновение из спектра задолго до температурной области фазового перехода в суперионное состояние. Этот факт свидетельствует о динамическом разупорядочении („плавление“)

в твердом растворе $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ (в предпереходной области фазового перехода в суперионное состояние) подрешетки кислородных октаэдров O_6 как целого. При „плавлении“ происходят хаотические развороты кислородных октаэдров O_6 (как целого) или сильно ангармоничные либрационные колебания кислородных октаэдров O_6 (как целого), полностью нарушающие скоррелированное колебательное движение кислородных октаэдров O_6 (как целого), облегчающие и разрушающие ориентационное упорядочение структурных единиц, повышающие симметрию кристаллической решетки и тем самым стимулирующие фазовый переход в суперионное состояние. Таким образом, обнаруженные по спектрам КР эффекты сильного ангармонизма колебаний кислородных октаэдров O_6 (как целого) способны вносить свой весомый вклад в формирование в структуре твердого раствора $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ своеобразных каналов проводимости, обеспечивающих литиевую суперионную проводимость.

Перечисленные в разделах 3 и 4 особенности сложной дефектной структуры кислородно-октаэдрических гетеродесмических фаз переменного состава (кристаллов LiNbO_3 , LiTaO_3 и ниобат-танталатных твердых растворов с общей формулой $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$), а также существенные различия энергии различных межатомных взаимодействий в этих кристаллах и керамиках (водородная связь, электростатическое взаимодействие, ковалентная связь) способствуют проявлению в них

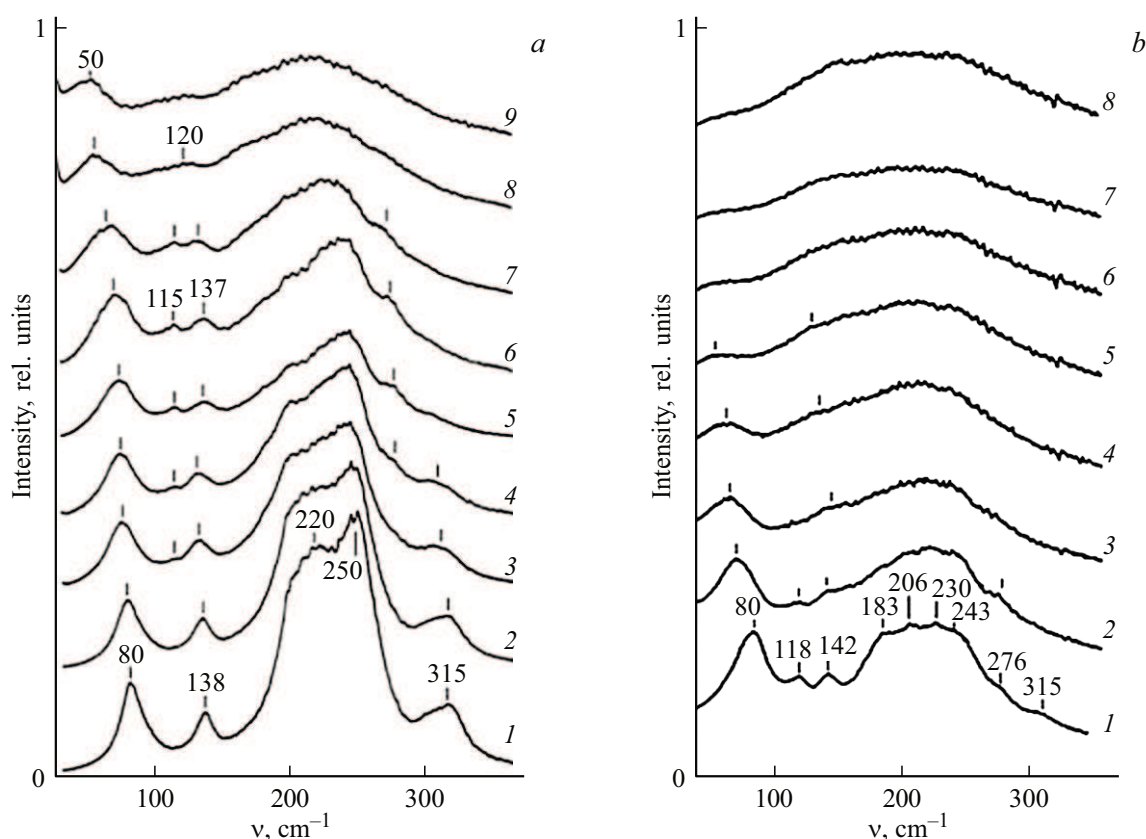


Рис. 10. Температурные изменения в спектрах КР керамических твердых растворов $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{NbO}_3$ (a) и $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ (b). $76\text{--}84\text{ cm}^{-1}$ — область либрационных колебаний ионов кислорода кислородных октаэдров O_6 как целого. $120\text{--}140\text{ cm}^{-1}$ — область трансляционных колебаний ионов Li^+ и Na^+ в полиэдрах AO_{12} . $180\text{--}300\text{ cm}^{-1}$ — область трансляционных колебаний ионов Nb^{5+} и Ta^{5+} в кислородных октаэдрах O_6 . $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{NbO}_3$: 1 — 293, 2 — 390, 3 — 495, 4 — 555, 5 — 615, 6 — 658, 7 — 690, 8 — 715, 9 — 765 K. $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$: 1 — 293, 2 — 395, 3 — 500, 4 — 605, 5 — 660, 6 — 670, 7 — 705, 8 — 765 K.

сильных ангармонических фонон-фононных взаимодействий: взаимодействие фундаментальных фононов друг с другом, взаимодействие акустических фононов друг с другом, взаимодействие акустических фононов с оптическими фононами. При определенных условиях такие взаимодействия приводят к образованию в структуре связанных фононных состояний (бифононов). Эти особенности кристаллов и керамик LiNbO_3 , LiTaO_3 и $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ приводят к тому, что их колебательный спектр делится на два больших вида: спектр первого порядка, соответствующий фундаментальным фононам кристаллической решетки (при интерпретации которого в значительной степени не учитываются особенности дефектной структуры кристалла), и спектр, обусловленный структурными дефектами и ангармоническим взаимодействием фононов, как оптических, так и акустических (спектр второго порядка).

Влияние особенностей дефектов и структурного разупорядочения на колебательный спектр твердых растворов $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ в литературе исследовалось только по спектрам КР первого порядка в диапазоне частот $30\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$. Обзоры даны в работах [28,29].

При этом исследовались только поликристаллические образцы. Необходимо отметить, что интенсивность линий спектра КР второго порядка, расположенного в диапазоне частот $100\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ и появляющегося в спектре монокристаллов LiNbO_3 разного состава вследствие ангармонического взаимодействия акустических фононов друг с другом, а также вследствие ангармонического взаимодействия акустических фононов с оптическими фононами, почти на два порядка меньше интенсивности линий, соответствующих фундаментальным оптическим фононам (спектр первого порядка) [25,39]. По этой причине для керамических твердых растворов с общей формулой $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ этот вид малоинтенсивного спектра КР второго порядка, расположенного к тому же на фоне высокоинтенсивного спектра первого порядка, соответствующего фундаментальным фононам, „замаскирован“ эффектами сильного структурного разупорядочения. По этой причине к настоящему времени ввиду сильного уширения линий в спектре разупорядоченной керамики, соответствующих фундаментальным фононам, для керамических твердых растворов $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ не удалось экспериментально об-

наружить спектр второго порядка в диапазоне частот $100\text{--}900\text{ см}^{-1}$. В то же время этот вид спектра КР второго порядка наиболее уверенно проявляется в поляризованных спектрах КР монокристаллов LiNbO_3 разного состава, характеризующихся гораздо менее разупорядоченной структурой [25,35,39].

5. Спектр комбинационного рассеяния света первого порядка кристалла LiNbO_3

К настоящему времени среди кристаллов LiNbO_3 , LiTaO_3 , ниобат-танталатных твердых растворов с общей формулой $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ и других сегнетоэлектриков с кислородно-октаэдрической структурой и общей формулой ABO_3 в литературе наиболее подробно экспериментально и теоретически изучен спектр КР первого порядка кристалла LiNbO_3 , соответствующий фундаментальным фононам кристаллической решётки и проявляющийся в диапазоне частот $140\text{--}900\text{ см}^{-1}$. В ромбоэдрической элементарной ячейке сегнетоэлектрической модификации кристалла LiNbO_3 содержится две формульные единицы и имеется 10 атомов, т.е. 30 степеней свободы [25,70,71]. Фононная дисперсионная кривая имеет, таким образом, 30 колебательных ветвей, из которых 27 оптические ветви и 3 ветви акустические [25]. Тензоры КР для неприводимых представлений имеют вид [25]:

$$A_1(Z) = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & a \end{pmatrix}, \quad E(X) = \begin{pmatrix} 0 & c & d \\ c & 0 & 0 \\ d & 0 & 0 \end{pmatrix},$$

$$E(Y) = \begin{pmatrix} c & 0 & 0 \\ 0 & -c & d \\ 0 & d & 0 \end{pmatrix}.$$

Согласно неприводимому представлению, распределение по симметрии колебаний в центре зоны Бриллюэна имеет вид [25]:

$$5A_1(z) + 5A_2 + 10E(x, y).$$

Из них $1A_1(z) + 1E(x, y)$ фундаментальных колебаний являются акустическими, а остальные $4A_1(z) + 5A_2 + 9E(x, y)$ — оптическими [25]. $4A_1(z) + 9E(x, y)$ оптических фундаментальных колебаний являются дипольными колебаниями, активными как в спектрах КР, так и в спектрах ИК-поглощения. Фундаментальные колебания симметрии A_2 являются псевдоскалярными (они не изменяют дипольный момент элементарной ячейки) и не активны в спектрах КР и ИК-поглощения. Отсутствие центра инверсии элементарной ячейке кристалла LiNbO_3 приводит к появлению дипольного момента, а макроскопическое электрическое поле кристалла расщепляет каждое дипольно-активное фундаментальное колебание на продольное (LO) и поперечное

Экспериментально наблюдаемые частоты линий ($\nu, \text{см}^{-1}$) спектра КР номинально чистого конгруэнтного монокристалла LiNbO_3 конгр, соответствующие чисто продольным и чисто поперечным фундаментальным фононам, и рассчитанные частоты линий, соответствующие фундаментальным фононам

Тип симметрии колебания	$\nu, \text{см}^{-1}$
$A_1(\text{TO})$ Эксперимент Расчёт [95] Расчёт [38]	254 274 333 630 239 320 381 607 256 280 342 635
$A_1(\text{LO})$ Эксперимент Расчёт [95]	275 334 433 868 309 381 548 831
$E(\text{TO})$ Эксперимент Расчёт [95] Расчёт [38]	152 183 237 262 322 368 431 580 610 159 240 266 320 352 369 445 588 666 157 214 269 349 419 423 446 605 690
$E(\text{LO})$ Расчёт [95]	204 217 316 372 422 445 570 678 856
A_1 Расчёт [96] E Расчёт [96]	239 271 329 633 163 200 249 267 324 372 424 572 620

(TO) колебания [86]. Таким образом, в поляризованном излучении в спектрах КР монокристалла LiNbO_3 (при условии распространения фононов вдоль главных кристаллографических осей x, y, z и с учетом LO-TO-расщепления) должны проявляться 26 фундаментальных колебаний кристаллической решётки в соответствующих геометриях рассеяния. В спектре КР поликристалла LO-TO-расщепление колебаний отсутствует, и должны проявляться только 13 фундаментальных колебаний.

В спектре первого порядка кристалла LiNbO_3 экспериментально обнаружены и интерпретированы все 26 линий, соответствующих фундаментальным фононам кристаллической решётки $A_1(\text{TO})$ -, $A_1(\text{LO})$ -, $E(\text{TO})$ -, $E(\text{LO})$ -типов симметрии (таблица). Однако интерпретация некоторых экспериментально наблюдаемых малоинтенсивных линий спектра КР, соответствующих фундаментальным фононам, у разных авторов различна и служит предметом дискуссий [25,30,31,35–39,53, 54,87–94]. Динамика решётки кристалла LiNbO_3 анализировалась как первопринципными (*ab initio*) методами в приближении WIEN97 FLAPW (full potential linear augmented plane wave) и LDA (local density approximation) [95], в приближении LCAO (local combination atomic orbitals) [38], так и в приближении валентно-силового поля [96]. Рассчитанные частоты чисто поперечных (TO) и чисто продольных (LO) фононов в центре зоны Бриллюэна приведены в таблице. Там же приведены расчёты частот спектра без учета LO-TO-расщепления,

выполненные в работе [96] в приближении валентно-силового поля.

Помимо линий, соответствующих фундаментальным фононам $A_1(\text{TO})$ -, $A_1(\text{LO})$ -, $E(\text{TO})$ -, $E(\text{LO})$ -типа симметрии (частоты и отнесение даны в таблице), в спектрах КР кристаллов LiNbO_3 разного состава и технологий получения по данным многочисленных исследований, выполненных различными авторами [25,30–33,35–39,87–94], в диапазоне частот $100\text{--}900\text{ см}^{-1}$ экспериментально наблюдаются еще минимум 4 группы малоинтенсивных линий, имеющих различное происхождение. Первые две группы линий составляют „лишние“ линии, соответствующие фундаментальным фононам, запрещенным в спектре КР в исследуемой геометрии рассеяния, но проявляющиеся в этой геометрии рассеяния вследствие эффекта фоторефракции или ошибок поляризационных измерений. Третью группу линий составляют „лишние“ линии, соответствующие смешанным (косым) фундаментальным фононам $E(\text{LO-TO})$, $E(\text{TO}) + A_1(\text{TO})$, $E(\text{LO}) + A_1(\text{TO})$, $E(\text{LO}) + A_1(\text{LO})$ и имеющих частоты, отличные от частот фононов чисто $E(\text{LO})$ -, $E(\text{LO})$ -, $A_1(\text{TO})$ -, $A_1(\text{LO})$ -типов симметрии, проявляющихся в спектре КР в некоторых определенных поляризационных геометриях рассеяния [25,86], а также вследствие ошибок поляризационных измерений. Частоты смешанных фононов существенно зависят от ориентации волнового вектора фонона относительно главных кристаллографических осей x , y , z [86,91]. Четвертую группу малоинтенсивных „лишних“ линий, не соответствующих фундаментальным фононам, составляют линии, обусловленные наличием в структуре кристалла LiNbO_3 микрообластей (кластеров), структура которых отличается от структуры кристаллической матрицы [30].

6. Многофононные состояния в кристаллах LiNbO_3 и LiTaO_3 разного состава, проявляющиеся в спектрах КР в области фундаментальных фононов в диапазоне частот $100\text{--}900\text{ см}^{-1}$

Согласно многочисленным литературным данным [25,30–33,35–39,87–94,97], в спектре КР нестехиометрических кристаллов LiNbO_3 в диапазоне частот $100\text{--}900\text{ см}^{-1}$ помимо линий, соответствующих фундаментальным фононам, проявляются также малоинтенсивные линии, получившие в литературе название „лишние“ линии [25], не соответствующие фундаментальным фононам (спектру КР первого порядка) и не предусмотренные правилами отбора для пространственной группы C_{3v}^6 ($R3c$), характеризующей элементарную ячейку кристалла с двумя формульными единицами в ней. „Лишние“ линии (по данным разных авторов) имеют частоты 104, 120, 305, 412, 477,

540, 605, 675, 668, 690, 737, 743, 773, 825, 840 см^{-1} ($\pm 3.0\text{ см}^{-1}$). Эти „лишние“ линии наблюдались не всеми исследователями и не на всех образцах. Значительная часть этих „лишних“ линий не идентифицирована к конкретным процессам рассеяния. Некоторый анализ причин появления некоторых „лишних“ линий в спектре КР нестехиометрических кристаллов ниобата лития разного состава в диапазоне частот $100\text{--}900\text{ см}^{-1}$ (область фундаментальных фононов кристалла LiNbO_3) изложен в монографии [25] и в работах [30–39].

Особенности спектра КР кристалла LiTaO_3 в области фундаментальных колебаний кристаллической решетки (в диапазоне частот $100\text{--}900\text{ см}^{-1}$) в литературе исследованы не столь детально, как особенности спектра изоморфного ему кристалла LiNbO_3 . Необходимо отметить, что кристалл LiTaO_3 характеризуется более разупорядоченной структурой, чем кристалл LiNbO_3 [24]. Однако дефекты и особенности проявления структурного разупорядочения в спектре КР кристалла LiTaO_3 в литературе практически не исследованы, имеются лишь единичные работы. Так, в работе [98] в диапазоне частот $100\text{--}900\text{ см}^{-1}$ было обнаружено в спектре КР кристалла LiTaO_3 при давлениях 1.6–28 ГПа несколько линий второго порядка, частоты которых близки к перечисленным выше частотам „лишних“ линий в спектре кристалла LiNbO_3 . В спектре КР обогащенных водородом кристаллов LiNbO_3 и LiTaO_3 была обнаружена линия КР с частотой 58 см^{-1} , отнесенная авторами к спектру второго порядка [99].

Выяснение природы появления в спектре КР „лишних“ линий, не соответствующих фундаментальным фононам, является актуальной фундаментальной и прикладной задачей. Этот вид спектров может быть надежным и высокочувствительным инструментом исследования состояния дефектности и структурного совершенства кристалла LiNbO_3 при разработке технологий получения высокосовершенных монокристаллов, поскольку „лишние“ линии отсутствуют в спектре КР высокосовершенного кристалла стехиометрического состава [24,25,39]. Причины проявления большинства „лишних“ линий в спектре КР, несмотря на обилие исследований спектров кристаллов LiNbO_3 разного состава, к настоящему времени остаются все еще невыясненными. Из общих соображений следует, что „лишние“ линии являются следствием сложной дефектной структуры кристалла LiNbO_3 как гетеродесмической кислородно-октаэдрической нестехиометрической фазы переменного состава.

Конкретных причин появления „лишних“ линий в спектре КР, соответствующих фундаментальным колебаниям решетки, может быть несколько. Из общих соображений следует, что появление спектра КР второго порядка (двухфононных состояний обертонов и составных тонов) обязано ангармонизму фундаментальных фононов фонон-фононному взаимодействию. Фонон-фононное взаимодействие, определяемое величиной ангармонизма, может привести к двум важным эффек-

там, проявляющимся в колебательном спектре кристалла [35,100–102]. Во-первых, к возникновению колебательных возбуждений с частотами, равными сумме или разности частот фундаментальных фононов (двухфононных состояний, бифононов). Двухфононные состояния образуют колебательный спектр второго порядка кристалла. Во-вторых, к образованию в кристалле зоны (области) двухфононных состояний связанного (одночастичного) состояния фононов, которое при достаточной величине ангармонизма может отщепиться от двухфононной зоны [100]. В таком случае происходит ангармоническое взаимодействие однофононных состояний с двухфононными состояниями вследствие резонанса Ферми. При этом для осуществления резонанса Ферми необходимо выполнение двух условий — близость энергий однофононного и двухфононного состояний и одинаковые свойства волновых функций этих состояний, т.е. однофононное и двухфононное состояния должны относиться к одному типу симметрии. Типичным проявлением резонанса Ферми в нестехиометрическом кристалле ниобата лития является увеличение интенсивности линии с частотой 120 см^{-1} , соответствующей двухчастичным состояниям акустических колебаний $A_1(\text{TO})$ -типа симметрии с суммарным волновым вектором, равным нулю, с фундаментальными колебаниями $A_1(\text{TO})$ -типа симметрии ионов ниобия и лития с частотами 254 и 274 см^{-1} [25,35] (см. ниже).

Влияние фонон-фононного взаимодействия на двухфононную зону можно теоретически описать в приближении формализма колебательных функций Грина [100]. Для однофононного возбуждения функция Грина $G(\omega)$ имеет вид

$$G(\omega) = \frac{1}{\omega - \omega_a + i\delta(\omega)},$$

где ω_a — частота колебания с учетом ангармонизма, $\delta(\omega)$ — затухание колебания.

Если $\rho(\omega)$ — плотность состояний двухфононной зоны, функция Грина $g(\omega)$ при отсутствии затухания фононов имеет вид

$$g(\omega) = \text{Reg}(\omega) + i\text{Im}g(\omega),$$

$$\text{Reg}(\omega) = \int \frac{\rho(\omega')d\omega'}{\omega - \omega'}, \quad \text{Im}g(\omega) = -\pi\rho(\omega).$$

Если A — константа ангармонического взаимодействия двух фононов, образующих двухфононную зону, функция Грина для двухфононной зоны может быть представлена в виде

$$G_A(\omega) = \frac{2g(\omega)}{1 + 2Ag(\omega)}.$$

Плотность двухфононных состояний $\rho_A(\omega)$ при учете ангармонизма

$$\rho_A(\omega) = -\frac{1}{\pi}\text{Im}G_A(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{2\text{Im}g(\omega)}{1 + 4A\text{Reg}(\omega) + 4A^2|g(\omega)|^2}.$$

Максимум плотности $\rho_A(\omega)$ определяется условием

$$B(\omega_f) + A = 0,$$

$$B(\omega) = \frac{\text{Reg}(\omega)}{2|g(\omega)|^2}.$$

Таким образом, плотность двухфононных состояний $\rho_A(\omega)$, кроме максимумов функции $\rho(\omega)$, имеет дополнительный максимум на частоте ω_f . При достаточно большой ангармоничности частота ω_f может оказаться за пределами двухфононной зоны, и в этом случае образуется на этой частоте бифонon [100].

Таким образом, для дефектных и сильно ангармоничных кристаллов, каким является гетеродесмический кристалл LiNbO_3 , характеризующийся несколькими типами взаимодействий между структурными единицами, существенно отличающихся по энергии, характерно сильное ангармоническое взаимодействие фундаментальных фононов друг с другом (фонон-фононное взаимодействие) [25,35,39,89,95,102] и взаимодействие низкочастотных оптических фононов с двухчастичными состояниями акустических фононов одинакового типа симметрии [25,35,39,102]. Это взаимодействие может привести не только к уширению линий, соответствующих фундаментальным фононам, но и к появлению в колебательном спектре новых линий вследствие образования квазичастиц: связанных состояний из взаимодействующих фононов оптических и акустических) и смешивания однофононных состояний с двухфононными вследствие резонанса Ферми. В процессах КР и ИК-поглощения должны проявляться квазичастицы с суммарным волновым вектором, равным нулю [25,35,89,102]. В литературе наиболее подробно исследовано ангармоническое взаимодействие в кристалле LiNbO_3 низкочастотных оптических и акустических фононов $A_1(\text{TO})$ -типа симметрии. При этом регулирование условий ангармонического взаимодействия фононов $A_1(\text{TO})$ -типа симметрии при этом можно осуществлять либо варьированием порядка расположения катионов в катионной подрешетке кристалла LiNbO_3 , либо изменением температуры [25,35,39,102].

Из всех экспериментально обнаруженных лишних линий, принадлежащих спектру КР второго порядка кристалла LiNbO_3 , расположенному в диапазоне $100\text{--}900\text{ см}^{-1}$, к настоящему времени однозначно интерпретирована только малоинтенсивная линия с частотой 120 см^{-1} . Эта линия соответствует колебанию квазичастицы — двухчастичным состояниям акустических фононов $A_1(\text{TO})$ -типа симметрии с суммарным волновым вектором, равным нулю [25,35,39,102]. Особенностью этой квазичастицы является то, что наблюдается сильное её взаимодействие вследствие резонанса Ферми с наиболее низкочастотными оптическими фундаментальными фононами $A_1(\text{TO})$ -типа симметрии кристалла LiNbO_3 с частотами 254 см^{-1} (квазизмягкая мода) и 274 см^{-1} ($T = 293\text{ К}$) [35,102]. Линия с частотой 254 см^{-1} соответствует колебаниям преимущественно ионов Nb^{5+} , а линия с частотой 254 см^{-1} — колебаниям

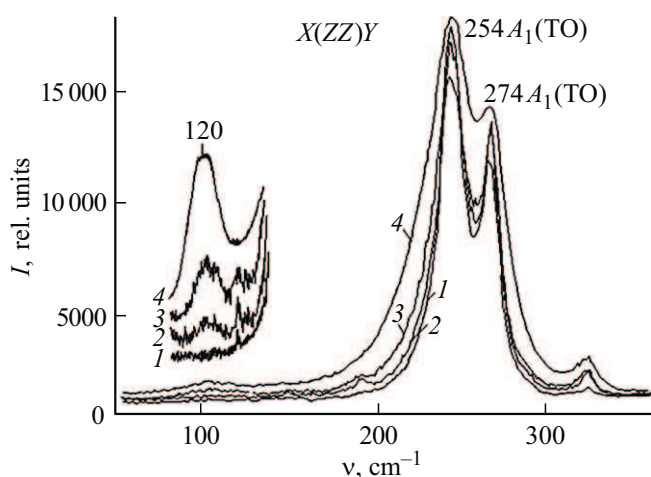


Рис. 11. Фрагмент спектра КР монокристаллов ниобата лития разного состава в низкочастотной области: 1 — LiNbO_3 стех, 2 — LiNbO_3 стех (6 mas% K_2O), 3 — LiNbO_3 стех (4.5 mas% K_2O), 4 — LiNbO_3 контр. Отчетливо видно уменьшение интенсивности линии с частотой 120 cm^{-1} при приближении состава кристалла к стехиометрическому составу [103].

преимущественно ионов Li^+ вдоль полярной оси кристалла LiNbO_3 [25,95]. В результате такого резонансного взаимодействия $A_1(\text{TO})$ оптических (254 и 274 cm^{-1}) и акустических фононов увеличивается интенсивность линии с частотой 120 cm^{-1} , и при этом она расщепляется в спектре КР высокосовершенного кристалла на две линии с частотами 118 и 104 cm^{-1} [25].

Зависимость интенсивности линии с частотой 120 cm^{-1} от величины R была использована в работах [24,103] при отработке технологии выращивания стехиометрического кристалла LiNbO_3 ($R = 1$) методом Чохральского по технологии HTTSSG (High Temperature Top Seeded Solution Growth) с использованием флюса K_2O (рис. 11). Уместно отметить, что эта зависимость хорошо коррелирует с концентрационным поведением в ИК-спектре поглощения интенсивностей линий, соответствующих валентным колебаниям атомов водорода ОН-групп кристалла LiNbO_3 [67–69]. Однако большим недостатком данного подхода для контроля технологий стехиометрических монокристаллов LiNbO_3 ($R = 1$) является то, что линия с частотой 120 cm^{-1} расположена на крыле линий с частотами 254 и 274 cm^{-1} , и ее интенсивность не менее чем на два порядка меньше интенсивности линий с частотами 254 и 274 cm^{-1} . Эти факторы существенно снижают точность измерений при технологическом контроле.

По мнению авторов работы [82], появление в спектре КР кристаллов LiNbO_3 разного состава другой малоинтенсивной „лишней“ линии с частотой 737 cm^{-1} обусловлено наличием в матрице номинально чистых и легированных кристаллов со структурой псевдоильменита кластеров (микроструктур), обладающих структурой ильменита и формирующихся вблизи точечных

дефектов Nb_{Li} . Обращает на себя внимание то, что и линия с частотой 120 , и линия с частотой 737 cm^{-1} отсутствуют в спектре КР кристаллов LiNbO_3 строго стехиометрического состава [25,35,39], а также в спектрах КР некоторых легированных кристаллов, в структуре которых кислородно-октаэдрические кластеры MeO_6 имеют форму, близкую к форме правильного октаэдра, характерного для стехиометрического кристалла [104]. Интерпретация остальных малоинтенсивных „лишних“ линий с частотами 305 , 412 , 477 , 540 , 605 , 675 , 668 , 690 , 743 , 773 , 825 , 840 cm^{-1} , не соответствующих фундаментальным колебаниям решетки, наблюдаемых в спектре КР нестехиометрических кристаллов LiNbO_3 разного состава, к настоящему времени все ещё остается невыясненной. Необходимо подчеркнуть, что все перечисленные выше „лишние“ линии отсутствуют в спектре КР идеального стехиометрического кристалла LiNbO_3 , в котором концентрация точечных дефектов Nb_{Li} равна нулю, и отсутствуют в катионной подрешетке дефекты в виде двух рядом стоящих катионов [24–26,39].

Причин появления малоинтенсивных „лишних“ линий в спектре КР нестехиометрических ($R \neq 1$) кристаллов LiNbO_3 (помимо фонон-фононного взаимодействия) может быть несколько. Появление некоторых „лишних“ линий в спектре КР кристалла LiNbO_3 в диапазоне частот 100 – 900 cm^{-1} может быть обусловлено хаотическими нарушениями многочисленными точечными дефектами типа Nb_{Li} , Li_{V} и др. идеального упорядочения структурных единиц катионной подрешетки вдоль полярной оси, присущего высокосовершенному стехиометрическому кристаллу, а также искажением вследствие этого формы кислородно-октаэдрических кластеров MeO_6 , из которых состоит кристалл ниобата лития. При этом весь спектр фундаментальных фононов кристалла должен уширяться и может деформироваться. Действительно, при уменьшении стехиометрии ($R < 1$), как свидетельствуют литературные данные [25,31,32,35], ширины линий спектра КР номинально чистых кристаллов LiNbO_3 , отвечающие фундаментальным фононам, а также ширины „лишних“ линий заметно увеличиваются, но спектр КР фундаментальных фононов в целом полностью сохраняет свою индивидуальность. Однако сильные локальные возмущения структуры многочисленными точечными дефектами Nb_{Li} , Li_{V} и др. в нестехиометрических кристаллах могут при определенных условиях вызывать понижение симметрии фундаментальных колебаний [25,30,38,39,87,89,94], что приводит к нарушению правил отбора и к появлению в спектре новых линий, не предусмотренных правилами отбора для данной пространственной группы элементарной ячейки кристалла. Несколько иная ситуация наблюдается для легированных кристаллов LiNbO_3 . Для таких кристаллов особенно при сильном легировании, особенно при концентрации легирующего элемента выше пороговой заметно деформируется весь спектр фундаментальных колебаний как в области колебаний катионной подрешетки (140 – 500 cm^{-1}), так и в области кислородного кар-

каса кристалла ($550\text{--}900\text{ см}^{-1}$) [24,25,31–33,39,63,95]. При этом происходит замещение структурных дефектов Nb_{Li} легирующими ионами, и возможно создание ситуации в кристалле, когда величина R становится равной единице [39,102]. В этом случае концентрация точечных дефектов Nb_{Li} становится равной нулю, что сопровождается исчезновением из спектра малоинтенсивной „лишней“ линии с частотой 737 см^{-1} . Такая ситуация реализуется для легированных кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Y}(0.46\text{ мас}\%)$, $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}(1.98\text{ мас}\%)$, $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}(2.05\text{ мас}\%)$ [39,104].

Хаотические нарушения точечными дефектами Nb_{Li} , Li_V и др. идеального упорядочения структурных единиц катионной подрешетки вдоль полярной оси должны приводить, прежде всего, к дефазировке фононов в кристалле [105]. При этом соответствующие атомы каждой элементарной ячейки кристалла перестают колебаться в фазе. Хаотическая дефазировка колебательного движения структурных единиц кристалла на дефектах статистически может быть описана пространственно затухающими волнами с коэффициентами затухания $\chi = 1/l$, где l — среднее междефектное расстояние [105]. Затухание волн приводит к уширению линий в спектре вследствие нарушения условий интерференции излучения в кристалле в процессе рассеяния. При высоких концентрациях в структуре хаотически расположенных точечных дефектов Nb_{Li} , Li_V и других возможно „раскрытие“ зоны Бриллюэна [105]. При этом наблюдению в спектре КР с интенсивностью, пропорциональной концентрации дефектов, становятся доступными не только предельные ($k_p = 0$) частоты оптических ветвей, но и другие частоты в зоне Бриллюэна, определяемые разбросом волнового вектора $|\Delta k| \sim 2\pi/l$. Учитывая малую дисперсию оптических ветвей [25,87,88], это может привести к возникновению в спектре КР достаточно узких дополнительных („лишних“) линий, не предусмотренных правилами отбора для пространственной группы $R3c$ кристалла LiNbO_3 с двумя формульными единицами в элементарной ячейке.

Точечные дефекты катионной подрешетки Nb_{Li} , особенно в сочетании с объемными дефектами в виде ОН-групп, могут при определенных условиях привести к заметному искажению кристаллического поля и к формированию в структуре кристалла LiNbO_3 объемных кластерных дефектов (микроструктур) размерами в несколько периодов элементарной ячейки, строение и колебательный спектр которых отличается от строения и колебательного спектра кристаллической матрицы LiNbO_3 . Наличие таких микроструктур в нестехиометрических кристаллах LiNbO_3 уверенно обнаруживается по спектрам КР [25,30,39] и методом рентгеноструктурного анализа [31–34]. Кристалл LiNbO_3 имеет структуру псевдоильменита (C_{3V}^6 ($R3c$)), в котором для идеального стехиометрического состава наблюдается следующий порядок чередования катионов и вакансий вдоль полярной оси: Li, Nb, вакансия, Li, Nb, вакансия Li, Nb, вакансия и отсутствуют точечные дефекты

Nb_{Li} [25]. Однако данные рентгеноструктурного анализа и данные спектроскопии КР нестехиометрических кристаллов LiNbO_3 разного состава, полученные в работах [25,31–34], свидетельствуют о том, что в нестехиометрических кристаллах LiNbO_3 (как в номинально чистых, так и в легированных) возникают микрообласти (сверхструктуры), в которых нарушен порядок чередования катионов и вакансий вдоль полярной оси, соответствующий структуре псевдоильменита. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, в сверхструктурах наблюдается следующий порядок чередования катионов и вакансий вдоль полярной оси: Nb, Li, вакансия, Li, Nb, вакансия, Nb, Li, вакансия [31–34]. Такой порядок чередования катионов вдоль полярной оси характерен для структуры ильменита. В результате образования микроструктур с ильменитоподобной укладкой катионов в решетке кристалла LiNbO_3 на рентгенограммах появляются дополнительных отражения, которые в идеальной структуре LiNbO_3 гасятся. Элементарная ячейка ильменитной сверхструктуры, согласно данным работ [31–34], характеризуется удвоенным периодом a элементарной ячейки кристаллической матрицы LiNbO_3 , обладающей структурой псевдоильменита (рис. 12).

Таким образом, порядок расположения катионов и вакансий в катионной подрешетке кристалла LiNbO_3 (вдоль полярной оси), который присущ объемным дефектам (микроструктурам) со структурой ильменита, проявляется на рентгенограммах в виде слабых отражений, запрещенных пространственной группой (C_{3V}^6 ($R3c$)), а в спектрах КР — в виде малоинтенсивных „лишних“ линий, также запрещенных правилами отбора. При этом согласно данным рентгеноструктурного анализа концентрация объемных дефектов в виде сверхструктур со структурой ильменита зависит от состава кристалла и не превышает 4% [31–34]. Обращает на себя внимание то, что и концентрация точечных дефектов Nb_{Li} в номинально чистых нестехиометрических кристаллах LiNbO_3 также не может быть более 4% [25,26]. Причем с увеличением концентрации объемных дефектов со структурой ильменита уменьшается концентрация точечных дефектов Nb_{Li} , что свидетельствует о повышении стехиометрии кристалла (величины R). Необходимо отметить, что для кристаллов строго стехиометрического состава ($R = 1$) существует идеальный порядок расположения катионов и вакансий вдоль полярной оси и отсутствуют точечные дефекты Nb_{Li} (следовательно, отсутствуют и микроструктуры со структурой ильменита), слабые отражения на рентгенограммах и „лишние“ линии в спектре КР также отсутствуют [31–34,39]. Уменьшение концентрации точечных дефектов Nb_{Li} в структуре кристалла LiNbO_3 всегда сопровождается уменьшением интенсивности „лишних“ линий в спектре КР, не соответствующих фундаментальным фононам.

Таким образом, при изменении концентрации точечных дефектов катионной подрешетки стехиометрия кристалла LiNbO_3 заметно изменяется при изменении состава кристалла. Этот факт также дает основания

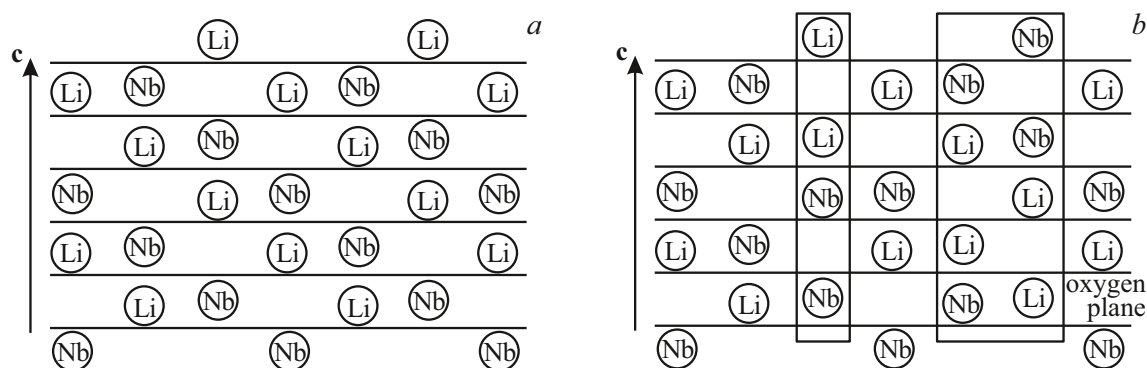


Рис. 12. Расположение катионов на плоскости (110) в кластере со структурой ильменита и с удвоенной элементарной ячейкой с параметрами $a' = 2a$, $c' = c$ (a) и в нормальной псевдоильменитовой структуре кристалла LiNbO_3 ($R3c$) (b). Сплошными линиями указаны кислородные плоскости.

полагать, что величина R может быть равна единице не только в номинально чистом кристалле LiNbO_3 строго стехиометрического состава, но и кристаллах LiNbO_3 , легированных различными металлами. Такое может произойти вследствие полного замещения легирующим металлом точечных дефектов катионной подрешётки Nb_{Li} кристалла LiNbO_3 [31–33,39]. Уменьшение концентрации точечных дефектов Nb_{Li} в структуре кристалла LiNbO_3 всегда сопровождается уменьшением интенсивности „лишних“ линий, не соответствующих фундаментальным фононам [25,39]. В идеальном случае кристалла стехиометрического состава в спектре КР должны присутствовать только линии, соответствующие оптическим фундаментальным фононам, а „лишние“ линии должны отсутствовать совсем. Этот факт позволяет по спектрам КР оценивать величину R в кристалле LiNbO_3 и контролировать технологию получения номинально чистых кристаллов стехиометрического состава [24,25,39,41,103].

Наличие в кристалле микроструктур, имеющих строение отличное от строения кристаллической матрицы, также неизбежно приводит к заметным нарушениям локальной симметрии кристалла, к изменению его внутренних фотополей, влияющих на показатель преломления фоторефрактивного кристалла LiNbO_3 [5–27], к появлению в колебательном спектре „лишних“ линий, не соответствующих фундаментальным фононам. В частности, оптически неактивные для пространственной группы симметрии C_{3v}^6 ($R3c$) псевдоскалярные фундаментальные фононы A_2 -типа симметрии при локальных искажениях структуры могут стать активными в спектре КР [31,97]. Действительно в спектрах КР кристаллов LiNbO_3 , сильно легированных магнием и цинком ($\approx 5.0 \text{ mol\% MgO}$ и $\approx 5.0 \text{ mol\% ZnO}$, близких к концентрационным порогам), обнаружены малоинтенсивные „лишние“ линии с частотами 209, 230, 298, 694, 880 cm^{-1} , не соответствующими фундаментальным фононам. Однако расчёты, в том числе из первых принципов (*ab initio*), выполненные в работах [94–96],

не позволяют однозначно утверждать, что эти „лишние“ линии могут соответствовать псевдоскалярным фундаментальным фононам A_2 -типа симметрии, запрещенным правилами отбора для пространственной группы C_{3v}^6 ($R3c$). Тем не менее их проявление в спектре, по нашему мнению, возможно при существенном искажении легирующими катионами (в области пороговых концентраций) локальной структуры кристаллов LiNbO_3 , когда в структуре кристалла присутствуют кластеры со структурой, существенно отличающейся от структуры кристаллической матрицы, и когда таких кластеров много. В то же время расчёты из первых принципов [95] однозначно указывают на то, что экспериментально наблюдаемые малоинтенсивные „лишние“ линии с частотами 104 и 119 cm^{-1} не могут соответствовать запрещенным фононам A_2 -типа симметрии и имеют совсем иную природу — они соответствуют двухчастичным состояниям акустических фононов с суммарным волновым вектором, равным нулю [25,35,102].

7. Многофононные состояния и спектры КР кристаллов LiNbO_3 разного состава и твёрдых растворов на их основе в диапазоне частот $1000–4000 \text{ cm}^{-1}$

7.1. Спектры КР кристаллов LiNbO_3 в области валентных колебаний атомов дейтерия и водорода OD-/OH-групп.

Важной особенностью кристалла LiNbO_3 любого состава, выращенного в воздушной атмосфере, является наличие объёмных дефектов в виде OH-групп и связанных с ними комплексных дефектов вида $\text{Nb}_{\text{Li}}\text{-OH}$, $\text{V}_{\text{Li}}\text{-OH}$ и др. [67–69,106–108] (рис. 13). Особенности локализации в структуре комплексных дефектов с участием OH-групп вида $\text{V}_{\text{Li}}\text{-OH}$, $\text{Nb}_{\text{Li}}\text{-OH}$, $\text{Me}_{\text{Li}}\text{-OH}$ (Me — примесный металл) и др., оказывающих сильное влияние

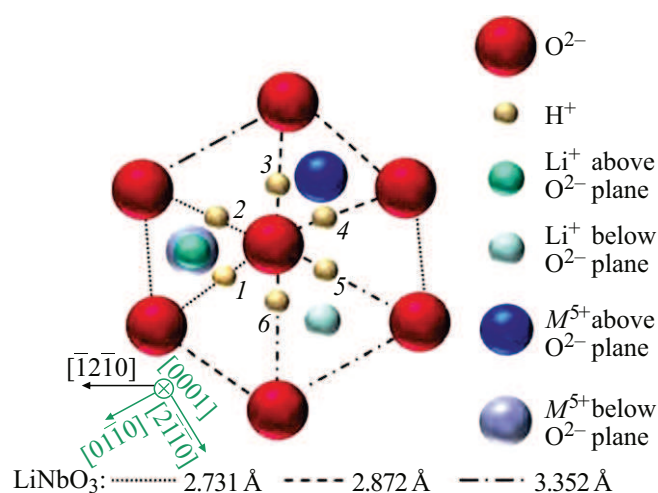


Рис. 13. Водородные связи в кристалле LiNbO₃. Проекция кислородно-октаэдрического кластера MeO₆ (Me — Li, Nb, вакансии) кристалла LiNbO₃ на кислородную плоскость с указанием предположительных вариантов расположения атомов водорода [106].

на локальную структуру кристалла и образование микроструктур, к настоящему времени в литературе мало исследованы, и они практически не учитываются при создании материалов на основе монокристалла LiNbO₃. Между тем присутствие ОН-групп и особенности расположения атомов водорода (связанных с различными атомами кислорода кислородно-октаэдрических кластеров MeO₆ различными типами водородной связи) в структуре кристалла LiNbO₃ могут оказывать существенное влияние на такие практически значимые характеристики кристалла как проводимость, фоторефракция и фиксация голограмм [6–10, 25–27, 109, 110].

Как показано в работах [67–69], сравнительно малая по энергии водородная связь оказывает также существенное влияние на формирование особенностей дефектной структуры высокосовершенных монокристаллов LiNbO₃ стехиометрического состава наиболее пригодных, в том числе, для изготовления функциональных элементов для преобразования лазерного излучения на периодически поляризованных доменах субмикронных размеров [14]. Кроме того, в структуре высокосовершенных строго стехиометрических кристаллов LiNbO₃, в которых в катионной подрешётке нет точечных дефектов в виде рядом расположенных одноименных катионов, позиции почти всех атомов водорода, соединенных с атомами кислорода кислородно-октаэдрических кластеров MeO₆ водородной связью, должны быть практически эквивалентны. Позицию, отличную от позиций эквивалентных атомов водорода, занимают только атомы водорода, соединенные водородной связью с атомами кислорода, участвующими в валентном мостиковом колебании Me–O–Me (Me — Li, Nb, примесный металл, вакансия V) вдоль полярной оси. В ИК-спектре поглощения такого высокосовершенного строго

стехиометрического кристалла LiNbO₃ в области частот валентных колебаний атомов водорода, соединенных с атомами кислорода кислородно-октаэдрических кластеров MeO₆, наблюдается только одна узкая линия с частотой 3466 см^{–1} [67]. В остальных случаях в ИК-спектре поглощения нестехиометрических кристаллов LiNbO₃ присутствует несколько линий [68, 69, 106–108].

Необходимо отметить, что валентные колебания атомов водорода ОН-групп вызывают крайне малые изменения поляризуемости элементарной ячейки кристалла LiNbO₃, и поэтому соответствующие линии в спектре КР имеют очень низкую интенсивность. По этой причине в литературе практически отсутствуют исследования по спектрам КР комплексных дефектов, обусловленных наличием в структуре кристаллов LiNbO₃ водородных связей. В то же время ОН-группы очень сильно поглощают ИК-излучение, и поэтому ИК-спектроскопия поглощения является гораздо более мощным инструментом исследования (чем спектроскопия КР) различного вида дефектов, обусловленных наличием в структуре кристалла LiNbO₃ водородных связей [26, 67–69, 106–111]. В частности, интересны исследования ИК-спектров поглощения высокосовершенных стехиометрических кристаллов LiNbO₃, полученных по технологии НТТССГ с использованием флюса K₂O [67, 110], а также облученных кристаллов. Облучение кристалла LiNbO₃ тепловыми нейтронами вызывает ядерную реакцию с превращением лития в тритий (Т). При этом в спектре ИК-поглощения возникают две линии с частотами 2180 и 2211 см^{–1}, соответствующие валентным колебаниям ОТ-групп [111]. Если такой кристалл дополнительно обогатить еще и дейтерием, то можно зарегистрировать одновременно линии поглощения ОН-, OD- и ОТ-групп.

К настоящему времени известно лишь несколько работ посвященных исследованиям кристаллов LiNbO₃ и LiTaO₃ по спектрам КР в области валентных колебаний ОН-групп [112–117]. Статья [113] посвящена сравнительному анализу спектров КР конгруэнтных ($R = 0.946$) и близких к стехиометрическому ($R \approx 1$) кристаллов LiNbO₃ и LiTaO₃ при возбуждении второй гармоникой YAG:Nd³⁺-лазера ($\lambda_0 = 532$ nm). Было установлено, что для кристаллов LiNbO₃ и LiTaO₃, состав которых близок к стехиометрическому, наблюдаются две четко разделенные линии КР с частотами 3466 и 3484 см^{–1} (рис. 14). В то же время для конгруэнтного кристалла LiNbO₃ в спектре КР зарегистрирована одна асимметричная широкая полоса, при анализе которой выделяются две компоненты с частотами 3467 и 3484 см^{–1} (рис. 15). При этом для кристалла LiTaO₃ площадь под линией, соответствующей валентным колебаниям атомов водорода ОН-групп, в несколько тысяч раз меньше площади под линией с частотой 872 см^{–1}, соответствующей фундаментальным фононам A₁(z)-типа симметрии.

Также авторами работы [113] были выполнены эксперименты по дополнительному обогащению исследуемых кристаллов водородом. Конгруэнтный и близкий

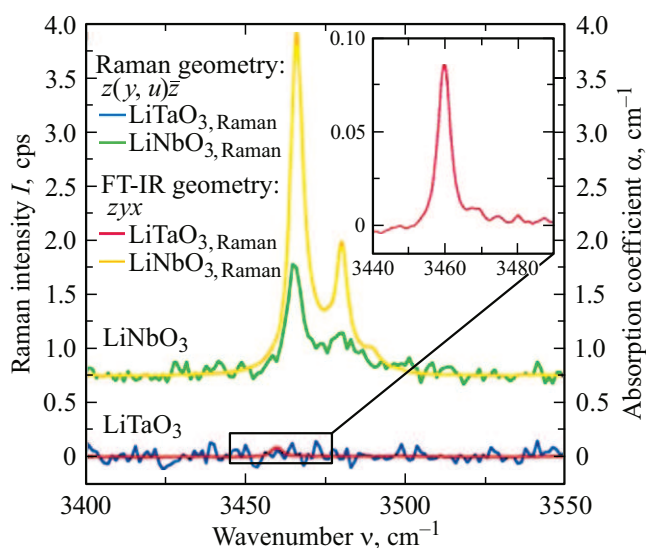


Рис. 14. Спектры КР и ИК-поглощения в области валентных колебаний атомов водорода ОН-групп близких к стехиометрическому составу кристаллов LiNbO_3 и LiTaO_3 [113].

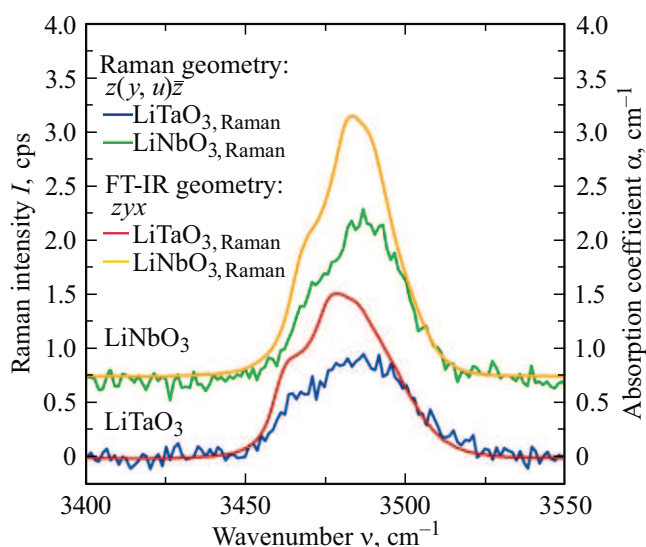


Рис. 15. Сравнение спектров КР и ИК-поглощения в области валентных колебаний атомов водорода ОН-групп конгруэнтных кристаллов LiNbO_3 и LiTaO_3 [113].

к стехиометрическому кристаллы LiNbO_3 и LiTaO_3 по-разному восприимчивы к дополнительному обогащению водородом и дейтерием. При обогащении исследованных конгруэнтных кристаллов дейтерием в спектре КР, естественно, возникала линия с частотой 2572 cm^{-1} , соответствующая валентным колебаниям атомов дейтерия ОД-групп, и при этом исчезала линия, соответствующая валентным колебаниям атомов водорода ОН-групп (рис. 16).

В статье [114] исследовался спектр КР конгруэнтного кристалла LiTaO_3 , дополнительно обогащенного водородом в течение 12–48 h. В спектре обнаружилась узкая

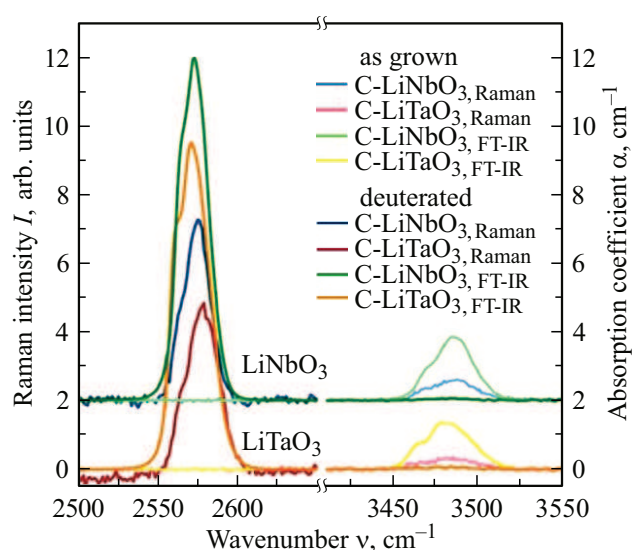


Рис. 16. Сравнение спектров КР и ИК-поглощения в области валентных колебаний ОН-/ОД-групп для конгруэнтных кристаллов LiNbO_3 и LiTaO_3 при изотопической замене водорода дейтерием [113].

слабая линия с частотой 3492 cm^{-1} . По соотношению интенсивности этой линии и фундаментальной линии $A_1(z)$ LO с частотой 878 cm^{-1} был построен профиль концентрации водорода в зависимости от глубины его проникновения в кристалл. В работе [115] при возбуждении линией 514.5 nm аргонового лазера был зарегистрирован спектр КР в диапазоне $1500\text{--}4500\text{ cm}^{-1}$ монокристалла $\text{LiTaO}_3:\text{Nd}^{3+}$ (0.1 mas%). В спектре обнаружилась узкая слабая линия с частотой 3484 cm^{-1} , при этом её анализ не проводился. В тонкой ($\approx 400\text{ nm}$) поликристаллической плёнке LiTaO_3 впервые было изучено резонансное КР [116]. Зарегистрированные линии соответствовали деформационным и валентным колебаниям атомов водорода и дейтерия ОН- и ОД-групп, обертонам этих линий и составным тонам. При этом плёнка дополнительно не обогащалась ионами водорода и дейтерия. В статье [117] методом резонансного КР анализировался мономодовый конгруэнтный ($R \approx 0.94$) монокристалл LiTaO_3 . Была установлена очень существенная дисперсия спектрального положения ($\sim 687.9\text{ cm}^{-1}/\text{eV}$), немонотонное увеличение полной ширины (изменялась в пределах $175\text{--}400\text{ cm}^{-1}$) и немонотонное уменьшение нормированной интенсивности линии, соответствующей валентным колебаниям ОН-групп в зависимости от энергии возбуждающего излучения. Для третьего тона валентного колебания ОН-групп изменение спектрального положения имело заметно больший наклон ($\sim 2167.7\text{ cm}^{-1}/\text{eV}$), нормированная интенсивность разнонаправленно изменялась, и наблюдался близкий к линейному рост полной ширины (в пределах от 75 до $\approx 220\text{ cm}^{-1}$). При этом наклон зависимости спектрального положения анализируемых линий был на порядок больше соответствующей ве-

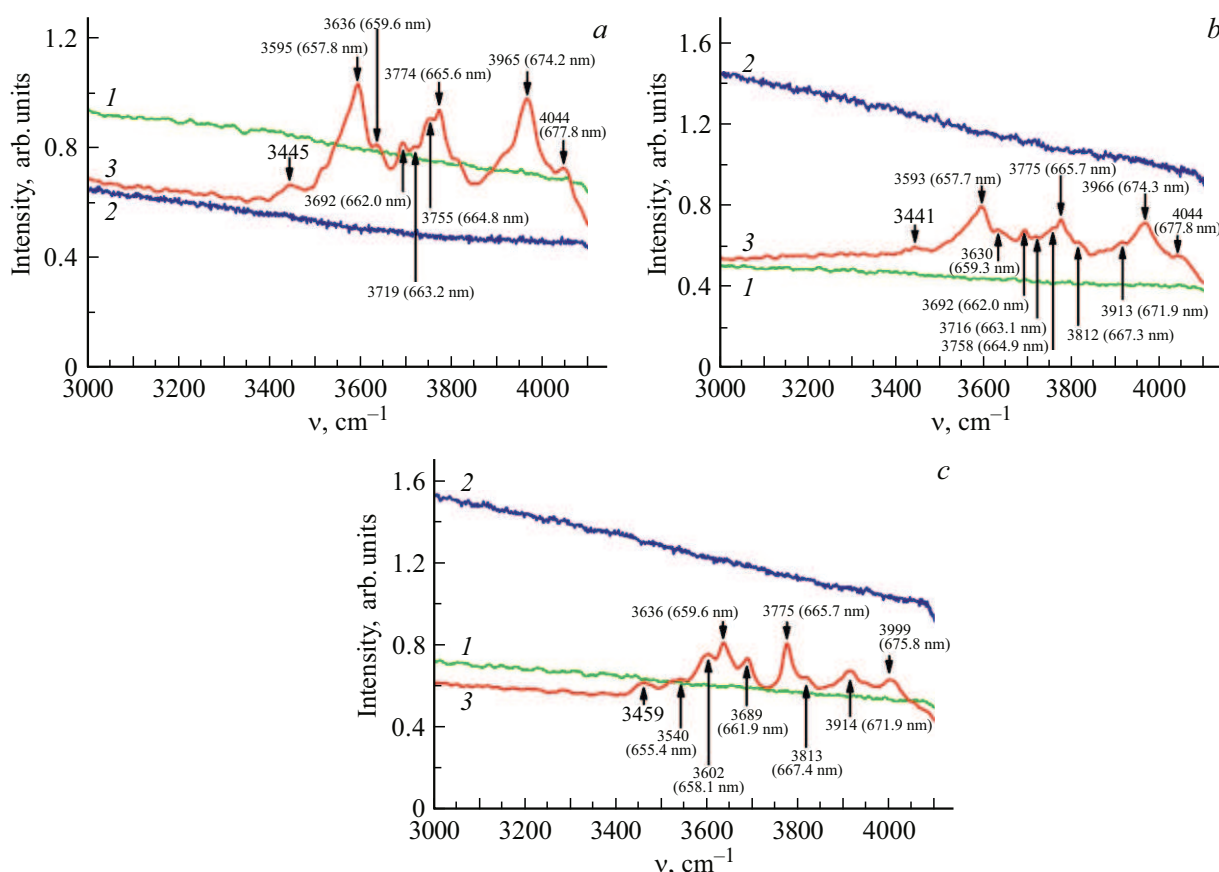


Рис. 17. Спектры КР кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B}(0.08 \text{ mas}\%)$ (кривая 1), $\text{LiNbO}_3\text{:B}(0.12 \text{ mas}\%)$ (2) и $\text{LiNbO}_3\text{:B}(0.18 \text{ mas}\%)$ (3) при возбуждении лазерным излучением $\lambda_0 = 532 \text{ nm}$. Спектры зарегистрированы в геометриях рассеяния $x(zz, zy)\bar{x}$ (a), $y(zz, zx)\bar{y}$ (b) и $z(xx, yy, xy)\bar{z}$ (c).

личины для углеродных материалов. Наблюдаемую колоссальную дисперсию спектрального положения линии валентных колебаний атомов водорода ОН-групп авторы работы [117] объясняли вкладом фундаментальных ЛО-фононов во взаимодействие между валентными колебаниями ОН-групп и резонансно возбужденными электронами.

Нами были исследованы спектры КР композиционно однородных кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ (выращенных с использованием флюса B_2O_3) в области валентных колебаний атомов водорода ОН-групп. Монокристаллы $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ кардинально отличаются от номинально чистых кристаллов LiNbO_3 [24], несмотря на то, что элемент B^{3+} входит в их структуру в сверхмалых количествах ($10^{-4} \text{ mas}\%$), т.е. на уровне следовых количеств многочисленных примесей других металлов (см. раздел 2). На рис. 17 представлены спектры КР кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ (0.08, 0.12 и 0.18 mas% в шихте). Здесь концентрация элемента B^{3+} приведена для шихты. Концентрация элемента бора в кристалле существенно меньше ($\sim 10^{-4} \text{ mas}\%$). Существующими в настоящее время методами точно определить столь малую концентрацию бора в кристалле невозможно. В спектре КР кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:B}(0.18 \text{ mas}\%)$

в диапазоне частот $3000\text{--}4100 \text{ cm}^{-1}$ обнаружены линии с частотами 3441, 3445 и 3459 cm^{-1} , относящиеся к валентным колебаниям атомов водорода в ОН-группах, а также линии с более высокими частотами 3593–3596, 3630–3636, 3755, 3774–3775, 3812, 3913, 3965–3966, 4044 cm^{-1} , интерпретация которых в настоящее время отсутствует. Есть основания полагать, что эти линии могут соответствовать связанным состояниям, суммарный волновой вектор которых близок к нулю, т.е. находится вблизи центра зоны Бриллюэна.

На рис. 18 представлены спектры КР кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:Er}^{3+}(3.1 \text{ mas}\%)$ в диапазоне $3000\text{--}4500 \text{ cm}^{-1}$. Как видно из рис. 18, в диапазоне частот $3000\text{--}4500 \text{ cm}^{-1}$ проявляются линии с частотами 3460 и 3462 cm^{-1} , относящиеся к валентным колебаниям атомов водорода в ОН-группах. Интерпретация остальных линий с частотами 33530, 3593, 3630, 3676, 3771–3774, 3810, 3907, 3952–3956 и 3996 cm^{-1} на сегодняшний день отсутствует. Можно предположить, что эти линии могут соответствовать связанным состояниям фононов, суммарный волновой вектор которых близок к нулю, т.е. находится вблизи центра зоны Бриллюэна. В то же время, как известно,

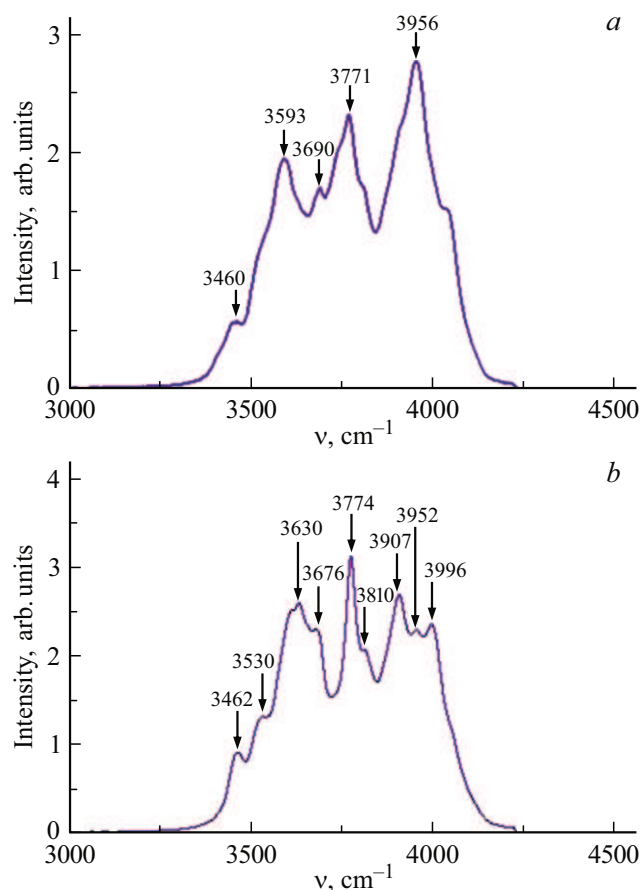


Рис. 18. Спектры КР кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Er}^{3+}$ (3.1 mas%) при возбуждении лазерным излучением $\lambda_0 = 532 \text{ nm}$. Спектры зарегистрированы в геометриях рассеяния $x(zx, zy)x$ (a) и $z(xx, yy, xy)z$ (b).

лазерное излучение с длиной волны 532 nm попадает в полосу сильного поглощения, соответствующего переходам $^4I_{15/2} \rightarrow ^4S_{3/2}$ и $^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$ в ионах эрбия. Поэтому некоторые высокочастотные линии могут быть также связаны с явлением резонансного КР и с люминесцентными переходами. В то же время лазерная линия $\lambda_0 = 785 \text{ nm}$, расположенная в ближней ИК-области, находится вдали от интенсивной линии поглощения 806.4 nm . По этой причине спектры КР кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Er}^{3+}$, полученные при возбуждении лазерными линиями $\lambda_0 = 532 \text{ nm}$ и $\lambda_0 = 785 \text{ nm}$, существенно различаются [118–121].

Таким образом, исследование спектров КР кристаллов LiNbO_3 , легированных редкоземельными элементами, в области валентных колебаний ОН-групп сопровождается определёнными трудностями, связанными с особенностями сложного оптического спектра поглощения легированных кристаллов. Среди них отметим сложность регистрации КР в этом спектральном диапазоне ввиду резонансных явлений, а также возможность перекрытия этого диапазона с люминесценцией кристаллической матрицы и легирующих ионов.

7.2. Спектры КР света второго порядка кристаллов LiNbO_3 разного состава и твёрдых растворов на их основе в диапазоне частот $1000\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$

В последние годы внимание исследователей, занимающихся разработкой высокосоввершенных монокристаллов LiNbO_3 и LiTaO_3 разного состава и функциональных элементов на их основе, начал привлекать диапазон частот $1000\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$, и не только потому, что там находятся линии, соответствующие валентным колебаниям атомов водорода ОН-групп, являющихся объёмными дефектами. В спектрах КР нестехиометрических кристаллов LiNbO_3 и LiTaO_3 разного состава (номинально чистых и легированных) и керамических твёрдых растворов на их основе с общей формулой $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ в поляризационной геометрии рассеяния назад (обратное рассеяние) недавно были впервые обнаружены линии КР разной интенсивности, возможно соответствующие многофононным состояниям с суммарным волновым вектором равным нулю [85,121–129]. Причем интенсивность этих новых линий часто бывает существенно больше интенсивностей линий спектра КР второго порядка, наблюдаемых в диапазоне частот $100\text{--}900 \text{ cm}^{-1}$. Она сравнима с интенсивностью линий, соответствующих фундаментальным фононам, проявляющимся в диапазоне частот $150\text{--}900 \text{ cm}^{-1}$. Важно отметить, что в спектре КР высокосоввершенных кристаллов и керамик конгруэнтного и стехиометрического составов отсутствуют линии в диапазоне частот $1000\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$. Единственными линиями, наблюдаемыми в спектре КР высокосоввершенных кристаллов LiNbO_3 являются малоинтенсивные линии в диапазоне частот $3400\text{--}3500 \text{ cm}^{-1}$, соответствующие валентным колебаниям атомов водорода, связанных водородной связью с атомами кислорода кислородно-октаэдрических кластеров MeO_6 структуры кристалла.

Природа появления линий в колебательном спектре нестехиометрических кристаллов LiNbO_3 и LiTaO_3 разного состава и керамических твёрдых растворов с общей формулой $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ в диапазоне частот $1000\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$ к настоящему времени остается невыясненной. Пока есть только экспериментальный факт — линии в диапазоне частот $1000\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$ присутствуют только в спектре КР нестехиометрических кристаллов, характеризующихся разупорядоченной и глубокодефектной структурой и отсутствуют в спектре высокосоввершенных кристаллов и керамик. Наблюдается закономерность: чем более дефектен кристалл, тем больше интенсивность линий в диапазоне частот $1000\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$ [118–128]. Для строго стехиометрического кристалла LiNbO_3 спектр КР в диапазоне частот $1000\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$ отсутствует. Этот факт делает линии с частотой выше 1000 cm^{-1} перспективным и мощным инструментом исследования структурного совершенства монокристаллов ниобата и танталата лития и керамических ниобат-танталатных твёрдых растворов и, воз-

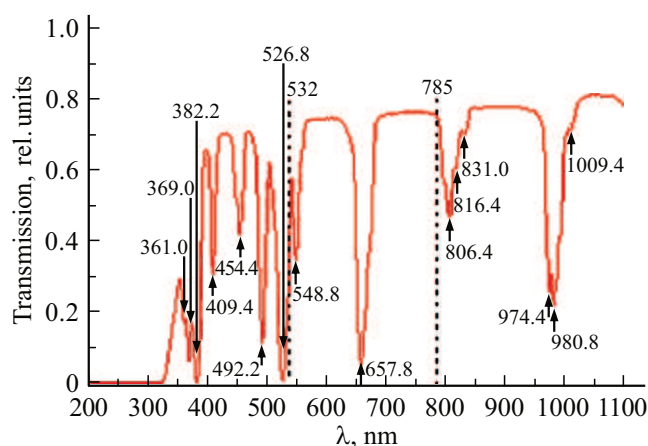


Рис. 19. Спектр поглощения монокристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Er}^{3+}$ (3.1 mas%) в диапазоне 200–1100 нм. Пунктиром указано положение лазерных линий $\lambda_0 = 532$ нм и $\lambda_0 = 785$ нм.

можно, других кристаллов с кислородно-октаэдрической структурой.

Спектры КР в диапазоне частот 1000–4000 cm^{-1} уверенно наблюдались в композиционно однородных кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ (2.24 mas%) [122,123], $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ (0.003): Mg (0.65 mas%) [124], $\text{LiTaO}_3:\text{Cr}$ (0.005 mas%) [126], $\text{LiTaO}_3:\text{Cr}$ (0.2): Nd (0.45 mas%) [130] и в керамических твёрдых растворах на основе ниобата и танталата лития ($\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Nb}_x\text{T}_{1-x}\text{O}_3$, $\text{LiNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_3$) [85,127,128], а также в номинально чистых градиентных по литию вдоль полярной оси кристаллах LiNbO_3 , в градиентных по эрбию вдоль полярной оси кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Er}^{3+}$ [118–121]. При этом для кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ длины волн возбуждающих спектр КР лазерных линий $\lambda_0 = 532$ нм и $\lambda_0 = 785$ нм близки к длинам волн максимумов поглощения в оптическом спектре поглощения (рис. 19), что может оказать (вследствие резонансных явлений) значительное влияние на интенсивность линий в спектре КР. Необходимо отметить, что в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ с очень малой концентрацией бора (10^{-4} mas%) наблюдались спектры КР в диапазоне частот 3500–4500 cm^{-1} (рис. 17), в то время как для всех других композиционно однородных кристаллов, исследованных в работах [121–130], — в гораздо более низкочастотном диапазоне 1000–3000 cm^{-1} (рис. 14–16, 18, 20–22).

На рис. 20–22 в качестве примера приведены наблюдаемые в диапазоне частот 100–3000 cm^{-1} спектры КР некоторых композиционно однородных легированных кристаллов LiNbO_3 и LiTaO_3 [124–126], спектры КР кристаллов LiNbO_3 с градиентом состава вдоль полярной оси [118–121], а также спектры КР керамических твёрдых растворов на основе ниобата и танталата лития [123,124]. Из рисунков (вставки) видно, что интенсивность линий спектра КР в диапазоне ча-

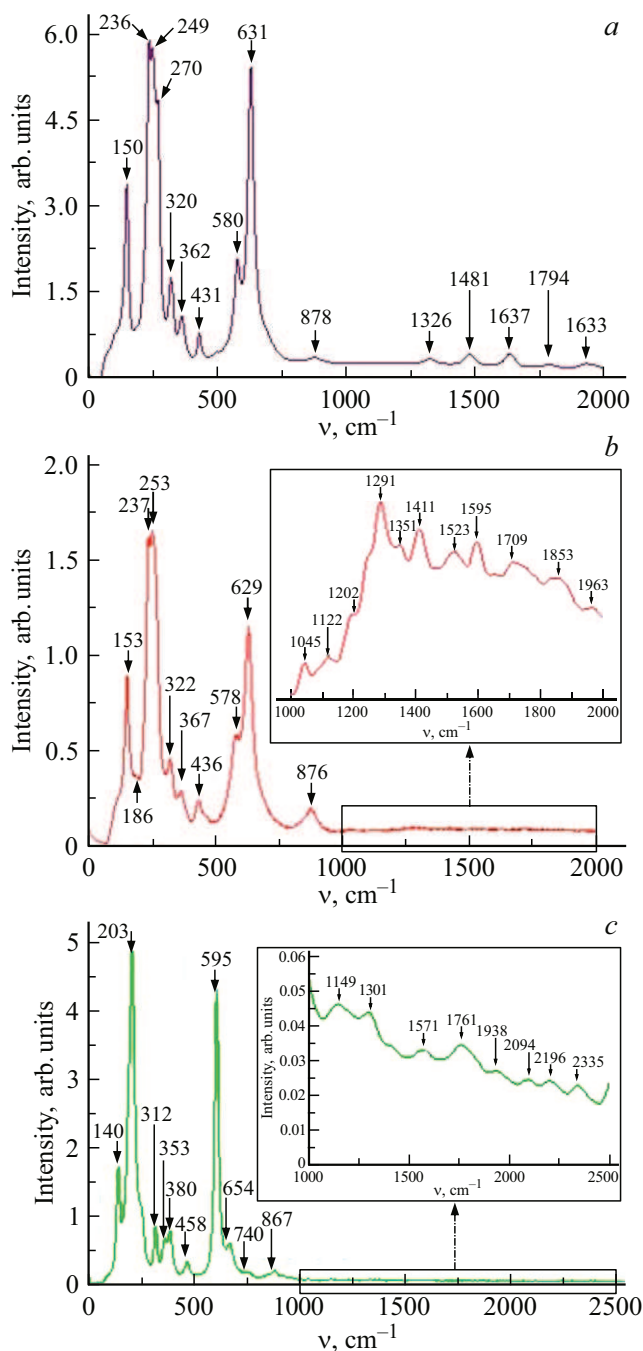


Рис. 20. Спектры КР композиционно однородных монокристаллов в различных поляризационных геометриях рассеяния: *a* — $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ (2.24 mas%), геометрия рассеяния $z(xx, yy, xy)\bar{z}$; *b* — $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ (0.003): Mg (0.65 mas%), геометрия рассеяния $x(zz, zy)\bar{x}$; *c* — $\text{LiTaO}_3:\text{Cr}$ (0.005 mas%), геометрия рассеяния $y(zz, zx)\bar{y}$.

стот 1000–3000 cm^{-1} может быть сравнима с интенсивностью линий, соответствующих фундаментальным фононам, проявляющихся в диапазоне 100–900 cm^{-1} , но может быть существенно больше или существенно меньше интенсивности линий, соответствующих фундаментальным фононам. В некоторых случаях спектры КР

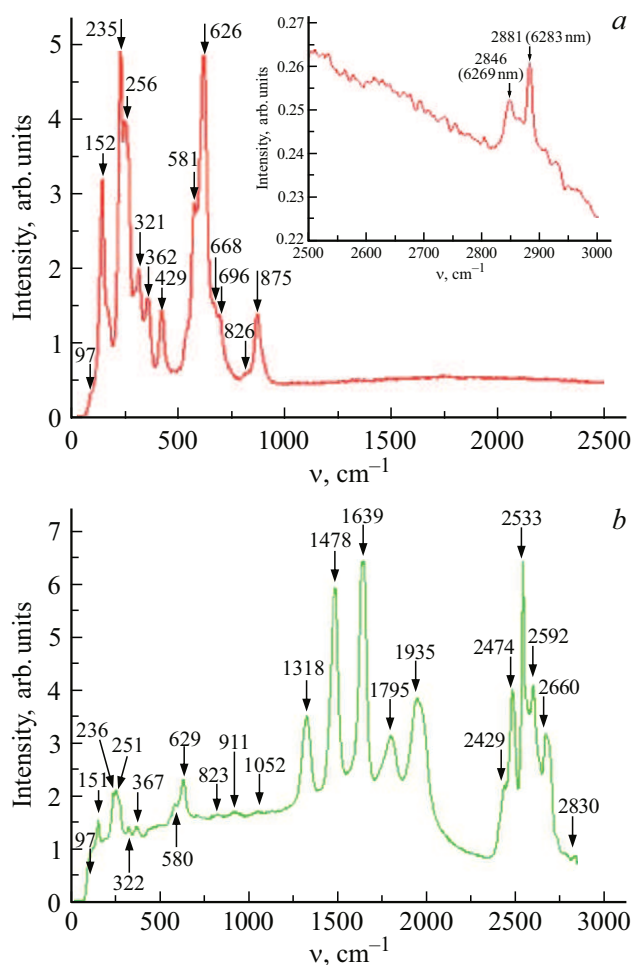


Рис. 21. Спектры КР градиентных монокристаллов в различных поляризационных геометриях рассеяния: *a* — номинально чистого монокристалла LiNbO_3 с градиентом состава по литию вдоль полярной оси $[\text{Li}]/[\text{Nb}] = 0.8 \text{ mas\%/cm}$ $\text{Li}_{0.97...1.01}\text{Nb}_{1.03...0.99}\text{O}_3$; *b* — $\text{LiNbO}_3:\text{Er}^{3+}$ (конгруэнтный по основным компонентам, градиент Er 0.55 at%/cm).

расположены на фоне широкой полосы люминесценции и сильно искажены (рис. 22).

Представляет интерес обнаружение „лишних“ линий в диапазоне частот $1000\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$, также в спектрах ИК-поглощения градиентных кристаллов LiNbO_3 , перспективных в настоящее время для разработки функциональных лазерных элементов [17–23]. В литературе ранее исследовались только спектры ИК-поглощения градиентных кристаллов LiNbO_3 , соответствующие валентным колебаниям атомов водорода ОН-групп [131]. На рис. 23 приведен полученный нами ИК-спектр поглощения градиентного кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Er}^{3+}(0.11):\text{Yb}^{3+}(0.16 \text{ at\%/cm})$, зарегистрированный в диапазоне $1500\text{--}6000 \text{ cm}^{-1}$. Распределение концентрации элементов Er^{3+} и Yb^{3+} вдоль полярной оси z по длине выращенного градиентного кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Er}^{3+}:\text{Yb}$ показано на рис. 1.

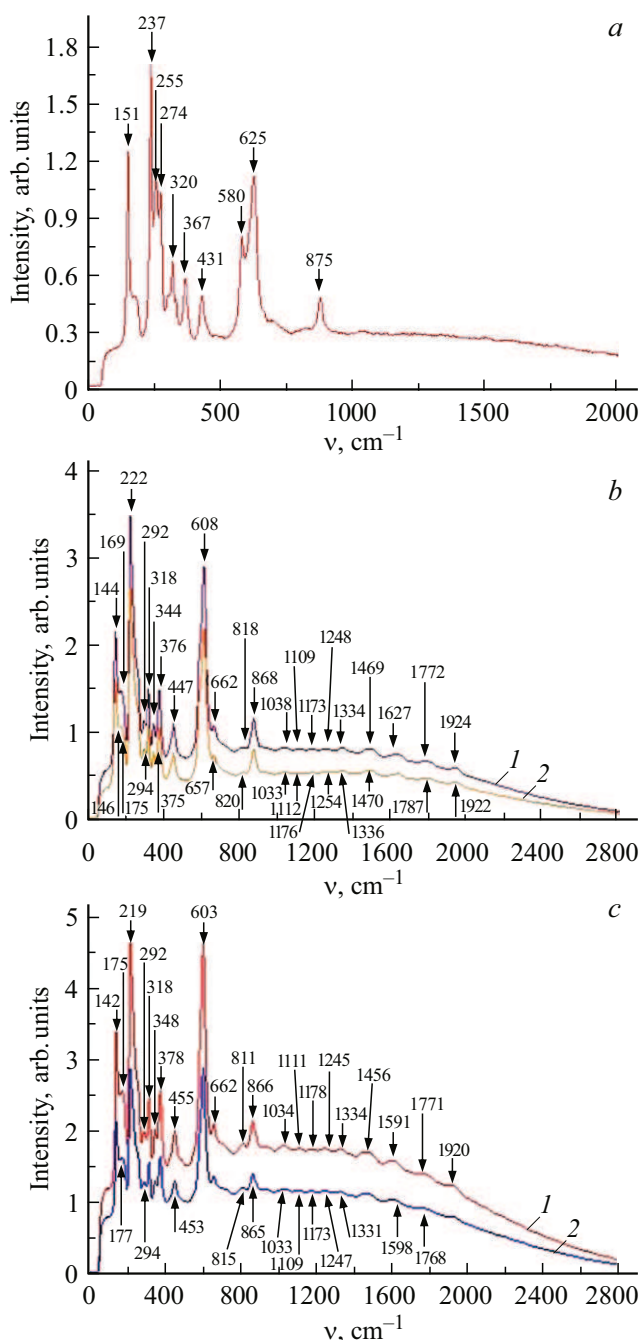


Рис. 22. Спектры КР керамических твёрдых растворов $\text{LiNb}_{0.99}\text{Ta}_{0.01}\text{O}_3$ (*a*), $\text{LiNb}_{0.6}\text{Ta}_{0.4}\text{O}_3$ (*b*) и $\text{LiNb}_{0.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_3$ (*c*).

Необходимо отметить, что спектры КР, наблюдаемые в диапазоне частот $1000\text{--}3000 \text{ cm}^{-1}$, не могут быть обусловлены люминесценцией неконтролируемых (следовых) количеств редкоземельных элементов, которые могут присутствовать в исследуемых образцах. Для получения всех исследованных в работах [121–128] композиционно однородных образцов монокристаллов использовались одна и та же шихта ниобата лития конгруэнтного состава, разработанная в ИХТРЭМС КНЦ РАН [40], в которой отсутствовал спектр люминесцен-

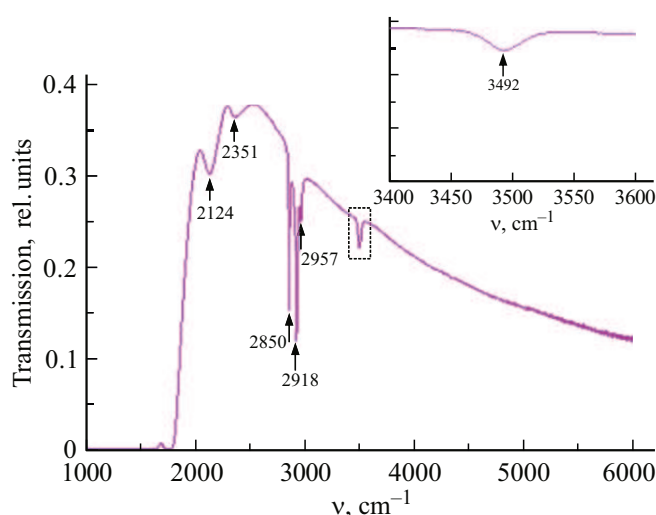


Рис. 23. ИК-спектр поглощения градиентного кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Er}^{3+}(0.11):\text{Yb}^{3+}(0.16 \text{ at\%/cm})$.

ции при возбуждении лазерными линиями в видимой области спектра. Если бы исходная шихта содержала примеси редкоземельных элементов, то во всех исследованных образцах, выращенных из этой шихты и содержащих одни и те же редкоземельные элементы, должны проявляться в спектре КР одни и те же линии. Однако спектры КР композиционно однородных образцов LiNbO_3 в диапазоне частот $1000\text{--}3000 \text{ cm}^{-1}$ существенно различаются по количеству линий, по частоте линий и интенсивности (рис. 18, 20–22). Необходимо также отметить и то, что спектры КР в диапазоне частот $1000\text{--}3000 \text{ cm}^{-1}$ наблюдаются и в градиентных кристаллах LiNbO_3 разного состава, выращенных методом Чохральского с использованием двойного тигля из совершенно другой шихты по совершенно по другой технологии [17,19,22,118–121]. Кроме того, линии в диапазоне частот $1000\text{--}3000 \text{ cm}^{-1}$ в спектре КР присутствуют как при возбуждении лазерной линией видимого диапазона (532 nm), так и при возбуждении лазерной линией с длиной волны 785 nm ближнего ИК-диапазона. И наконец, необходимо отметить, что линии в диапазоне частот $1000\text{--}3000 \text{ cm}^{-1}$ наблюдаются не только в спектре КР, но и в спектре ИК-поглощения. Причем частоты линий в спектре КР не совпадают с частотами линий в спектре ИК-поглощения, и в спектре КР наблюдается существенно больше линий, чем в спектре ИК-поглощения (рис. 18, 20, 21).

Обращает на себя внимание тот факт, что во всех известных случаях линии в диапазоне частот $1000\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$ наблюдаются в спектре КР только при использовании геометрии обратного рассеяния (рассеяние „назад“). Этот факт существенно облегчает проведение экспериментальных исследований, поскольку подавляющее число современных спектрометров КР, оснащенных конфокальными микроскопами, работают в геометрии обратного рассеяния.

При рассеянии „назад“ волновые векторы $\mathbf{k}$ фононов имеют тот же порядок ($k \sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$), что и волновой вектор возбуждающего лазерного излучения [122,129]. Предположительно появление линий в диапазоне частот $1000\text{--}3000 \text{ cm}^{-1}$ можно объяснить образованием связанных состояний фононов различной природы, возникающих вследствие сильного ангармонизма. В работах [87–89,129,132,133] был выполнен анализ дисперсионных кривых, плотности фононных состояний и рассчитаны некоторые частоты фононов, соответствующих критическим точкам зоны Бриллюэна в кристаллах LiNbO_3 и LiTaO_3 . При этом оказалось, что значения многих частот линий в спектре второго порядка не совпадают с точными значениями обертонов фундаментальных фононов, а находятся в запрещенной зоне между ветвями акустических и оптических фононов. Этот факт свидетельствует о том, что при действии лазерного излучения на кристалл в геометрии рассеяния „назад“ сначала происходит возбуждение оптических фононов в центре зоны Бриллюэна, и только потом в результате колебательной релаксации и вследствие ангармонизма колебаний и особенностей состояния дефектной структуры кристалла в монокристалле происходит возбуждение фононных состояний в граничных точках зоны Бриллюэна, соответствующих взаимно противоположным направлениям волновых векторов ($\mathbf{k}_1 = -\mathbf{k}_2$) фононов. То есть происходит образование связанных состояний пар фононов (бифононов), соответствующих граничным точкам зоны Бриллюэна, с противоположными направлениями волновых векторов $\mathbf{k}$. При этом волновой вектор бифонаона оказывается близким к нулю, что делает его активным в спектре КР. Таким образом, при использовании геометрии рассеяния „назад“ спектр КР глубоко дефектного и сильно ангармоничного кристалла может существенно усложниться. А именно, в спектре КР сильно ангармоничных кристаллов, какими являются кристаллы LiNbO_3 и LiTaO_3 и ниобат-танталатные твердые растворы $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$, при определенных условиях в диапазоне $1000\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$ будут проявляться обертоновые переходы фундаментальных фононов из центра зоны Бриллюэна и с границы зоны Бриллюэна, связанные состояния фононов (бифононы), волновой вектор которых близок к нулю, т.е. находится вблизи центра зоны Бриллюэна.

Схема формирования связанных состояний фононов в кристаллах рассматривалась в работах [89,100,102,129,133–137]. В соответствии с этими работами плотность двухфононных состояний $\rho_2(\omega)$ можно рассчитать с использованием однофононных функций Грина $G_1(\mathbf{k}, \omega)$ по формулам

$$G_1(\mathbf{k}, \omega) = \frac{\omega(\mathbf{k})}{2} \left[\frac{1}{\omega - \omega(\mathbf{k}) + \frac{1}{2}i\Gamma} - \frac{1}{\omega + \omega(\mathbf{k}) - \frac{1}{2}i\Gamma} \right],$$

$$F(\omega) = \frac{i}{(2\pi)^4} \int d^3\mathbf{k} \int G_1(\mathbf{k}, \omega - \omega_1) G_1(-\mathbf{k}, \omega_1) d\omega_1.$$

В квазинытоновском приближении закона дисперсии оптических фононов с частотой ω_0 вблизи центра зоны Бриллюэна для плотности фононов $\rho_1(\omega_1)$ имеет место следующее соотношение:

$$\rho_1(\omega_1) = b\sqrt{\omega_0 - \omega}. \quad (1)$$

В этом выражении частоты ω_1 фононов оптической ветви $4A_1(z)$ могут принимать значения от $\omega_1 = \omega_0 - \Delta$ до $\omega_1 = \omega_0$. В результате для функции $F(\omega)$ получаем

$$F(\omega) = \frac{1}{4}\omega_0^2\alpha \int_0^\Delta \frac{\sqrt{\omega'}}{\omega - 2(\omega_0 - \omega') + i\Gamma} d\omega', \quad (2)$$

где Δ — область частот фононов, учитываемая при интегрировании. Важно отметить, что функция $F(\omega)$ зависит от эффективной массы квазичастицы и от постоянной затухания Γ , связанной с обратным временем жизни квазичастицы $\tau = 1/\Gamma$. Интенсивность КР второго порядка пропорциональна плотности двухфононных состояний $\rho_2(\omega)$:

$$\rho_2(\omega) = -\frac{1}{\pi\omega_0^2} \text{Im} \left[\frac{2F(\omega)}{1 - \Lambda_4 F(\omega)} \right],$$

здесь Λ_4 — параметр ангармонизма четвертого порядка кристаллической решётки.

Введём безразмерную переменную u :

$$u = (\omega_0 - \omega_1)/\omega_0 \quad (3)$$

Потребуем выполнения условия нормировки:

$$\int_0^d \rho_1(u) du = 1. \quad (4)$$

Отсюда с учётом (1) при относительной ширине зоны интегрирования $d = \Delta/\omega_0$ получим

$$b = \frac{3}{2\sqrt{d^3}}. \quad (5)$$

Перепишем соотношение (2) с учётом (3–5) в безразмерном виде:

$$f(\omega) = b \int_0^d \frac{\sqrt{u}}{2u + a} du = \frac{3}{2\sqrt{d^3}} \left(\sqrt{d} - \sqrt{\frac{a}{2}} \arctg \sqrt{\frac{2d}{a}} \right).$$

Здесь $a = (\omega - 2\omega_0 + i\Gamma)/\omega_0$, $\gamma = \Gamma/\omega_0$ — коэффициент затухания фононов. Соответственно, с точностью до постоянного множителя получаем

$$\rho_2(\omega) = -\text{Im} \left[\frac{2f(\omega)}{1 - \lambda_4 f(\omega)} \right],$$

где λ_4 — безразмерный параметр ангармонизма.

Используя изложенный выше подход в работах [122–128] для кристаллов LiNbO_3 и LiTaO_3 разного состава и некоторых составов керамических

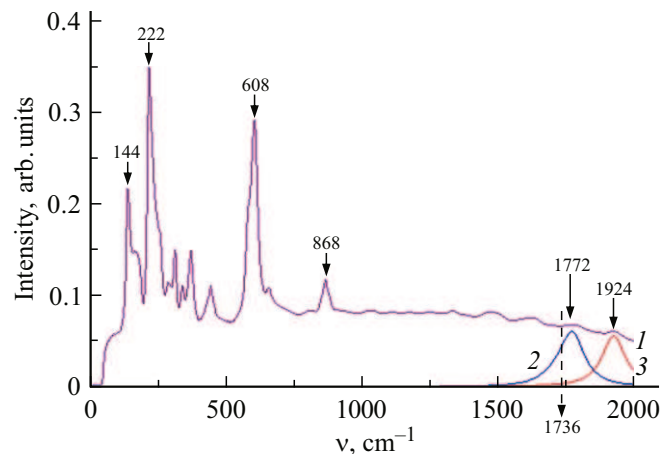


Рис. 24. Сравнение спектральной интенсивности КР керамического твёрдого раствора $\text{LiNb}_{0.6}\text{Ta}_{0.4}\text{O}_3$ (кривая 1) в области оберточной моды с расчётными кривыми 2 и 3 $\rho_2(\nu)$.

ниобат-танталатных твердых растворов были рассчитаны частоты оберточных состояний полносимметричных ($A_1(z)$) фундаментальных колебаний ионов кислорода (ν_0) кислородных октаэдров O_6 , расположенных в диапазоне 600–900 cm^{-1} . На рис. 24 показаны результаты сравнения расчётов спектрального распределения КР ($\nu_0 \approx 868 \text{ cm}^{-1}$) в оберточной области $2\nu_0 = 1736 \text{ cm}^{-1}$ и экспериментально наблюдаемого распределения интенсивности КР для керамического твёрдого раствора $\text{LiNb}_{0.6}\text{Ta}_{0.4}\text{O}_3$. Штриховая стрелка на этом рисунке указывает точное положение обертона $2\nu_0 = 1736 \text{ cm}^{-1}$.

Как видно из рис. 24 (кривая 2), для оберточной полосы в области 1772 cm^{-1} удовлетворительное согласие для связанного состояния продольного полярного фонона $4A_1(z)$ с $\nu_0 = 868 \text{ cm}^{-1}$ (таблица) достигается при значениях $d = 0.05$, $\gamma = 0.03$ и $\lambda_4 = 0.07$. Для полосы 1924 cm^{-1} (кривая 3) удовлетворительное согласие достигается при значениях $d = 0.05$, $\gamma = 0.03$ и $\lambda_4 = 0.25$. Область интегрирования d выбрана в соответствии с диапазоном частот, занимаемым ветвью $4A_1(z)$ на дисперсионной кривой фононов $\omega(k)$ в кристалле LiNbO_3 . Аналогичные расчёты были выполнены для конгруэнтного и легированных кристаллов LiNbO_3 и LiTaO_3 [122–126,129].

8. Заключение

Таким образом, в спектрах КР нестехиометрических композиционно однородных номинально чистых кристаллов LiNbO_3 , в спектрах легированных кристаллов LiNbO_3 и LiTaO_3 , в спектрах КР кристаллов LiNbO_3 с градиентом состава вдоль полярной оси, а также в спектрах КР керамических ниобат-танталатных твёрдых растворов как в области фундаментальных фононов (100–900 cm^{-1}), так и вне области фундаментальных фононов (в диапазоне частот 1000–3000 cm^{-1}) присут-

ствуют многочисленные линии, существенно различающиеся по частоте и интенсивности, соответствующие связанным состояниям фононов различной природы. Линия с частотой 120 см^{-1} соответствует двухчастичным состояниям акустических фононов с суммарным волновым вектором, равным нулю. Присутствие в спектре КР линии с частотой 737 см^{-1} обусловлено наличием в матрице номинально чистых и легированных кристаллов со структурой псевдоильменита кластеров (микроструктур), обладающих структурой ильменита и формирующихся вблизи точечных дефектов Nb_{Li} . Линии с частотами 120 и 737 см^{-1} отсутствуют в спектре КР кристаллов LiNbO_3 строго стехиометрического состава, а также в спектрах КР некоторых легированных кристаллов, в структуре которых кислородно-октаэдрические кластеры MeO_6 имеют форму близкую к форме правильного октаэдра, характерного для стехиометрического кристалла. Интерпретация остальных малоинтенсивных „лишних“ линий (не соответствующих фундаментальным колебаниям решетки) с частотами $305, 412, 477, 540, 605, 675, 668, 690, 743, 773, 825, 840\text{ см}^{-1}$, наблюдающихся в спектре КР в том же диапазоне частот $150\text{--}900\text{ см}^{-1}$, где проявляются фундаментальные фононы кристалла LiNbO_3), к настоящему времени всё ещё остается невыясненной.

Некоторые линии, наблюдаемые в диапазоне частот $1000\text{--}2000\text{ см}^{-1}$, согласно расчётным данным по методу разработанному в работах [100,133–137], могут быть обусловлены обертонами фундаментальных полярных колебаний $A_1(z)$ -типа симметрии кислородного каркаса кристалла LiNbO_3 , присутствующих в диапазоне частот $600\text{--}900\text{ см}^{-1}$. Важно отметить то, что линии в диапазоне частот $1000\text{--}2000\text{ см}^{-1}$ отсутствуют в спектре КР кристаллов LiNbO_3 и LiTaO_3 стехиометрического состава и ниобат-танталатных керамик определённого состава. При незначительном отклонении состава образца от стехиометрического состава в спектре КР присутствует только слабый непрерывный фон в диапазоне частот $1000\text{--}2000\text{ см}^{-1}$.

Таким образом, в спектре КР нестехиометрических кристаллов LiNbO_3 и LiTaO_3 и ниобат-танталатных керамик помимо спектра первого порядка (спектр фундаментальных фононов, проявляющийся в диапазоне $150\text{--}900\text{ см}^{-1}$) в диапазоне частот $1000\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ присутствует спектр второго порядка, обусловленный наличием связанных и резонансных состояний квазичастиц (включая бифононы), суммарный волновой вектор которых близок к нулю, т.е. волновой вектор находится в центре зоны Бриллюэна. Некоторые линии в спектре КР второго порядка, наблюдаемые в диапазоне $1000\text{--}2000\text{ см}^{-1}$ могут быть отнесены к обертонам процессам фундаментальных фононов. Отнесение линий, наблюдаемых в диапазоне частот $2000\text{--}4000\text{ см}^{-1}$, к обертонам процессам фундаментальных фононов является проблематичным, поскольку их частоты более чем в три раза превышают частоты наиболее высокочастотных

фундаментальных фононов кристалла LiNbO_3 . Конкретные причины появления линий КР в диапазоне частот $2000\text{--}4000\text{ см}^{-1}$, возможно соответствующих различной сложности связанным состояниям фононов, при регистрации спектров в геометрии рассеяния „назад“ в настоящее время остаются невыясненными.

Дальнейшие исследования спектров КР второго порядка в диапазоне $1000\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ кристаллов LiNbO_3 и LiTaO_3 разного состава и ниобат-танталатных керамик представляют несомненный интерес для установления условий возникновения связанных состояний фононов при спонтанном и вынужденном КР света в сегнетоэлектрических и пьезоэлектрических кристаллах и керамиках. Необходимо подчеркнуть, что спектры КР второго порядка, проявляющиеся в диапазоне $1000\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ (т.е. вне области фундаментальных колебаний кристаллической решетки) не менее чем на два порядка более интенсивные, чем спектры второго порядка, проявляющиеся в диапазоне $100\text{--}1000\text{ см}^{-1}$, используемые в настоящее время в технологиях выращивания кристаллов для контроля структурного совершенства кристаллов LiNbO_3 . Интенсивность линий КР второго порядка в диапазоне частот $100\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ сравнима и выше интенсивности линий, соответствующих фундаментальным колебаниям решетки. Это факт позволяет утверждать, что спектры КР второго порядка, проявляющиеся вне области фундаментальных колебаний кристаллической решетки в диапазоне частот $1000\text{--}4000\text{ см}^{-1}$, могут быть новым мощным инструментом контроля и исследования структурного совершенства материалов электронной техники и оптики различного назначения при отработке технологий получения высокосовершенных кристаллов и керамик.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ, тема FMEZ–2025–0055.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликтов интересов.

Список литературы

- [1] A.M. Prokhorov, Yu.S. Kuz'minov. *Physics and chemistry of crystalline lithium niobate* (CRC Press, New York: Adam Hilger, 1990).
- [2] А.А. Блистанов. *Кристаллы квантовой и нелинейной оптики* (МИСИС, Москва, 2000).
- [3] N. Mkhitarian, J. Zaraket, N. Kokanyan, E. Kokanyan, M. Aillerie. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, **85** (3), 30502 (2019). DOI: 10.1051/epjap/2019180317
- [4] M. Abarkan, M. Aillerie, N. Kokanyan, C. Teyssandier, E. Kokanyan. *Opt. Mater. Express*, **4** (1), 179 (2014). DOI: 10.1364/OME.4.000179

- [5] O. Sánchez-Dena, S. D. Villalobos-Mendoza, R. Farías, C. D. Fierro-Ruiz. *Crystals*, **10** (11), 990 (2020). DOI: 10.3390/cryst10110990
- [6] S. Wang, Y. Shan, Z. Wu, D. Zheng, S. Liu, H. Liu, Y. Kong, J. Xu. *Appl. Phys. Lett.*, **126** (1) 011904 (2025). DOI: 10.1063/5.0233431
- [7] P. Gunter, J.P. Huignard. *Photorefractive Materials and Their Applications. 2 Basis effects* (Springer Science + Business Media, LLC, N.Y., 2007).
- [8] G. Liu, Z. Li, L. Zeng, J. Lin, B. Zheng, H. Liu, L. Chen, F. Wu. *Nano Energy*, **137**, 110798 (2025). DOI: 10.1016/j.nanoen.2025.110798
- [9] G. Chen, N. Li, J. Da Ng, H.-L. Lin, Y. Zhou, Y. Hsing Fu, L.Y.T. Lee, Y. Yu, A.-Q. Liu, A.J. Danner. *Adv. Photon.*, **4** (3), 034003 (2022). DOI: 10.1117/1.AP.4.3.034003
- [10] A. Boes, L. Chang, C. Langrock, M. Yu, M. Zhang, Q. Lin, M. Lončar, M. Fejer, J. Bowers, A. Mitchell. *Science*, **379** (6627), 4396 (2023). DOI: 10.1126/science.abj4396
- [11] K. Wang, H. Li, Z. Zheng, Y. Liu, Y. Tian, L. Song. *IEEE Photonics J.*, **17** (1), 5900105 (2025). DOI: 10.1109/JPHOT.2025.3530086
- [12] X. Lei, J. Ma, H. Liu, Z. Wang, G. Jin, Y. Yu. *Opt. Laser Technol.*, **180**, 111405 (2025). DOI: 10.1016/j.optlastec.2024.111405
- [13] А.П. Скворцов, М.М. Воронов, А.Б. Певцов, А.Н. Старухин, А.Н. Резницкий, К. Polgar. *Опт. и спектр.*, **131** (11), 1468 (2023). DOI: 10.61011/OS.2023.11.57003.5190-23 [A.P. Skvortsov, M.M. Voronov, A.B. Pevtsov, A.N. Starukhin, A.N. Reznitsky, K. Polgar. *Opt. Spectrosc.*, **131** (11), 1394 (2023). DOI: 10.61011/EOS.2023.11.58023.5190-23].
- [14] V.Ya. Shur, A.R. Akhmatkhanov, I.S. Baturin. *Appl. Phys. Rev.*, **2** (4), 040604 (2015). DOI: 10.1063/1.4928591
- [15] B.N. Slautin, H. Zhu, V.Ya. Shur. *Ferroelectrics*, **576** (1), 119 (2021). DOI: 10.1080/00150193.2021.1888270
- [16] A. Blázquez-Castro, A. García-Cabañes, M. Carrascosa. *Appl. Phys. Rev.*, **5** (4), 041101 (2018). DOI: 10.1063/1.5044472
- [17] V.V. Galutskiy, M.I. Vatlina, E.V. Stroganova. *J. Cryst. Growth*, **311** (4), 1190 (2009). DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2008.11.059
- [18] N.N. Nalbantov, E.V. Stroganova, V.V. Galutskiy. *J. Phys.: Conf. Ser.*, **737**, 012017 (2016). DOI: 10.1088/1742-6596/737/1/012017
- [19] V.V. Galutskiy, S.S. Ivashko, E.V. Stroganova. *Solid State Sci.*, **108**, 106355 (2020). DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2020.106355
- [20] В.В. Галуцкий, Е.В. Строганова, С.А. Шмаргилов, Н.А. Яковенко. *Квант. электрон.*, **44** (1), 30 (2014). [V.V. Galutskiy, E.V. Stroganova, S.A. Shmargilov, N.A. Yakovenko. *Quant. Electron.*, **44** (1), 30 (2014). DOI: 10.1070/QE2014v044n01ABEH015289].
- [21] Е.В. Строганова, В.В. Галуцкий, Д.С. Ткачев, Н.Н. Налбантов, А.А. Цема, Н.А. Яковенко. *Опт. и спектр.*, **117** (6), 1012 (2014). [E.V. Stroganova, V.V. Galutskiy, D.S. Tkachev, N.N. Nalbantov, A.A. Tsema, N.A. Yakovenko. *Opt. Spectrosc.*, **117** (6), 984 (2014). DOI: 10.1134/S0030400X14120236].
- [22] Е.В. Строганова, В.В. Галуцкий, Н.Н. Налбантов, А.С. Козин. *Автометрия*, **53** (1), 94 (2017). [E.V. Stroganova, V.V. Galutskiy, N.N. Nalbantov, A.S. Kozin. *Optoelectron. Instrument. Proc.*, **53** (1), 77 (2017). DOI: 10.3103/S8756699017010113].
- [23] Z. Tao, F. Cheng, Y. Wang, S. Su, E. Song, J. Gan, S. Ye. *Chem. Eng. J.*, **503**, 158351 (2025). DOI: 10.1016/j.ccej.2024.158351
- [24] Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников, Н.А. Теплякова, И.В. Бирюкова, Р.А. Титов, О.В. Макарова, С.М. Маслобоева. *Монокристаллы ниобата и танталата лития различного состава и генезиса* (РАН, М., 2022).
- [25] Н.В. Сидоров, Т.Р. Волк, Б.Н. Маврин, В.Т. Калинин. *Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны* (Наука, М., 2003).
- [26] T. Volk, M. Wöhlecke. *Lithium Niobate. Defects, Photorefractive and Ferroelectric Switching* (Springer, Berlin, 2008).
- [27] В.А. Максименко, А.В. Сюй, Ю.М. Карпец. *Фотоиндуцированные процессы в кристаллах ниобата лития* (Физматлит, М., 2008).
- [28] М.Н. Палатников, Н.В. Сидоров, В.Т. Калинин. *Сегнетоэлектрические твердые растворы на основе оксидных соединений ниобия и тантала* (Наука, СПб, 2002).
- [29] Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников, Н.А. Теплякова, В.Т. Калинин. *Сегнетоэлектрические твердые растворы $Li_xNa_{1-x}Ta_yNb_{1-y}O_3$* (Наука, М., 2015).
- [30] M.D. Fontana, P. Bourson. *Appl. Phys. Rev.*, **2** (4), 040602 (2015). DOI: 10.1063/1.4934203
- [31] N. Sidorov, M. Palatnikov, A. Kadetova. *Crystals*, **9** (10), 535 (2019). DOI: 10.3390/cryst9100535
- [32] N.V. Sidorov, N.A. Teplyakova, M.N. Palatnikov, L.A. Aleshina, O.V. Sidorova, A.V. Kadetova. *J. Solid State Chem.*, **282**, 121109 (2020). DOI: 10.1016/j.jssc.2019.121109
- [33] Л.А. Алёшина, О.В. Сидорова, А.В. Кадетова, Н.В. Сидоров, Н.А. Теплякова, М.Н. Палатников. *Неорганические материалы*, **55** (7), 738 (2019) [L.A. Aleshina, O.V. Sidorova, A.V. Kadetova, N.V. Sidorov, N.A. Teplyakova, M.N. Palatnikov. *Inorg. Mater.*, **55** (7), 692 (2019). DOI: 10.1134/S0020168519070033].
- [34] A.V. Kadetova, O.V. Tokko, A.I. Prusskii, M.N. Palatnikov, N.V. Sidorov, N.A. Teplyakova. *Materialia*, **28**, 101770 (2023). DOI: 10.1016/j.mtl.2023.101770
- [35] A.A. Anikiev, N.V. Sidorov, M.N. Palatnikov, M.F. Umarov, E.N. Anikieva. *Opt. Mater.*, **111**, 110729 (2021). DOI: 10.1016/j.optmat.2020.110729
- [36] В.С. Горелик, П.П. Свербиль. *Неорганические материалы*, **51** (11), 1190 (2015) [V.S. Gorelik, P.P. Sverbil'. *Inorg. Mater.*, **51** (11), 1104 (2015). DOI: 10.1134/S0020168515100076].
- [37] A.A. Anikiev, M.F. Umarov, J.F. Scott. *AIP Advances*, **8** (11), 115016 (2018). DOI: 10.1063/1.5055386
- [38] B.A. Nogueira, A. Milani, C. Castiglioni, R. Fausto. *J. Raman Spectrosc.*, **52** (5), 995 (2021). DOI: 10.1002/jrs.6091
- [39] Н.В. Сидоров, Н.А. Теплякова, М.Н. Палатников. *УФН*, **195** (3), 260 (2025). [N.V. Sidorov, N.A. Teplyakova, M.N. Palatnikov. *Phys. Usp.*, **68** (3), 246260 (2025). DOI: 10.3367/UFNe.2024.11.039806].
- [40] М.Н. Палатников, Н.В. Сидоров, И.В. Бирюкова, О.Б. Шербина, В.Т. Калинин. *Перспективные материалы*, **2**, 93 (2011).
- [41] М.Н. Палатников, Н.В. Сидоров, О.В. Макарова, И.В. Бирюкова. *Фундаментальные аспекты технологии сильно легированных кристаллов ниобата лития* (КНЦ РАН, Апатиты, 2017).

- [42] M.N. Palatnikov, N.V. Sidorov. *Oxide Electronics and Functional Properties of Transition Metal Oxides* (NOVA Science Publishers Inc., 2014), ch. 2.
- [43] M.N. Palatnikov, I.V. Birukova, S.M. Masloboeva, O.V. Makarova, D.V. Manukovskaya, N.V. Sidorov. *J. Cryst. Growth*, **386**, 113 (2014). DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2013.09.038
- [44] Н.В. Сидоров, О.Ю. Пиккуль, Н.А. Теплякова, М.Н. Палатников. *Лазерная коноскопия и фотоиндуцированное рассеяние света в исследованиях свойств нелинейно-оптического кристалла ниобата лития* (РАН, М., 2019).
- [45] S. Uda, W.A. Tiller. *J. Cryst. Growth*, **121** (1–2), 155 (1992). DOI: 10.1016/0022-0248(92)90185-L
- [46] H. Kimura, H. Koizumi, T. Uchida, S. Uda. *J. Cryst. Growth*, **311** (6), 1553 (2009). DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2008.09.178
- [47] S. Koh, S. Uda, X. Huang. *J. Cryst. Growth*, **306** (2), 406 (2007). DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2007.05.008
- [48] W.A. Tiller, S. Uda. *J. Cryst. Growth*, **129** (1–2), 328 (1993). DOI: 10.1016/0022-0248(93)90464-8
- [49] S. Uda. *J. Cryst. Growth*, **310** (16), 3864 (2008). DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2008.05.042
- [50] S. Uda, K. Shimamura, T. Fukuda. *J. Cryst. Growth*, **155** (3–4), 229 (1995). DOI: 10.1016/0022-0248(95)00231-6
- [51] S. Uda, W.A. Tiller. *J. Cryst. Growth*, **152** (1–2), 79 (1995). DOI: 10.1016/0022-0248(95)00084-4
- [52] W.A. Tiller, S. Uda. *J. Cryst. Growth*, **129** (1–2), 341 (1993). DOI: 10.1016/0022-0248(93)90464-8
- [53] Ю.К. Воронько, А.Б. Кудрявцев, В.В. Осико, А.А. Соболев, Е.В. Сорокин. *ФТТ*, **29** (5), 1348 (1987). [Yu.K. Voron'ko, A.B. Kudryavtsev, V.V. Osiko, A.A. Sobol', E.V. Sorokin. *Sov. Phys. Solid State*, **29** (5), 771 (1987)].
- [54] Ю.К. Воронько, А.Б. Кудрявцев, А.А. Соболев, Е.В. Сорокин. *Труды ИОФАН*, **29**, 50 (1991).
- [55] М.Н. Палатников, О.В. Макарова, Н.В. Сидоров. *Ростовые и технологические дефекты кристаллов ниобата лития различного химического состава* (ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты, 2017).
- [56] K. Chen, Y. Li, C. Peng, Z. Lu, X. Luo, D. Xue. *Inorg. Chem. Front.*, **8** (17), 4006 (2021). DOI: 10.1039/D1QI00562F
- [57] S.M. Kaczmarek, T. Bodziony. *J. Non-Cryst. Solids*, **354** (35–39), 4202 (2008). DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2008.06.092
- [58] А.Н. Морозов, М.И. Воронова, В.П. Вырелкин, Е.В. Макаревская, О.М. Кугаенко, А.А. Блистанов. *Кристаллография*, **38** (4), 219 (1993).
- [59] В.М. Воскресенский, О.Р. Стародуб, Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников. *Изв. РАН. Сер. физ.*, **82** (3), 369 (2018). [V.M. Voskresensky, O.R. Starodub, N.V. Sidorov, M.N. Palatnikov. *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.*, **82** (3), 322 (2018). DOI: 10.3103/S1062873818030334].
- [60] S.C. Abrahams, P. March. *Acta Cryst.*, **B 42** (2), 61 (1986). DOI: 10.1107/S0108768186098567
- [61] O.F. Schirmer, O. Thiemann, M. Wöhlecke. *J. Phys. Chem. Solids*, **52** (1), 185 (1991). DOI: 10.1016/0022-3697(91)90064-7
- [62] Г.А. Маловичко. *ЭПР дефектов в ниобате лития и влияние давления и температуры на его свойства*. Автореф. дисс. к. ф.-м. н. (Киев, 1987), 24 с.
- [63] М.Н. Палатников, Н.В. Сидоров, О.В. Палатникова, И.В. Бирюкова. *Дефектная структура кристаллов ниобата лития одинарного и двойного легирования* (РАН, Москва, 2024).
- [64] М.Н. Палатников, В.А. Сандлер, Н.В. Сидоров, И.Н. Ефремов, О.В. Макарова. *Неорганические материалы*, **56** (11), 1215 (2020). [M.N. Palatnikov, V.A. Sandler, N.V. Sidorov, I.N. Efremov, O.V. Makarova. *Inorg. Mater.*, **56** (11), 1153 (2020). DOI: 10.1134/S0020168520110126].
- [65] М.Н. Палатников, В.А. Сандлер, Н.В. Сидоров, И.Н. Ефремов, О.В. Макарова. *Приборы и техника эксперимента*, **3**, 104 (2020). [M.N. Palatnikov, V.A. Sandler, N.V. Sidorov, I.N. Efremov, O.V. Makarova. *Instrum. Exp. Tech.*, **63** (3), 383 (2020). DOI: 10.1134/S0020441220040089].
- [66] М.Н. Палатников, Н.В. Сидоров, В.Т. Калинин. *Неорганические материалы*, **44** (7), 853 (2008). [M.N. Palatnikov, N.V. Sidorov, V.T. Kalinnikov. *Inorg. Mater.*, **44** (7), 750 (2008). DOI: 10.1134/S0020168508070133].
- [67] 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
- [68] Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников, Л.А. Бобрева, С.А. Климин. *Неорганические материалы*, **55** (4), 395 (2019). [N.V. Sidorov, M.N. Palatnikov, L.A. Bobreva, S.A. Klimin. *Inorg. Mater.*, **55** (4), 365 (2019). DOI: 10.1134/S0020168519040137].
- [69] Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников, Л.А. Бобрева. *Журнал структур. химии*, **60** (9), 1434 (2019). [N.V. Sidorov, M.N. Palatnikov, L.A. Bobreva. *J. Struct. Chem.*, **60** (9), 1375 (2019). DOI: 10.1134/S0022476619090026].
- [70] S.C. Abrahams, J.M. Reddy, J.L. Bernstein. *J. Phys. Chem. Sol.*, **27** (6–7), 997 (1966). DOI: 10.1016/0022-3697(66)90072-2
- [71] Y. Shozaki, T. Mitsui. *J. Phys. Chem. Solids*, **24** (8), 1057 (1963). DOI: 10.1016/0022-3697(63)90012-X
- [72] H.J. Donnerberg, C.R.A. Tomlinson. *J. Phys. Chem. Solids*, **52** (1), 201 (1991). DOI: 10.1016/0022-3697(91)90065-8
- [73] L.O. Svaasand, M. Eriksrud, G. Nakken, A.P. Grande. *J. Cryst. Growth*, **22** (3), 230 (1974). DOI: 10.1016/0022-0248(74)90099-2
- [74] D.V. Manukovskaya. *Opt. Laser Technol.*, **127**, 106166 (2020). DOI: 10.1016/j.optlastec.2020.106166
- [75] M.N. Palatnikov, D.V. Manukovskaya, N.V. Sidorov, V.V. Efremov, O.V. Makarova. *Opt. Mater.*, **90**, 51 (2019). DOI: 10.1016/j.optmat.2019.02.017
- [76] X. Wu, M.S. Zhang, X. Chen, X. Meng, D. Feng. *Appl. Phys. Lett.*, **65** (9), 1088 (1994). DOI: 10.1063/1.112135
- [77] I. Sokólska, S. Kück. *Spectrochim. Acta A*, **54** (11), 1695 (1998). DOI: 10.1016/S1386-1425(98)00099-7
- [78] В.А. Кизель, В.И. Бурков. *Гиротрония кристаллов* (Наука, М., 1980).
- [79] Е.Ю. Воронцова, Р.М. Гречишкин, И.А. Каплунов, А.И. Колесников, В.Я. Молчанов, И.В. Талызин, С.А. Третьяков. *Опт. и спектр.*, **104** (6), 976 (2008). [E.Yu. Vorontsova, R.M. Grechishkin, I.A. Kaplunov, A.I. Kolesnikov, I.V. Talyzin, S.A. Tret'yakov, V.Ya. Molchanov. *Opt. Spectrosc.*, **104** (6), 886 (2008). DOI: 10.1134/S0030400X08060143].
- [80] А.А. Блистанов, В.М. Любченко, А.Н. Горюнова. *Кристаллография*, **43** (1), 86 (1998). [A.A. Blistanov, V.M. Lyubchenko, A.N. Goryunova. *Crystallogr. Rep.*, **43** (1), 78 (1998)].

- [81] C. Koyama, J. Nozawa, K. Maeda, K. Fujiwara, S. Uda. *J. Appl. Phys.*, **117** (1), 014102 (2015). DOI: 10.1063/1.4905286
- [82] Y. Kong, J. Xu, X. Chen, C. Zhang, W. Zhang, G. Zhang. *J. Appl. Phys.*, **87** (9), 4410 (2000). DOI: 10.1063/1.373085
- [83] K. Maaider, N. Masaif, A. Khalil. *Indian J. Phys.*, **95** (2), 275 (2020). DOI: 10.1007/s12648-020-01696-5
- [84] N. Kumada, N. Ozawa, F. Muto, N. Kinomura. *J. Solid State Chem.*, **57** (2), 267 (1985). DOI: 10.1016/S0022-4596(85)80017-7
- [85] N.V. Sidorov, M.N. Palatnikov, A.Yu. Pyatyshev. *Solid State Ion.*, **414**, 116636 (2024). DOI: 10.1016/j.ssi.2024.116636
- [86] *The Raman Effect. Volume 2: Applications*, ed. by A. Anderson (Marcel Dekker, NY., 1973).
- [87] R. Claus, G. Borstel, E. Wiesendanger, L. Steffan. *Z. Naturforsch. A*, **27** (8–9), 1187 (1972). DOI: 10.1515/zna-1972-8-904
- [88] X. Yang, G. Lan, B. Li, H. Wang. *Phys. Stat. Sol. (b)*, **142** (1), 287 (1987). DOI: 10.1002/pssb.2221420130
- [89] В.С. Горелик. *Труды ФИАН*, **132**, 15 (1982).
- [90] E. Schuller, R. Claus, H.J. Falge, G. Borstel. *Z. Naturforsch. A*, **32** (1), 47 (1977). DOI: 10.1515/zna-1977-0111
- [91] Н.В. Сидоров, Б.Н. Маврин, П.Г. Чуфырев, М.Н. Палатников. *Фононные спектры монокристаллов ниобата лития* (КНЦ РАН, Апатиты, 2012).
- [92] S. Sanna, S. Neufeld, M. Rsing, G. Berth, A. Zrenner, W.G. Schmidt. *Phys. Rev. B*, **91** (22), 224302 (2015). DOI: 10.1103/PhysRevB.91.224302
- [93] A. Ridah, P. Bourson, M.D. Fontana, G. Malovichko. *J. Phys.: Condens. Matter*, **9** (44), 9687 (1997). DOI: 10.1088/0953-8984/9/44/022
- [94] B. Maïmounatou, B. Mohamadou, R. Erasmus. *Phys. Stat. Sol. (b)*, **253** (3), 573 (2016). DOI: 10.1002/pssb.201552428
- [95] K. Parlinsky, Z.Q. Li, Y. Kawazoe. *Phys. Rev. B*, **61** (1), 272 (2000). DOI: 10.1103/PhysRevB.61.272
- [96] Y. Repelin, E. Husson, F. Bennani, C. Proust. *J. Phys. Chem. Solids*, **60** (6), 819 (1999). DOI: 10.1016/S0022-3697(98)00333-3
- [97] Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников. *Опт. и спектр.*, **121** (6), 907 (2016). [N.V. Sidorov, M.N. Palatnikov. *Opt. Spectrosc.*, **121** (6), 842 (2016). DOI: 10.1134/S0030400X16120225].
- [98] T. Yamanaka, Y. Nakamoto, F. Takei, M. Ahart, H.-K. Mao, R.J. Hemley. *J. Appl. Phys.*, **119** (7), 075902 (2016). DOI: 10.1063/1.4941383
- [99] X.L. Wu, M.S. Zhang, F. Yan, D. Feng. *Solid State Commun.*, **93** (2), 131 (1995). DOI: 10.1016/0038-1098(94)00673-3
- [100] В.М. Агранович, И.Й. Лалов. *ЖЭТФ*, **61** (2), 656 (1971). [V.M. Agranovich, I.T. Lalov. *Sov. Phys. JETP*, **34** (2), 350 (1972)].
- [101] М.П. Лисица, А.М. Яремко. *Резонанс Ферми* (Наукова Думка, Киев, 1984).
- [102] А.А. Аникеев. *Инженерный журнал: наука и инновации*, **7** (19), 50 (2013).
- [103] Н.В. Сидоров, П.Г. Чуфырев, М.Н. Палатников, В.Т. Калинин. *Нано- и микросистемная техника*, **3**, 12 (2006).
- [104] Н.А. Теплякова, Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников. *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*, **16**, 301 (2024). [N.A. Teplyakova, N.V. Sidorov, M.N. Palatnikov. *Physical and Chemical Aspects of the Study of Clusters, Nanostructures and Nanomaterials*, **16**, 301 (2024). DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.301].
- [105] A.A. Maradudin, E.W. Montroll, G.H. Weiss. *Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation* (Academic Press, New York and London, 1963).
- [106] L. Kovács, Z. Szaller, K. Lengyel, G. Corradi. *Opt. Mater.*, **37**, 55 (2014). DOI: 10.1016/j.optmat.2014.04.043
- [107] J.M. Cabrera, J. Olivares, M. Carrascosa, J. Rams, R. Müller, E. Diéguez. *Adv. Phys.*, **45** (5), 349 (1996). DOI: 10.1080/00018739600101517
- [108] L. Kovacs, L. Rebouta, J.C. Soares, M.F. da Silva, M. Hage-Ali, J.P. Stoquert, P. Siffert, J.A. Sanz-Garcia, G. Corradi, Z. Szaller, K. Polgar. *J. Phys.: Condens. Matter*, **5** (7), 781 (1993). DOI: 10.1088/0953-8984/5/7/006
- [109] А.В. Сюй, В.И. Строганов, В.В. Лихтин. *ФТДТ*, **51** (7), 1382 (2009). [A.V. Syuï, V.I. Stroganov, V.V. Likhtin. *Phys. Solid State*, **51** (7), 1462 (2009). DOI: 10.1134/S1063783409070336].
- [110] Л.А. Бобрева. *Физико-химические основы технологии оптически высокосоввершенных номинально чистых и легированных нелинейно-оптических монокристаллов ниобата лития с низким эффектом фоторефракции*. Автореф. канд. дисс. (ИХТРЭМС КНЦ РАН, Апатиты, 2020).
- [111] R. González, Y. Chen, M.M. Abraham. *Phys. Rev. B*, **37** (11), 6433 (1988). DOI: 10.1103/PhysRevB.37.6433
- [112] F.-R. Ling, B. Wang, C. Xiang Guan, G. Tao, T. Dong Dong, W. Yuan, N. Sun. *Opt. Commun.*, **241** (4–6), 293 (2004). DOI: 10.1016/j.optcom.2004.07.016
- [113] T. Köhler, M. Zschornak, C. Röder, J. Hanzig, G. Gärtner, T. Leisegang, E. Mehner, H. Stöcker, D.C. Meyer. *J. Mater. Chem. C*, **11** (2), 520 (2023). DOI: 10.1039/D2TC04415C
- [114] E. Savelyev, A. Akhmatkhanov, H. Tronche, F. Dautre, T. Lunghi, P. Baldi, V. Shur. *Phys. Stat. Sol., Rapid Research Lett.*, **18** (4), 2300420 (2024). DOI: 10.1002/pssr.202300420
- [115] X.L. Wu, Z.Q. Zhang, A. Hu, M.S. Zhang, S.S. Jiang, D. Feng. *Appl. Phys. Lett.*, **67** (17), 2450 (1995). DOI: 10.1063/1.114604
- [116] S. Satapathy, S. Kumar, B.N. Raja Sekhar, V.G. Sathe, P.K. Gupta. *J. Appl. Phys.*, **104** (3), 033542 (2008). DOI: 10.1063/1.2966693
- [117] I. Bhaumik, S. Kumar, S. Ganesamoorthy, R. Bhatt, A.K. Karnal, B.N. Raja Sekhar. *Solid State Commun.*, **151** (24), 1869 (2011). DOI: 10.1016/j.ssc.2011.10.005
- [118] N.V. Sidorov, A.Yu. Pyatyshev, V.V. Galutskiy, E.V. Stroganova, A.V. Skrabatun. *Spectrochim. Acta A*, **327**, 125340 (2025). DOI: 10.1016/j.saa.2024.125340
- [119] N. Sidorov, A. Pyatyshev, E. Stroganova, V. Galutskiy, A. Bushunov, M. Tarabrin. *Materials*, **18** (3), 579 (2025). DOI: 10.3390/ma18030579
- [120] N.V. Sidorov, A.Yu. Pyatyshev, E.V. Stroganova, V.V. Galutskiy, O.A. Klimenko, A.V. Skrabatun. *Opt. Quant. Electron.*, **57**, 505 (2025). DOI: 10.1007/s11082-025-08392-w
- [121] N.V. Sidorov, A.Y. Pyatyshev, E.V. Stroganova, V.V. Galutskiy, A.V. Skrabatun. *J. Raman Spectrosc.*, **56** (10), 1100 (2025). DOI: 10.1002/jrs.6831
- [122] В.С. Горелик, С.Д. Абдурахмонов. *Кристаллография*, **67** (2), 295 (2022). [V.S. Gorelik, S.D. Abdurakhmonov. *Crystallogr. Rep.*, **67** (2), 252 (2022). DOI: 10.1134/S1063774521060110].
- [123] N.V. Sidorov, M.N. Palatnikov, V.S. Gorelik, P.P. Sverbil. *Spectrochim. Acta A*, **266**, 120445 (2022). DOI: 10.1016/j.saa.2021.120445

- [124] N. Sidorov, M. Palatnikov, A. Pyatyshev, A. Skrabatun. Appl. Sci., **13** (4), 2348 (2023). DOI: 10.3390/app13042348
- [125] M. Palatnikov, N. Sidorov, A. Pyatyshev, A. Skrabatun. Photonics, **10** (4), 439 (2023). DOI: 10.3390/photonics10040439
- [126] N. Sidorov, M. Palatnikov, A. Pyatyshev. Photonics, **9** (10), 712 (2022). DOI: 10.3390/photonics9100712
- [127] N. Sidorov, M. Palatnikov, A. Pyatyshev, P. Sverbil. Crystals, **12** (4), 456 (2022). DOI: 10.3390/cryst12040456
- [128] M.N. Palatnikov, N.V. Sidorov, A.Yu. Pyatyshev. Ceram. Int., **51** (1), 1193 (2025). DOI: 10.1016/j.ceramint.2024.11.100
- [129] V.S. Gorelik, A.Yu. Pyatyshev. Phys. Rev. B, **104** (2), 024303 (2021). DOI: 10.1103/PhysRevB.104.024303
- [130] N.V. Sidorov, L.A. Bobreva, A.Yu. Pyatyshev, M.N. Palatnikov, O.V. Palatnikova, A.V. Skrabatun, A.A. Teslenko, M.K. Tarabrin. Materials, **18** (3), 3218 (2025). DOI: 10.3390/ma18143218
- [131] В.В. Галуцкий. *Физико-технологическое моделирование, выращивание и свойства новых градиентных монокристаллов ниобата лития и ниобата калия*. Автореф. докт. дисс. (КубГУ, Краснодар, 2023).
- [132] V. Caciuc, A.V. Postnikov, G. Borstel. Phys. Rev. B, **61** (13), 8806 (2000). DOI: 10.1103/PhysRevB.61.8806
- [133] M. Friedrich, A. Riefer, S. Sanna, W.G. Schmidt, A. Schindlmayr. J. Phys.: Condens. Matter, **27** (38), 385402 (2015). DOI: 10.1088/0953-8984/27/38/385402
- [134] M.H. Cohen, J. Ruvalds. Phys. Rev. Lett., **23** (24), 1378 (1969). DOI: 10.1103/PhysRevLett.23.1378
- [135] J. Ruvalds, A. Zawadowski. Phys. Rev. B, **2** (4), 1172 (1970). DOI: 10.1103/PhysRevB.2.1172
- [136] J. Ruvalds, A. Zawadowski. Solid State Commun., **9** (2), 129 (1971). DOI: 10.1016/0038-1098(71)90271-7
- [137] Л.П. Питаевский. ЖЭТФ, **70** (2), 382 (1976). [L.P. Pitaevskii. Sov. Phys. JETP, **43** (2), 382 (1976)].