

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Проявление дефектов и несовершенств кристаллов ниобата лития в спектрах комбинационного рассеяния света

Н.В. Сидоров, Н.А. Теплякова, М.Н. Палатников

Обсуждаются основные причины появления в спектре комбинационного рассеяния света (КРС) нестехиометрических нелинейно-оптических кристаллов LiNbO_3 малоинтенсивных "лишних" линий (не соответствующих фундаментальным колебаниям решётки), возникающих вследствие образования в кристалле двухчастичных состояний акустических колебаний с суммарным волновым вектором, равным нулю, сильного ангармонизма фундаментальных колебаний, наличия микроструктур (кластеров), строение которых отличается от строения кристаллической матрицы, наличия микровключений примесных фаз других ниобатов лития, эффекта фоторефракции. Показано, что "лишние" линии спектра КРС могут служить новым высокочувствительным инструментом исследования структурного совершенства кристаллов LiNbO_3 .

Ключевые слова: ниобат лития, монокристалл, спектроскопия комбинационного рассеяния света, дефекты, "лишние" линии, лазерная коноскопия, фотоиндуцированное рассеяние света

PACS numbers: 33.20.Fb, 42.70. – a, 42.70.Mp, 61.72. – y

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2024.11.039806>

Содержание

1. Введение (260).
 2. Особенности технологий получения монокристаллов и экспериментальные установки для исследований состояния их дефектности (263).
 3. Особенности дефектной структуры кристалла LiNbO_3 как нестехиометрической фазы переменного состава (264).
 4. Оценка оптической однородности и фоторефрактивных свойств монокристаллов LiNbO_3 (265).
 5. Спектры комбинационного рассеяния света нестехиометрических кристаллов LiNbO_3 (267).
 6. Заключение (273).
- Список литературы (274).

1. Введение

Сегнетоэлектрический нелинейно-оптический монокристалл ниобата лития (LiNbO_3) обладает удачным сочетанием уникальных физических характеристик: высокими значениями точки Кюри (1424 К) и спонтан-

ной поляризации (5×10^{-5} Кл см $^{-1}$), высокими значениями нелинейно-оптических коэффициентов ($d_{33} = 37,8 \times 10^{-12}$ м В $^{-1}$, $d_{31} = 5,18 \times 10^{-12}$ м В $^{-1}$, $d_{22} = 2,468 \times 10^{-12}$ м В $^{-1}$), высокой лучевой стойкостью, а также эффектом фоторефракции (optical damage), который можно регулировать в широких пределах путём легирования и изменения стехиометрии [1–12]. Ширина запрещённой зоны в кристалле LiNbO_3 близка к ширине зоны в широкозонных полупроводниках и колеблется от 3,48 до 3,73 эВ в зависимости от состава кристалла [6]. Из всех известных материалов кристалл LiNbO_3 имеет наибольший коэффициент электромеханической связи [1]. Кристалл LiNbO_3 используется для разработки компактных кристаллических ускорителей [4], в системах обработки информации [2, 3, 7–10, 13], для генерации терагерцового излучения [14], в биомедицине [15], в голографии [3, 7, 8, 13]. Монокристалл LiNbO_3 прозрачен в области 0,25–5,3 мкм, что позволяет использовать его в видимом, ближнем и среднем ИК-диапазонах. В качестве материалов для преобразования и модуляции лазерного излучения в настоящее время используются монокристаллы LiNbO_3 конгруэнтного состава ($R = [\text{Li}]/[\text{Nb}] = 0,946$), а также монокристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (5,5 мол. % MgO), обладающие существенно более низким коэрцитивным полем по сравнению с конгруэнтными кристаллами ($\approx 2,3$ и $\approx 23,0$ кВ см $^{-1}$ соответственно), что важно для создания преобразователей лазерного излучения на периодически поляризованных доменах субмикронных размеров [16–19].

Требования рынка к физическим характеристикам и структурному совершенству функциональных оптических элементов на основе монокристалла LiNbO_3 постоянно повышаются, что определяет необходимость

Н.В. Сидоров^(а), Н.А. Теплякова^(б), М.Н. Палатников^(с)

Институт химии и технологии редких элементов
и минерального сырья им. И.В. Тананаева,
Кольский научный центр РАН,
Академгородок 26а, 184209 г. Апатиты,
Мурманская область, Российская Федерация
E-mail: ^(а) n.sidorov@ksc.ru, ^(б) n.teplakova@ksc.ru,
^(с) m.palatnikov@ksc.ru

Статья поступила 19 марта 2024 г.,
после доработки 20 июня 2024 г.

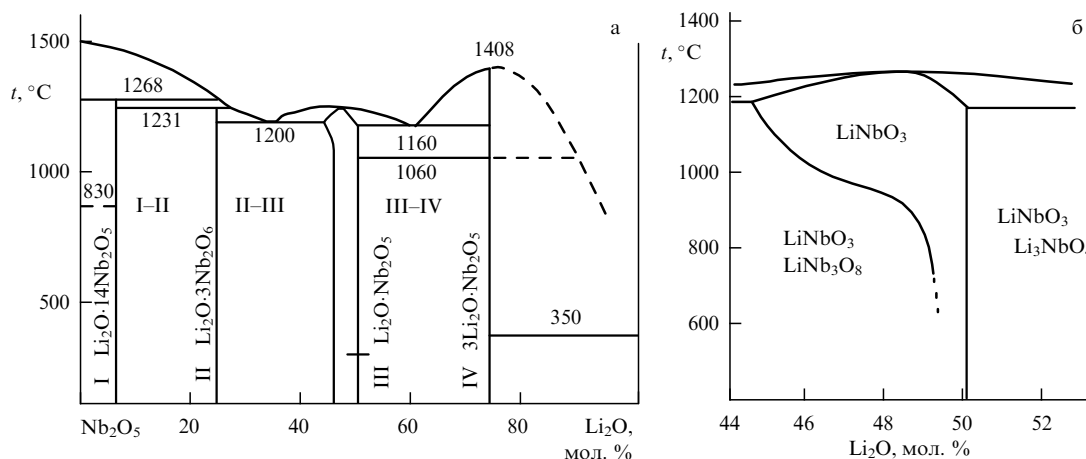


Рис. 1. (а) Фазовая диаграмма системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ и (б) фрагмент фазовой диаграммы [22].

проведения комплексных исследований состояния дефектной структуры кристаллов разного состава и технологий получения с целью оптимизации его физических характеристик. LiNbO_3 является гетеродесмическим кристаллом и характеризуется 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 [5, 6].

Ниобат лития — кислородно-октаэдрическая нестехиометрическая фаза переменного состава с высокой температурой конгруэнтного плавления (1526 K), с широкой областью гомогенности на фазовой диаграмме (44,5–50,5 мол. % Li_2O при 1460 K), сильно сужающейся с понижением температуры (49,5–50,5 мол. % Li_2O при 293 K) (рис. 1) [6, 7, 20–23]. Оптимизация физических характеристик путём изменения состава, структурных особенностей и состояния дефектности кристалла LiNbO_3 является актуальной фундаментальной задачей, имеющей важное прикладное значение. В частности, для создания высокосовершенных оптических материалов для преобразования лазерного излучения актуальны исследования, направленные на выяснение закономерностей формирования особенностей дефектной структуры кристаллов LiNbO_3 в зависимости от состава с целью получения монокристаллов высокой композиционной однородности, обладающих максимально низким эффектом фоторефракции. На величину эффекта фоторефракции в кристалле LiNbO_3 в значительной степени влияют точечные дефекты в виде катионов и вакансий катионной подрешётки, расположенных в структуре кристалла не в своих позициях, создающих в запрещённой зоне глубокие и мелкие энергетические уровни (электронные ловушки) [6–8, 24]. На композиционную однородность кристалла LiNbO_3 наиболее существенное влияние оказывают протяжённые дефекты в виде микроструктур (кластеров), имеющих строение, отличное от строения кристаллической матрицы. Этот вид дефектов в структуре кристалла LiNbO_3 в настоящее время наименее

изучен, а экспериментальные данные разных авторов противоречивы [24–38].

Точечные дефекты в виде катионов Nb, расположенных в позициях катионов Li (дефект Nb_{Li}), являются глубокими электронными ловушками, создающими в запрещённой зоне локализованные уровни энергии, способствующие повышению фоторефракции [6–8]. Таким образом, уменьшить фоторефракцию в кристалле LiNbO_3 можно, уменьшив концентрацию точечных дефектов Nb_{Li} . Обычно уменьшение фоторефракции монокристалла LiNbO_3 достигается путём легирования "нефоторефрактивными" катионами металлов Mg, Zn, Gd и др., не изменяющими своё зарядовое состояние при действии на кристалл лазерного излучения, но вытесняющими из кристалла точечные дефекты Nb_{Li} [6–8, 16]. Причём при двойном легировании разными "нефоторефрактивными" металлами уменьшение фоторефракции достигается при существенно меньших концентрациях легирующих металлов, а выращенные монокристаллы получают более композиционно однородными, чем при одинарном легировании [6–9, 39–44]. Кроме того, двойное легирование позволяет более тонко, чем одинарное легирование, регулировать деформацию кислородно-октаэдрических кластеров MeO_6 ($\text{Me} = \text{Nb}, \text{Li}$, легирующий металл, вакансия), упорядочение структурных единиц и состояние дефектности катионной подрешётки кристалла LiNbO_3 вдоль полярной оси, определяющее величину спонтанной поляризации и нелинейно-оптические свойства кристалла [7, 27]. Следует также отметить, что при двойном легировании, когда одна из легирующих добавок является фоторефрактивной, при малой концентрации этой фоторефрактивной добавки (которая, исходя из общих соображений, должна усиливать эффект фоторефракции) можно, наоборот, получить заметное снижение эффекта фоторефракции при одновременном увеличении композиционной однородности кристалла [27]. В высокосовершенных кристаллах LiNbO_3 двойного легирования обнаружено также заметное повышение нелинейно-оптических коэффициентов по сравнению с кристаллами одинарного легирования [41–43]. Однако легирование (как одинарное, так и двойное) приводит к появлению пороговых эффектов в кристалле LiNbO_3 , вблизи которых может существенно ухудшаться композиционная однородность кристалла [27].

Одним из наиболее высокочувствительных и информативных методов исследования тонких особенностей состояния дефектности кристаллов является спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС). Спектры КРС чувствительны к малейшим изменениям взаимодействий между структурными единицами кристалла. Следовательно, они чувствительны к различным перестройкам в расположении структурных единиц кристалла, к изменению конформации структурных единиц, к изменению состояния дефектности кристалла, происходящих при изменении состава кристалла, технологии получения, а также при воздействии на фоторефрактивный кристалл лазерного излучения (фотоиндуцированные дефекты). При прохождении через фоторефрактивный монокристалл поляризованного лазерного излучения вследствие изменения показателей преломления наблюдается деструкция лазерного луча и нарушение его поляризации, существенно зависящие от величины эффекта фоторефракции [6, 7, 26]. Этот факт позволяет по спектрам КРС одновременно исследовать состояние дефектности, композиционную однородность и фоторефрактивные свойства кристалла.

Существенной особенностью всех нестехиометрических кристаллов LiNbO_3 является присутствие в спектрах КРС малоинтенсивных "лишних" линий, не соответствующих фундаментальным колебаниям кристаллической решётки и не предусмотренных правилами отбора для пространственной группы C_{3v}^6 ($R3c$), характеризующей симметрию его элементарной ячейки с двумя формульными единицами. Причём в спектре КРС кристаллов LiNbO_3 строго стехиометрического состава ($R = [\text{Li}]/[\text{Nb}] = 1$) "лишние" линии отсутствуют. Этот факт является важным для физического материаловедения и технологии получения монокристаллов, поскольку позволяет по интенсивности "лишних" линий оценивать стехиометрию, состояние дефектности и композиционную однородность монокристаллов. Данные о состоянии дефектности и композиционной однородности фоторефрактивных кристаллов LiNbO_3 разного состава и технологий изготовления, полученные методом спектроскопии КРС, особенно информативны в сочетании с данными лазерной коноскопии, фотоиндуцированного рассеяния света (ФИРС), оптической спектроскопии и рентгеноструктурного анализа [26, 27, 33–36, 43–46]. Лазерная коноскопия позволяет наблюдать на экране крупномасштабные (более 0,5 м) коноскопические картины очень высокого качества, значительной апертуры, высокой контрастности и разрешения, а также математически обрабатывать их [47, 48]. Значительный размер изображения позволяет выполнить детальный анализ тонких особенностей структурных искажений в кристаллах, как в центре поля зрения, так и на периферийной области коноскопических картин. Особую информативность лазерная коноскопия приобретает для исследований тонких структурных искажений, как собственных, так и наведённых лазерным излучением, в фоторефрактивных кристаллах. Фотоиндуцированное рассеяние света (рассеяние когерентного лазерного излучения на фотоиндуцированных мелкомасштабных структурных протяжённых дефектах, показатели преломления которых отличаются от показателей преломления кристаллической матрицы) является следствием фоторефрактивного эффекта. Полнопрофильный рентгеноструктурный анализ

(метод Ритвельда) позволяет исследовать особенности структурных искажений в кристалле, возникающих при изменении его состава вследствие изменения длин связей между атомами кристалла и порядка расположения катионов и точечных дефектов вдоль полярной оси. При изменении длин связей $\text{O}-\text{O}$, $\text{Me}-\text{O}$ ($\text{Me} = \text{Li}$, Nb , легирующий элемент) в кристалле LiNbO_3 изменяется конформация кислородно-октаэдрических кластеров MeO_6 структуры, ответственных за сегнетоэлектрические и нелинейно-оптические свойства кристалла [26, 27, 33–36, 45, 46].

В настоящей работе выполнен обзор исследований методами спектроскопии КРС, лазерной коноскопии и фотоиндуцированного рассеяния света влияния точечных дефектов катионной подрешётки, а также протяжённых структурных неоднородностей различного вида, присутствующих в кристаллах LiNbO_3 одинарного и двойного легирования нефоторефрактивными и фоторефрактивными элементами, на проявление в спектрах КРС малоинтенсивных "лишних" линий, не соответствующих фундаментальным колебаниям кристаллической решётки. Результаты исследований сравнивались с результатами, полученными для номинально чистых кристаллов стехиометрического ($\text{LiNbO}_{3\text{стех.}}$) и конгруэнтного составов ($\text{LiNbO}_{3\text{конгр.}}$), широко применяемых в промышленности для изготовления функциональных оптических элементов различного назначения. Ранее в литературе в основном уделялось внимание исследованиям, посвящённым влиянию на свойства кристалла LiNbO_3 фоторефрактивных металлов Fe и Rh (обзоры даны в работах [7, 8, 49]). Влияние фоторефрактивного металла Cu на физические характеристики кристалла LiNbO_3 к настоящему времени практически не изучено, имеются лишь единичные публикации [13, 14]. Обсуждаемые в данной работе кристаллы с низкими (до первого концентрационного порога) концентрациями легирующих металлов перспективны в качестве материалов для нелинейно-оптического преобразования и модуляции лазерного излучения [2, 6, 7, 10, 12, 16, 17]. В связи с этим актуальным является анализ исследований тонких особенностей структуры и состояния дефектности кристаллов с допороговой концентрацией легирующих металлов, как наиболее структурно и оптически совершенных материалов для преобразования излучения. Существенно также отметить и то, что при допороговых концентрациях легирующих металлов технологические режимы выращивания монокристаллов высокой композиционной однородности близки к режимам, уже разработанным для номинально чистых кристаллов. То есть монокристаллы можно выращивать по технологиям, разработанным для номинально чистых кристаллов, что важно с экономической точки зрения. Таким образом, легирование конгруэнтного монокристалла LiNbO_3 допороговыми концентрациями металлов имеет преимущества для получения монокристаллов высокого оптического качества, высокой композиционной однородности. При этом легирование "нефоторефрактивными" металлами Zn, Gd приводит к существенному снижению коэрцитивного поля (до $1,5 \text{ кВ мм}^{-1}$) и эффекта фоторефракции [6–8, 26, 27, 50], что важно для создания нелинейно-оптических материалов для преобразования и модуляции лазерного излучения на периодически поляризованных доменных структурах.

2. Особенности технологий получения монокристаллов и экспериментальные установки для исследований состояния их дефектности

Выращивание монокристаллов LiNbO_3 разного состава, обсуждаемых в данной работе, производилось в направлении (001) методом Чохральского на ростовой установке промышленного типа Кристалл-2, снабжённой системой автоматического весового контроля диаметра кристалла, что позволяет поддерживать постоянные условия в процессе кристаллизации различных образцов и выращивать их с достаточно воспроизводимыми характеристиками, по единой технологии со скоростью перемещения по вертикали $1,1 \text{ мм ч}^{-1}$ и скоростью вращения 14 об мин^{-1} . Выбор столь низкой скорости роста был обусловлен малой величиной осевого температурного градиента $\approx 1 \text{ град мм}^{-1}$. Постоянная величина осевого градиента температуры достигалась специальной конструкцией теплового узла [27]. Постоянство температурного градиента позволило снизить вероятность появления случайных температурных флуктуаций на межфазной границе кристалл–расплав. С целью получения расплава высокой однородности, удаления газовых включений и разрушения ассоциативных связей в расплаве перед его затравливанием расплав подвергали перегреву ($\approx 380 \text{ К}$). Затравливание (т.е. осуществление контакта затравки и поверхности расплава) проводили через 5–7 ч после образования расплава. Концентрацию легирующих элементов в кристалле определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии (ICPS-9000 фирмы Shimadzu). Для выращивания монокристаллов применялась разработанная нами гранулированная шихта конгруэнтного состава (48,6 мол. % Li_2O), полученная методом синтеза–грануляции [51].

Осуществлялось прямое твердофазное легирование кристаллов. Суть метода прямого твердофазного легирования заключается в твердофазном синтезе смеси пентаоксида ниобия, карбоната лития и оксида легирующего элемента с последующим получением гранулированной шихты в процессе прокаливании смеси в температурной области предплавления ($1240\text{--}1250^\circ\text{C}$). Выращивание номинально чистого кристалла LiNbO_3 стехиометрического состава осуществлялось из расплава с 58,6 мол. % Li_2O . Подробно получение монокристаллов описано в работах [6, 27, 52, 53]. Концентрация следовых количеств посторонних примесей металлов в шихте и в исследованных монокристаллах дана в табл. 1.

Из таблицы 1 видно, что кристаллы отличаются высокой однородностью вдоль оси роста по составу при-

месей и основных компонентов. Температуры Кюри конуса и торца каждой монокристаллической були определённого состава также совпадают в пределах ошибок эксперимента, что подтверждает высокую однородность состава выращенных кристаллов.

Все выращенные монокристаллы LiNbO_3 были подвергнуты термической и электротермической обработке [27]. Послеростовой отжиг кристалла заключался в продолжительной выдержке кристаллической були в течение $\approx 2 \text{ ч}$ над расплавом и последующем охлаждении теплового узла со скоростью 50 град ч^{-1} . Окончательный съём кристалла проводили только после полного охлаждения кристаллизационного узла до комнатной температуры приблизительно через 12 часов после отключения установки. Монодоменизация кристаллов проводилась на установке "Лантан" методом высокотемпературного электродиффузионного отжига при охлаждении образцов со скоростью 20 град ч^{-1} в температурном интервале от $\sim 1515\text{--}1165 \text{ К}$ в условиях приложения электрического напряжения. Контроль степени монодомениности осуществлялся методом анализа частотной зависимости электрического импеданса и путём определения величины статического пьезомодуля ($d_{333 \text{ ст.}}$) кристаллической були.

Образцы для исследований методами спектроскопии КРС, ФИРС и лазерной коноскопии вырезались из монодоменизированных кристаллов LiNbO_3 либо в форме пластин толщиной 1 и 3 мм, либо в форме прямоугольных параллелепипедов (размеры $\sim 6 \times 5 \times 4 \text{ мм}^3$), рёбра которых совпадали по направлению с кристаллофизическими осями X , Y , Z (Z — полярная ось кристалла). Грани параллелепипедов тщательно полировались.

Спектры КРС возбуждались линией 514,5 нм аргонового лазера Spectra Physics (модель 2018-*RM*) и регистрировались спектрографом T64000 производства фирмы Horiba Jobin Yvon с использованием конфокального микроскопа в геометрии рассеяния "назад" и в 90-градусных геометриях рассеяния с использованием спектрометра Ramanog-U1000. Обработка спектров производилась с использованием пакета программ Horiba LabSpec 5.0 и Origin 8.1. Точность определения частот линий составляла $\pm 1 \text{ см}^{-1}$.

Схемы установок для лазерной коноскопии и ФИРС изображены на рис. 2 и 3. Коноскопический эксперимент выполнялся на установке, состоящей из поляризатора, рассеивателя, исследуемого монокристалла и анализатора (см. рис. 2). В экспериментах ось лазерного пучка совпадала с оптической осью монокристалла и была перпендикулярна его входной грани. Оси пропускания поляризатора и анализатора перпендикулярны друг к другу, при этом ось пропускания поляризатора составляла угол 45° с вертикалью. В экспериментах использовалось

Таблица 1. Примесный состав (C , мас. %) гранулированной шихты ниобата лития, а также конусной и торцевой частей исследованных монокристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Me}$ ($Me = \text{Zn, Cu, Gd}$) [27, 51]

Примесные элементы		Mn	Ni	Al	Fe	Cr, Cu, V	Pb, Sn	Bi	Mg	Si, Ti, Mo, Ca, Co	Sb	Zr
$C \times 10^{-3}$, мас. %	Шихта	<0,2	<0,3	<0,3	<0,3	0,3	<0,5	0,5	0,5	1	2,1	<10
	Конус кристалла	<0,2	<0,3	<0,3	0,32	0,3	<0,5	0,5	0,53	1	1,7	10
	Торец кристалла	<0,2	<0,3	1	0,38	0,3	<0,5	0,5	0,58	1	2	10

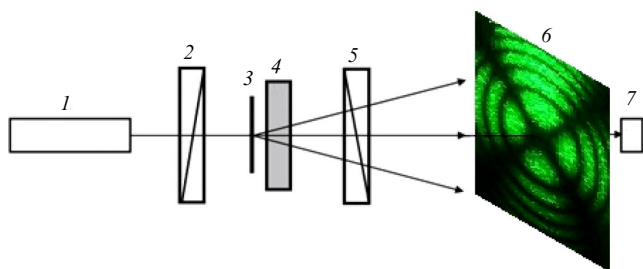


Рис. 2. Схема экспериментальной установки по лазерной коноскопии: 1 — лазер на иттрий-алюминиевом гранате YAG:Nd MLL-100; 2 — поляризатор; 3 — рассеиватель; 4 — образец; 5 — анализатор; 6 — полупрозрачный экран; 7 — цифровая фотокамера [47].

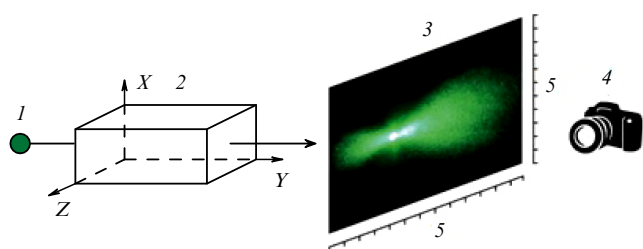


Рис. 3. Схема экспериментальной установки для исследований фотоиндуцированного рассеяния света: 1 — лазер YAG:Nd MLL-100; 2 — кристалл; 3 — полупрозрачный экран; 4 — видеокамера; 5 — измерительная линейка [47].

излучение лазера MLL-100 ($\lambda = 532$ нм) мощностью 1 мВт, с тем чтобы исключить влияние фоторефрактивного эффекта на коноскопические картины.

Для исследований композиционной однородности и микровключений микроколичеств примесных фаз других ниобатов лития (помимо метаниобата лития LiNbO_3) в монокристаллах LiNbO_3 методами спектроскопии КРС, ФИРС и лазерной коноскопии исследуемый образец в виде монокристаллической пластины устанавливался на подвижном двухкоординатном столике. Подвижный двухкоординатный столик позволяет путём сканирования плоскости его входной грани лазерным лучом получить серию спектров КРС, коноскопических картин, картин ФИРС, соответствующих различным точкам поперечного сечения исследуемого образца.

Однородность состава по основным компонентам контролировалась также по значению температуры Кюри (T_C), измеренной методом дифференциально-термического анализа (ДТА) для пластин, срезанных с верхней и нижней части монокристаллических буль.

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

Монокристалл LiNbO_3 обладает структурой псевдоильменита, состоящей из шести планарных рядов атомов кислорода в искажённой гексагональной структуре с плотнейшей упаковкой [23] (рис. 4). Цепи слегка искажённых кислородных октаэдров O_6 , соединённых гранями и рёбрами, вытянуты вдоль полярной оси Z кристалла. В полярной сегнетоэлектрической фазе ионы Li и Nb смещены вдоль оси Z относительно кислородной плоскости. В структуре кристалла LiNbO_3 1/3 кислородных октаэдров O_6 заполнены ионами Li^+ , 1/3 — ионами

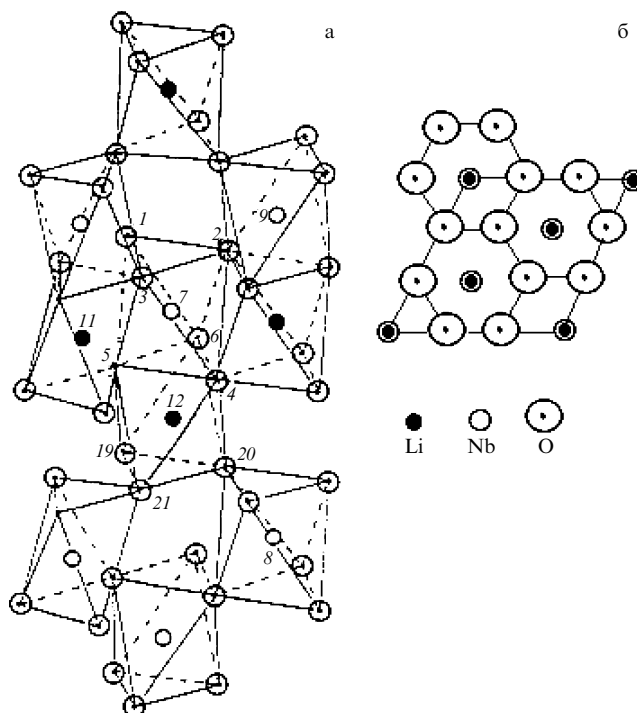


Рис. 4. (а) Фрагмент структуры кристалла LiNbO_3 . Колонки кислородных октаэдров, соединённых рёбрами и гранями, вытянуты вдоль полярной оси. (б) Проекция кристаллической структуры на плоскость $[0001]$ [23].

Nb^{5+} , а 1/3 октаэдров O_6 остаются незанятыми (вакантными) [20, 21, 23]. Таким образом, структура сегнетоэлектрического кристалла LiNbO_3 вдоль направления полярной оси Z может быть представлена в виде цепочки $\text{Li-Nb-вакансия} \dots \text{Li-Nb-вакансия}$. Распределение катионов по октаэдрам вдоль полярной оси существенно зависит от состава и технологии получения кристалла, определяет сегнетоэлектрические свойства кристалла и состояние дефектности катионной подрешётки вдоль полярной оси [7, 8, 20, 21, 24, 29, 54]. Распределение основных и примесных катионов по октаэдрам и структурный беспорядок в кристалле, обусловленный наличием точечных дефектов, в структуре кристаллов LiNbO_3 , любого состава, как номинально чистых (с разным отношением $R = [\text{Li}]/[\text{Nb}]$), так и легированных, можно моделировать с помощью вакансионных сплит-моделей, используя данные полнопрофильного (метод Ритвельда) рентгеноструктурного анализа [33–35]. Литиевый октаэдр O_6 в структуре кристалла LiNbO_3 имеет больший размер, чем ниобиевый и вакантный октаэдр. Этот факт качественно объясняет преимущественное вхождение легирующих металлов в литиевый октаэдр при малых их концентрациях. Состав конгруэнтного плавления кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{конгр}}$ соответствует отношению $R = [\text{Li}]/[\text{Nb}] \approx 0,946$ [6, 7]. Таким образом, кристалл конгруэнтного состава характеризуется дефицитом по литию $\approx 5,0$ мол. % Li_2O , т.е. изначально содержит значительное количество точечных дефектов Nb_{Li} .

Состояние дефектности кристалла LiNbO_3 любого состава зависит от условий его выращивания и термической предыстории. Охлаждение выращенного монокристалла LiNbO_3 до комнатной температуры, как правило, осуществляется со скоростью ≈ 50 град $^{\circ}\text{C}^{-1}$. То есть охлаждение

происходит в существенно неравновесных условиях, что в сочетании с сильным сужением с понижением температуры области гомогенности фазы LiNbO_3 на фазовой диаграмме $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ [22] (см. рис. 1) стимулирует появление в кристалле множества структурных дефектов различного типа, как точечных, так и протяжённых [6, 7, 20, 27, 28]. К числу важнейших дефектов, оказывающих влияние на физические характеристики кристалла LiNbO_3 , относятся также дефекты в виде гидроксильных групп OH [5, 6, 8]. Кроме того, выращенный монокристалл LiNbO_3 характеризуется развитой полидоменной структурой и высокой концентрацией ($10^{-3}-10^{-4}$ мас. %) неконтролируемых следовых количеств многочисленных примесей металлов (см. табл. 1). Поскольку сегнетоэлектрический кристалл LiNbO_3 любого состава обладает эффектом фоторефракции, то при воздействии на кристалл лазерным излучением в нём появляется также множество неравновесных фотоиндуцированных дефектов, исчезающих с повышением температуры до ≈ 320 К [7, 8, 47, 49, 50, 52].

4. Оценка оптической однородности и фоторефрактивных свойств монокристаллов LiNbO_3

Оптическая однородность и фоторефрактивные свойства кристаллов были оценены методами лазерной коноскопии и фотоиндуцированного рассеяния света [47]. При прохождении лазерного излучения через фоторефрактивный кристалл LiNbO_3 для кристаллов некоторых составов наблюдается сильная деструкция лазерного луча и фотоиндуцированное рассеяние света (рис. 5, 6). Индикатриса ФИРС имеет вид эллипса или восьмёрки и три слоя с явно выраженной зернистой структурой (спекл-структура), а её раскрытие происходит преимущественно в направлении полярной оси Z (см. рис. 5). При этом формируется сложная картина минимумов и максимумов интенсивности (спекл-картина), вид которой определяется строением кристалла, особенностями его дефектной структуры и величиной эффекта фоторефракции [47].

Временные зависимости картин ФИРС, полученные при интенсивности возбуждающего лазерного излучения $6,3 \text{ Вт см}^{-2}$, представлены на рис. 6. Для кристаллов LiNbO_3 конгр., $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ (0,002, 0,44 мас. %), $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (1,98, 2,05 мас. %) картины ФИРС практически не изменяются во времени, фоторефрактивный отклик отсутствует, наблюдается только круговое рассеяние на статических структурных дефектах. Картина рассеяния сохраняет

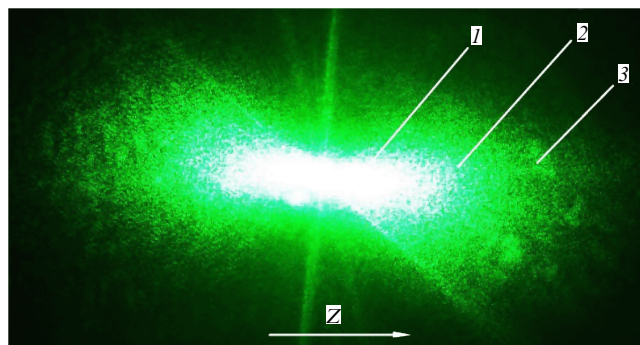


Рис. 5. Деструкция лазерного луча и трёхслойная спекл-структура ФИРС в монокристалле LiNbO_3 стех. [47]: 1 — центральный слой (лазерный луч); 2 — второй слой; 3 — третий слой.

форму, близкую к кругу, на протяжении всего эксперимента (см. рис. 6 (2–6)). Картины ФИРС кристаллов LiNbO_3 стех.,

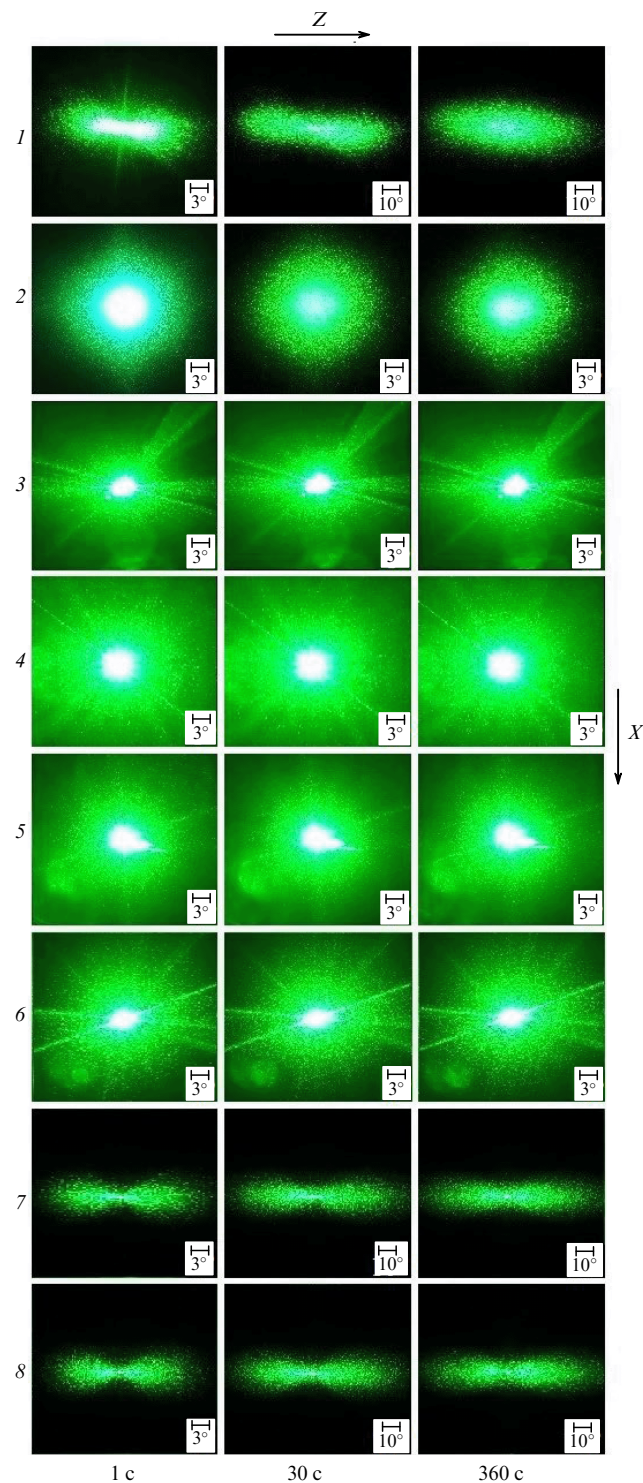


Рис. 6. Картины ФИРС кристаллов LiNbO_3 разного состава: 1 — LiNbO_3 стех.; 2 — LiNbO_3 конгр.; 3 — $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ (0,002 мас. %); 4 — $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ (0,44 мас. %); 5 — $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (1,98 мас. %); 6 — $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (2,05 мас. %); 7 — $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}$ (0,34); Gd (0,06 мас. %); 8 — $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}$ (0,37); Gd (0,07 мас. %). $p = 6,3 \text{ Вт см}^{-2}$. Картины ФИРС кристаллов LiNbO_3 стех., LiNbO_3 конгр., $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ (0,002 мас. %), $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (1,98 мас. %) впервые подробно описаны в работе [47]. Картины ФИРС кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ (0,44 мас. %), $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (2,05 мас. %), $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}$ (0,34); Gd (0,06 мас. %), $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}$ (0,37); Gd (0,07 мас. %) ранее не исследовались и представлены в данном обзоре впервые.

$\text{LiNbO}_3\text{:Cu}(0,34)\text{:Gd}$ (0,06 мас. %), $\text{LiNbO}_3\text{:Cu}(0,37)\text{:Gd}$ (0,07 мас. %) (см. рис. 6 (1, 7, 8)), существенно изменяются с течением времени: трансформируются сначала в овальную ("кометообразную") форму, а затем приобретают вид асимметричной "восьмёрки", ориентированной вдоль полярной оси кристалла. Раскрытие индикатрисы ФИРС происходит очень быстро, практически в течение первой секунды облучения кристалла лазерным излучением (см. рис. 6 (1, 7, 8)). Раскрытие индикатрисы ФИРС свидетельствует о наличии фоторефрактивного эффекта в монокристаллах ниобата лития стехиометрического состава, $\text{LiNbO}_3\text{:Cu}(0,34)\text{:Gd}$ (0,06 мас. %), $\text{LiNbO}_3\text{:Cu}(0,37)\text{:Gd}$ (0,07 мас. %).

Коноскопические картины исследованных кристаллов представлены на рис. 7. Как известно [7, 47], стехиометрический кристалл $\text{LiNbO}_3\text{стех.}$, выращенный из расплава с существенным избытком лития (58,6 мол. % Li_2O) отличается значительной неоднородностью показателя преломления вдоль оси роста. По этой причине коноскопические картины кристалла $\text{LiNbO}_3\text{стех.}$ сильно размыты (см. рис. 7 (1)). Для других исследованных кристаллов, как в коноскопических картинах, так и в картинах ФИРС обнаружены заметные различия, зависящие от состава кристалла. Из рисунка 7 (2, 3) видно, что кристаллы $\text{LiNbO}_3\text{конгр.}$ и $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}(0,002 \text{ мас. \%})$ отличаются высокой оптической однородностью: для них при сканировании по плоскости входной грани наблюдаются практически одинаковые коноскопические картины, соответствующие высокосовершенному оптически одноосному кристаллу. В то же время для сильнолегированных кристаллов одинарного и двойного легирования $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ (0,44 мас. %), $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ (1,98, 2,05 мас. %), $\text{LiNbO}_3\text{:Cu}(0,34)\text{:Gd}$ (0,06 мас. %), $\text{LiNbO}_3\text{:Cu}(0,37)\text{:Gd}$ (0,07 мас. %) при сканировании по плоскости входной грани получены два вида коноскопических картин (см. рис. 6 (4–8)), отвечающие как оптически однородному кристаллу, так и кристаллу с признаками аномальной оптической двуосности: "мальтийский крест" деформирован, нарушена круговая симметрия коноскопической картины, а изохромы приобретают вид эллипсов. Появление на коноскопических картинах сильнолегированных кристаллов слабой аномальной оптической двуосности может быть обусловлено локальными искажениями структуры кристалла, природа которых в настоящее время мало исследована и требует тщательного изучения. Локальные искажения структуры кристалла, возникающие при высоких градиентах концентраций легирующей добавки, могут приводить к появлению в кристалле полос роста [6, 27, 28]. Появление полос роста сопровождается появлением микродефектов в виде дислокаций, микродоменов, доменных границ и блочной структуры, особенно в области повышенных градиентов концентраций легирующей добавки на границах полос роста. Скопления микродефектов неизбежно будут приводить к локальному изменению упругих характеристик кристалла и появлению механических напряжений, локально искажающих оптическую индикатрису одноосного кристалла и влияющих на нелинейно-оптические характеристики кристалла [6, 25–32, 43, 47, 49]. Одной из причин появления оптической неоднородности кристаллов может быть также наличие в структуре как номинально чистых, так и легированных кристаллов, микроструктур (кластеров) различного вида, строение которых отличается от строения кристаллической матрицы. Подобные микроструктуры можно обнаружить по спектрам КРС [6, 7, 25, 26, 52, 54].

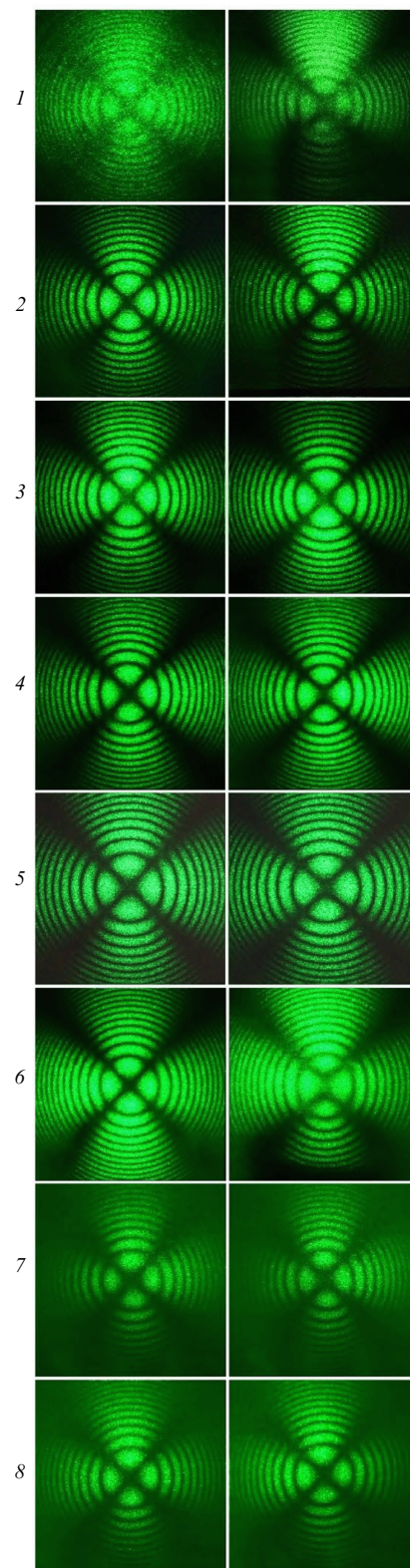


Рис. 7. Коноскопические картины кристаллов LiNbO_3 разного состава [47]: 1 — $\text{LiNbO}_3\text{стех.}$; 2 — $\text{LiNbO}_3\text{конгр.}$; 3 — $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ (0,002 мас. %); 4 — $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ (0,44 мас. %); 5 — $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ (1,98 мас. %); 6 — $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ (2,05 мас. %); 7 — $\text{LiNbO}_3\text{:Cu}(0,34)\text{:Gd}$ (0,06 мас. %); 8 — $\text{LiNbO}_3\text{:Cu}(0,37)\text{:Gd}$ (0,07 мас. %). $P = 1 \text{ мВт}$. Картины ФИРС кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{стех.}$, $\text{LiNbO}_3\text{конгр.}$, $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ (0,002 мас. %), $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ (1,98 мас. %) впервые подробно описаны в работе [47]. Коноскопические картины кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ (0,44 мас. %), $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ (2,05 мас. %), $\text{LiNbO}_3\text{:Cu}(0,34)\text{:Gd}$ (0,06 мас. %), $\text{LiNbO}_3\text{:Cu}(0,37)\text{:Gd}$ (0,07 мас. %) ранее не исследовались и представлены в данном обзоре впервые.

5. Спектры комбинационного рассеяния света нестехиометрических кристаллов LiNbO_3

Спектры КРС кристаллов LiNbO_3 разного состава и технологий получения подробно исследовались в диапазоне частот $10-1000 \text{ см}^{-1}$ на протяжении многих лет [6, 7, 25, 26, 52, 54, 56–70]. Обзоры ранних исследований спектров КРС, зарегистрированных в диапазоне частот $10-1000 \text{ см}^{-1}$, даны в работах [7, 26, 54, 56, 66–69]. Ромбоэдрическая элементарная ячейка сегнетоэлектрической фазы кристалла LiNbO_3 характеризуется пространственной группой симметрии C_{3V}^6 ($R3c$) и содержит две формульные единицы [21, 23]. В элементарной ячейке имеется 10 атомов, т.е. 30 степеней свободы. Фононная дисперсионная кривая имеет, таким образом, 30 колебательных ветвей, из которых 27 — оптические ветви и 3 ветви — акустические [7]. Тензоры КРС для неприводимых представлений группы симметрии C_{3V}^6 имеют вид [7]

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

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

Согласно неприводимому представлению пространственной группы C_{3V}^6 , распределение по симметрии колебаний в центре зоны Бриллюэна имеет вид [7]

$$5A_1(Z) + 5A_2 + 10E(X, Y).$$

Из них $1A_1(Z) + 1E(X, Y)$ фундаментальных колебаний являются акустическими, а остальные $4A_1(Z) + 5A_2 + 9E(X, Y)$ — оптическими [7]. $4A_1(Z) + 9E(X, Y)$ оптических фундаментальных колебаний являются дипольными колебаниями, активными как в спектрах КРС, 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 КРС и ИК-поглощения. Отсутствие центра инверсии в пространственной группе симметрии элементарной ячейки кристалла LiNbO_3 приводит к появлению дипольного момента, а макроскопическое электрическое поле расщепляет каждое дипольно-активное колебание на продольное (LO) и поперечное (TO) колебания [55]. Таким образом, в поляризованном излучении в спектрах КРС монокристалла LiNbO_3 , при условии распространения фононов вдоль главных кристаллографических осей X, Y, Z и с учётом LO–ТО расщепления, должны проявляться 26 фундаментальных колебаний в соответствующих геометриях рассеяния. В спектре КРС поликристалла LO–ТО расщепление колебаний отсутствует и должно проявляться только 13 фундаментальных колебаний. Из вида тензоров КРС следует, что в спектре КРС в поляризации (ZZ) проявляются только невырожденные колебания $A_1(\text{TO})$ -типа симметрии. В поляризациях (XY), (XZ), (YX), (YZ), (ZX), (ZY) в спектре должны быть только дважды вырожденные колебания $E(\text{TO})$ -типа симметрии. В поляризации (XX) в спектре должны присутствовать одновременно колебания $A_1(\text{TO}) + E(\text{LO})$ типа симметрии. В поляризации (YY) в спектре должны присутствовать одновременно колебания $A_1(\text{TO}) + E(\text{TO})$ типов симметрии. Важно заметить, что не существует поляризацион-

ных геометрий рассеяния, в которых в спектре КРС кристалла LiNbO_3 проявлялись бы только колебания $A_1(\text{LO})$ типа симметрии или только колебания $E(\text{LO})$ типа симметрии.

Необходимо отметить, что проявление чисто ТО и чисто LO фундаментальных колебаний в спектрах КРС в поляризованном излучении возможно только для идеальных монокристаллов LiNbO_3 , где эффект фоторефракции равен нулю, и только тогда, когда волновой вектор колебания $\mathbf{k}$ строго параллелен ($\theta = 0^\circ$) или строго перпендикулярен ($\theta = 90^\circ$) полярной оси Z кристалла [7, 65]. В данном случае в кристалле отсутствуют эффекты взаимодействия дальнедействующих электростатических сил, вызывающих LO–ТО расщепление полярных колебаний и короткодействующих упругих сил, обусловленных анизотропией кристалла [55]. При произвольной ориентации волнового вектора колебания $\mathbf{k}$ ($0 < \theta < 1$) относительно полярной оси все полярные колебания в кристалле LiNbO_3 оказываются связанными между собой дальнедействующими электростатическими силами и носят смешанный характер [55]. Частоты смешанных фундаментальных колебаний зависят от угла θ и имеют промежуточное значение между частотами чисто LO и чисто ТО колебаний. Зависимости частоты смешанных колебаний от угла θ между волновым вектором $\mathbf{k}$ и осью Z ($0 < \theta < 90^\circ$) изучалась в работах [7, 65–69]. В этих работах было показано, что в спектрах КРС кристалла LiNbO_3 при $0 < \theta < 90^\circ$ возможно проявление следующих типов смешанных колебаний: продольно-поперечные смешанные колебания с поляризацией параллельно оси Z ($A_1(\text{TO}) + A_1(\text{LO})$) и с поляризацией перпендикулярно оси Z ($E(\text{TO}) + E(\text{LO})$); квазипоперечные колебания ($E(\text{TO}) + A_1(\text{TO})$), поляризация которых перпендикулярна волновому вектору $\mathbf{k}$; квазипродольные ($E(\text{LO}) + A_1(\text{LO})$), поляризация которых параллельна волновому вектору $\mathbf{k}$. Изменение частоты смешанных колебаний кристалла LiNbO_3 для некоторых колебательных ветвей при увеличении угла θ показано стрелками в табл. 2.

Таблица 2. Типы оптических ветвей смешанных колебаний в кристалле LiNbO_3 . (При создании таблицы использованы данные работ [7, 64, 65, 69])

Номера ветвей	E -колебания ν_{TO} ν_{LO}	A_1 -колебания ν_{TO} ν_{LO}	Тип смешанного колебания
1	155 → 198		LO–ТО
2	236 → 243		LO–ТО
3	265 →	255	Квазипоперечные $E(\text{TO}) + A_1(\text{TO})$
4		276 ← 275	LO–ТО
5	325 → 295		LO–ТО
6		334 ← 333	LO–ТО
7	371 → 371		LO–ТО
8	431 → 428		LO–ТО
9	454	← 436	Квазипродольные $E(\text{LO}) + A_1(\text{LO})$
10	582 →	633	Квазипоперечные $E(\text{TO}) + A_1(\text{TO})$
11	880	← 876	Квазипродольные $E(\text{LO}) + A_1(\text{LO})$

Таблица 3. Частоты линий (ν , см^{-1}) спектра КРС монокристалла LiNbO_3 конгр., соответствующих фундаментальным колебаниям кристаллической решётки [7]. Экспериментально наблюдаемые (эсп.) частоты "лишних" линий в области фундаментальных колебаний кристаллической решётки ($100\text{--}900\text{ см}^{-1}$) [7, 25, 26, 33, 54, 56, 62–69, 71–73], в области обертонов фундаментальных колебаний ($1000\text{--}2500\text{ см}^{-1}$) [57–60] и частоты фундаментальных колебаний, рассчитанные из первых принципов (*ab initio*) [74] в приближении LCAO [64] и приближении валентно-силового поля [75]. Экспериментально наблюдаемые в геометриях рассеяния $X(YY)X$, $Y(XX)Y$, $Z(XX)Z$, $Z(YY)Z$ частоты линий, соответствующие фундаментальным колебаниям $A_1(\text{TO})$ и $A_1(\text{LO})$ типа симметрии, проявляющиеся в поляризационных геометриях $Z(XX)Z$ и $Z(YY)Z$, помечены звёздочкой

Тип симметрии колебания	Геометрия рассеяния	ν , см^{-1}
$A_1(\text{TO})$, эсп. Расчёт [74] "Лишние линии", эсп.	$X(ZZ)Y$ $Y(ZZ)Y$ $X(ZZ)Y$ $Y(ZZ)Y$	254 274 333 630 254 274 333 630 239 320 381 607 104 120 690 825 104 120 690 825
$A_1(\text{LO})$, эсп. Расчёт [74]		275 334 433 876 309 381 548 831
$E(\text{TO})$ Расчёт [74] Расчёт [64]	$X(YZ)X$ $X(ZY)X$ $Y(XZ)Y$ $Y(ZX)Y$ $Z(XY)Z$ $Z(YX)Z$	152 183 237 262 322 368 431 580 610 737 152 183 237 262 322 368 431 580 610 737 152 183 237 262 322 368 431 580 610 737 152 183 237 262 322 368 431 580 610 737 152 183 237 262 322 368 431 580 610 737 152 183 237 262 322 368 431 580 610 737 157 214 269 349 419 423 446 605 690 159 240 256 266 280 320 342 352 369 445 588 635 666
$E(\text{LO})$, эсп. Расчёт [75]		204 217 316 372 422 445 570 678 856
$A_1(\text{TO})+E(\text{TO})$ $A_1(\text{TO})+E(\text{LO})$	$X(YY)X$ $Y(XX)Y$	151 183 236 254* 263 275* 322 332* 369 432 578 631* 738 151 183 194 238 254* 275* 295 366 425 456 625 631 880
$A_1(\text{LO})+E(\text{TO})$ $A_1(\text{LO})+E(\text{LO})$	$Z(XX)Z$ $Z(YY)Z$	152 184 236 263 275* 322 369 419 434* 578 737 875* 152 184 236 263 274* 322 369 419 434* 578 737 875*
Расчёт [76]	A_1 E	239 271 329 633 163 200 249 267 324 372 424 572 620
Расчёт [64]	$A_1(\text{TO})$ $E(\text{TO})$	256 280 342 635 159 240 266 320 352 369 445 588 666
А. "Лишние" линии		104, 120, 305, 412, 477, 540, 605, 675, 668, 690, 738, 748, 773, 825, 840
В. "Лишние" линии		1188, 1268, 1326, 1467, 1475, 1482, 1630, 1730, 1761, 1793, 1924, 1932, 2025, 2177, 2331
<i>Примечание.</i> А. "Лишние" линии спектра КРС кристаллов LiNbO_3 разного состава, наблюдаемые в работах [7, 25, 26, 33, 54, 56, 62–69, 71–73] в различных геометриях рассеяния в области частот фундаментальных колебаний кристаллической решётки ($100\text{--}900\text{ см}^{-1}$). В. "Лишние" линии спектра КРС кристаллов LiNbO_3 разного состава, наблюдаемые в работах [57–60] в различных геометриях рассеяния в области обертонов фундаментальных колебаний кристаллической решётки ($1000\text{--}2500\text{ см}^{-1}$).		

Таким образом, при интерпретации спектров КРС кристалла LiNbO_3 , зарегистрированных в разных поляризационных геометриях рассеяния, необходимо иметь в виду, что в силу зависимости волнового вектора колебания $\mathbf{k}$ от ориентации его относительно главных кристаллографических осей X , Y , Z некоторые малоинтенсивные линии в диапазоне частот $150\text{--}900\text{ см}^{-1}$, соответствующие смешанным фундаментальным колебаниям кристаллической решётки, вследствие ошибок поляризационных измерений могут быть ошибочно отнесены к "лишним" линиям, не соответствующим фундаментальным колебаниям решётки.

В таблице 3 приведены значения частот экспериментально наблюдаемых линий, соответствующих фундаментальным колебаниям кристаллической решётки, в спектрах КРС конгруэнтного кристалла LiNbO_3 конгр., зарегистрированных в разных поляризационных геометриях рассеяния, и дано их отнесение по типам симметрии колебаний. Там же приведены частоты "лишних" линий, экспериментально обнаруженных в работах [7, 25, 26, 33, 54, 56, 62–69, 71–74] в том же диапа-

зоне частот $100\text{--}900\text{ см}^{-1}$, в котором проявляются фундаментальные колебания кристаллической решётки. Как известно [7, 25, 26, 33, 54, 56, 62–69, 71–74], в спектре КРС кристаллов LiNbO_3 разного состава и технологий получения (кроме спектра стехиометрического кристалла LiNbO_3 стех.), помимо линий, соответствующих фундаментальным колебаниям решётки, присутствуют малоинтенсивные "лишние" линии с частотами 104, 120, 305, 412, 477, 540, 605, 675, 668, 690, 738, 743, 773, 825, 840 см^{-1} . Эти "лишние" линии, наблюдаемые не всеми исследователями и не на всех образцах, не укладываются в интерпретацию спектра в рамках фундаментальных колебаний кристаллической решётки. Значительная часть этих "лишних" линий не идентифицированы с конкретными процессами рассеяния. На рисунке 8 в качестве примера приведены спектры КРС номинально чистого кристалла LiNbO_3 конгр., "лишние" линии, наблюдаемые в спектрах КРС, помечены стрелками.

Динамика решётки кристалла LiNbO_3 анализировалась как первопринципными (*ab initio*) методами в при-

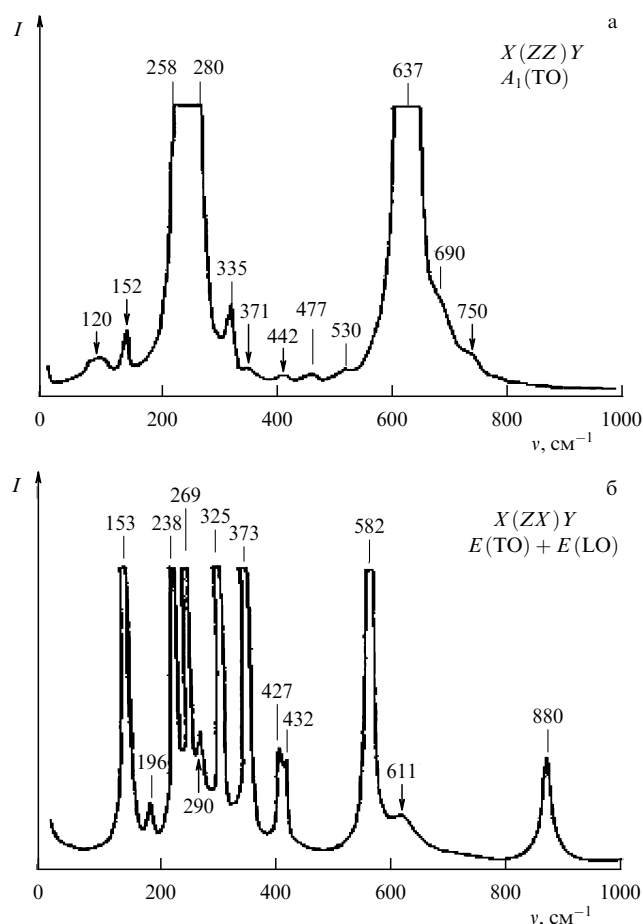


Рис. 8. Спектры КРС монокристалла LiNbO_3 контр. в геометриях рассеяния $X(ZZ)Y$ (проявляются фундаментальные колебания $A_1(\text{TO})$ типа симметрии) и $X(ZX)Y$ (проявляются фундаментальные колебания $E(\text{TO}) + E(\text{LO})$ типа симметрии). "Лишние" линии, наблюдаемые в этой геометрии рассеяния, отмечены стрелками. $T = 77 \text{ K}$ [7].

ближении WIEN97 FLAPW (Full potential Linear Augmented Plane Wave) и LDA (Local Density Approximation) [75], в приближении LCAO (Local Combination Atomic Orbitals) [64], так и в приближении валентно-силового поля [76]. Рассчитанные частоты чисто поперечных (TO) и чисто продольных (LO) колебаний в центре зоны Бриллюэна приведены в табл. 3.

В результате анализа выполненных разными авторами многочисленных исследований спектров КРС большого количества монокристаллов LiNbO_3 разного состава, как номинально чистых, так и легированных широким спектром металлов, полученных по различным технологиям [6, 7, 25, 26, 33–36, 52, 54, 56–69, 71–73], можно утверждать, что в спектре КРС кристаллов LiNbO_3 экспериментально наблюдаются 7 групп линий, имеющих различное происхождение.

Первую группу составляют наиболее интенсивные линии, соответствующие фундаментальным колебаниям кристаллической решётки, проявляющиеся в диапазоне частот $100\text{--}900 \text{ см}^{-1}$. Частоты фундаментальных колебаний $A_1(\text{TO})$, $A_1(\text{LO})$, $E(\text{TO})$, $E(\text{LO})$ типа симметрии, проявляющихся в спектре КРС кристалла LiNbO_3 стех., приведены в табл. 2 и 3. Вторую и третью группы линий составляют "лишние" линии, соответствующие фундаментальным колебаниям кристаллической решётки в диапазоне частот $100\text{--}900 \text{ см}^{-1}$, запре-

щённым в спектре в исследуемой геометрии рассеяния, но проявляющиеся в этой геометрии рассеяния вследствие эффекта фоторефракции или ошибок поляризационных измерений. Четвёртую группу линий составляют "лишние" линии, соответствующие смешанным фундаментальным колебаниям $E(\text{LO-TO})$, $E(\text{TO}) + A_1(\text{TO})$, $E(\text{LO}) + A_1(\text{TO})$, $E(\text{LO}) + A_1(\text{LO})$, имеющих частоты, отличные от частот колебаний $E(\text{TO})$, $E(\text{LO})$, $A_1(\text{TO})$, $A_1(\text{LO})$ типов симметрии, проявляющихся в спектре КРС в некоторых определённых поляризационных геометриях рассеяния, а также вследствие ошибок поляризационных измерений (см. табл. 2). Частоты смешанных колебаний существенно зависят от ориентации волнового вектора колебания относительно главных кристаллографических осей Y , Z (см. табл. 2). Пятую группу линий составляют "лишние" линии, проявляющиеся в различных геометриях рассеяния в том же диапазоне частот ($100\text{--}900 \text{ см}^{-1}$), что и линии, соответствующие фундаментальным колебаниям кристаллической решётки, обусловленные особенностями структуры кристалла LiNbO_3 , как нестехиометрической фазы переменного состава. Эти "лишние" линии имеют интенсивность, почти на два порядка меньшую, чем интенсивность линий, соответствующих фундаментальным колебаниям. Количество "лишних" линий данной группы в спектре КРС зависит от состава, технологии получения и термической предистории кристалла. Оно сравнимо с количеством линий, соответствующих фундаментальным колебаниям решётки. Природа таких линий в литературе интенсивно дискутируется [6, 7, 25, 26, 33–36, 52, 54–69, 71–73], и они наиболее трудно поддаются интерпретации. Шестую группу линий составляют линии, обусловленные наличием в структуре кристалла LiNbO_3 микрообластей (кластеров), структура которых отличается от структуры кристаллической матрицы. Седьмую группу линий составляют малоинтенсивные "лишние" линии, проявляющиеся в диапазоне частот $1000\text{--}3000 \text{ см}^{-1}$, соответствующие обертоновым процессам, обнаруженные сравнительно недавно (в последние 5 лет) в спектрах КРС нестехиометрических монокристаллов (как номинально чистых, так и легированных) [57–60, 77, 78]. В спектрах КРС высокоупорядоченных кристаллов LiNbO_3 стехиометрического состава не обнаружено линий в диапазоне $1000\text{--}3000 \text{ см}^{-1}$.

Природа появления в спектре КРС кристалла LiNbO_3 многих "лишних" линий (см. табл. 3) в настоящее время не установлена. Причины появления "лишних" линий в спектре КРС нестехиометрических кристаллов LiNbO_3 (как номинально чистых, так и легированных), на наш взгляд, заключаются в особенностях сложной дефектной структуры кристаллов LiNbO_3 , как фазы переменного состава с широкой областью гомогенности на фазовой диаграмме, сильно сужающейся с понижением температуры (см. рис. 1), в наличии эффекта фоторефракции, приводящего к деструкции и к деполаризации лазерного луча в кристалле (см. рис. 6), в сильном взаимодействии некоторых фундаментальных акустических и оптических колебаний друг с другом, в сильном взаимодействии акустических колебаний с наиболее низкочастотными оптическими колебаниями. Появление в спектре некоторых "лишних" линий может быть также связано с особенностями технологий получения шихты и кристаллов, влияющих на состояние дефектности и композиционную однородность монокристалла [6, 27]. Особенности со-

стояния дефектной структуры и наличие в структуре кристалла микроструктур в виде кластеров могут привести к тому, что оптически неактивные для пространственной группы симметрии C_{3V}^6 ($R3c$) фундаментальные колебания могут быть активными в колебательном спектре. Последнее может быть связано с тем, что собственные и примесные и фотоиндуцированные дефекты структуры могут привести к локальным нарушениям микросимметрии кристалла. Обращает на себя внимание и тот факт, что частоты некоторых экспериментально наблюдаемых "лишних" линий не зависят от состава кристалла, что может указывать на несоответствие таких "лишних" линий фундаментальным колебаниям кристаллической решётки. При этом большинство "лишних" линий проявляются в поляризационных геометриях рассеяния, в которых активны колебания A_1 типа симметрии, происходящие вдоль полярной оси кристалла [7]. Поскольку появление "лишних" линий в спектре КРС существенно зависит от состояния дефектности кристалла, то интенсивности "лишних" линий могут быть мощным инструментом оценки структурного совершенства и контроля технологий монокристаллов LiNbO_3 различного состава.

Однозначно теоретически и экспериментально показано, что "лишняя" линия с частотой 120 см^{-1} ($A_1(\text{TO})$) не соответствует ни фундаментальным колебаниям $A_1(Z)$ и $E(X, Y)$ типа симметрии, ни запрещённым правилами отбора псевдоскалярным колебаниям A_2 типа симметрии, а отвечает колебаниям квазичастиц — двухчастичным состояниям акустических колебаний с суммарным волновым вектором, равным нулю [7, 26, 54, 62, 63, 72]. В работах [54, 62, 63, 72] показано, что распределение спектральной интенсивности в низкочастотной области спектра КРС характерно для фононного ферми-резонанса. При этом проявление в спектре КРС двухчастичных акустических возбуждений с суммарным волновым вектором, равным нулю, объясняется эффективным ангармоническим взаимодействием акустических колебаний друг с другом, а также с самыми низкочастотными оптическими колебаниями ионов ниобия с частотой 254 см^{-1} (квазизмягкая мода) и лития с частотой 274 см^{-1} $A_1(\text{TO})$ типа симметрии (см. табл. 3). Природа линии с частотой $\approx 120\text{ см}^{-1}$ обсуждалась также в работе [61]. Интенсивность данной линии чувствительна к очень незначительным изменениям состава (в том числе к концентрации точечных дефектов Nb_{Li}) и тонких особенностей кристаллической структуры ниобата лития [7, 26, 54, 62]. Указанная особенность позволяет использовать интенсивность линии с частотой 120 см^{-1} в качестве достаточно точного экспериментального критерия для оценки стехиометрии (величины $R = [\text{Li}]/[\text{Nb}]$) монокристалла LiNbO_3 , поскольку в спектре КРС номинально чистого кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{стех.}}$ строго стехиометрического состава ($R = 1$) интенсивность линии с частотой 120 см^{-1} равна нулю [7, 54]. Из рисунка 9 отчётливо видно уменьшение интенсивности линии с частотой 120 см^{-1} с приближением состава номинально чистого кристалла LiNbO_3 к стехиометрическому составу. Таким образом, увеличение в кристалле величины R и, соответственно, концентрации точечных дефектов Nb_{Li} сопровождается уменьшением интенсивности "лишней" линии с частотой 120 см^{-1} .

Согласно данным рентгеноструктурного анализа и спектроскопии КРС, величина R может существенно изменяться и даже может быть равной единице не только в

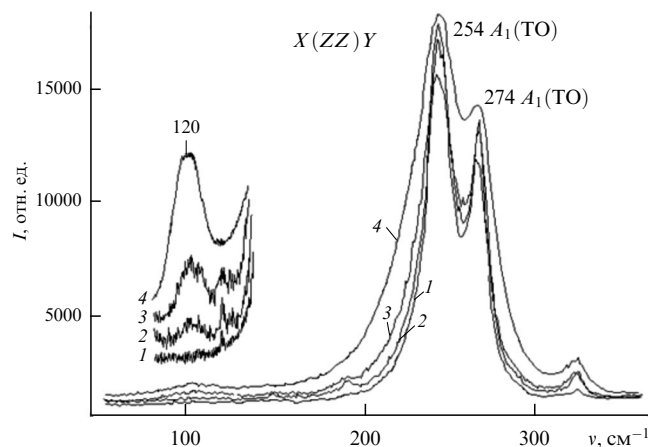


Рис. 9. Фрагмент спектра КРС монокристаллов ниобата лития разного состава в низкочастотной области: 1 — $\text{LiNbO}_{3\text{стех.}}$; 2 — $\text{LiNbO}_{3\text{стех.}}$ (6 мас. % K_2O); 3 — $\text{LiNbO}_{3\text{стех.}}$ (4,5 мас. % K_2O); 4 — $\text{LiNbO}_{3\text{конгр.}}$. Отчётливо видно уменьшение интенсивности линии с частотой 120 см^{-1} при приближении состава кристалла к стехиометрическому [52].

номинально чистом кристалле, но и также при легировании кристалла LiNbO_3 различными металлами. Это происходит за счёт замещения легирующим металлом точечных дефектов кристаллической решётки Nb_{Li} [26, 27, 33, 34, 79]. Основное отличие друг от друга дефектной структуры катионной подрешётки нестехиометрических кристаллов LiNbO_3 ($R < 1$), как номинально чистых, так и легированных, состоит в разной концентрации точечных дефектов Nb_{Li} и сопутствующих им точечных дефектов компенсации V_{Li} , V_{Nb} и др., а также в разном порядке расположения основных (Li и Nb), легирующих катионов и точечных дефектов различного типа вдоль полярной оси кристалла [6–8, 20, 24]. Точечный дефект Nb_{Li} имеет эффективный заряд $+4$ по отношению к решётке. Его компенсация осуществляется другими точечными дефектами, в частности, в чистом кристалле компенсация осуществляется вакансиями (V) в положении лития (дефект V_{Li}^-) [6–8]. В конгруэнтном кристалле $\text{LiNbO}_{3\text{конгр.}}$ ($R = 0,946$) концентрация дефектов Nb_{Li} составляет ~ 1 мол. % и ~ 4 мол. % точечных дефектов V_{Li} . В структуре идеального стехиометрического кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{стех.}}$ ($R = 1$) точечные дефекты Nb_{Li} отсутствуют [5, 7].

Линия с частотой 120 см^{-1} $A_1(\text{TO})$ типа симметрии является не единственной "лишней" линией в спектре КРС, уменьшение интенсивности которой происходит при уменьшении величины R . Замещение точечных дефектов Nb_{Li} легирующим металлом в структуре кристалла LiNbO_3 тоже приводит к уменьшению интенсивности другой "лишней" линии с частотой 737 см^{-1} . Из рисунка 10 и табл. 3 видно, что в спектре кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{конгр.}}$, $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ (0,002 мас. %), $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ (0,44 мас. %), $\text{LiNbO}_3\text{:Cu}(0,37)\text{:Gd}$ (0,07 мас. %), $\text{LiNbO}_3\text{:Cu}(0,34)\text{:Gd}$ (0,06 мас. %) в поляризационных геометриях рассеяния $Z(\text{YY})\bar{Z}$, $X(\text{YY})X$, $X(\text{YZ})X$, $X(\text{ZY})X$, $Y(\text{XZ})\bar{Y}$, $Y(\text{ZX})\bar{Y}$, $Z(\text{YX})\bar{Z}$, $Z(\text{XY})\bar{Z}$, $Z(\text{XX})\bar{Z}$ (см. табл. 3) присутствует малоинтенсивная "лишняя" линия с частотой 737 см^{-1} . В то же время малоинтенсивная линия с частотой 737 см^{-1} отсутствует в спектре кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{стех.}}$, $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ (1,98, 2,05 мас. %) (рис. 10, кривые 1, 5, 6).

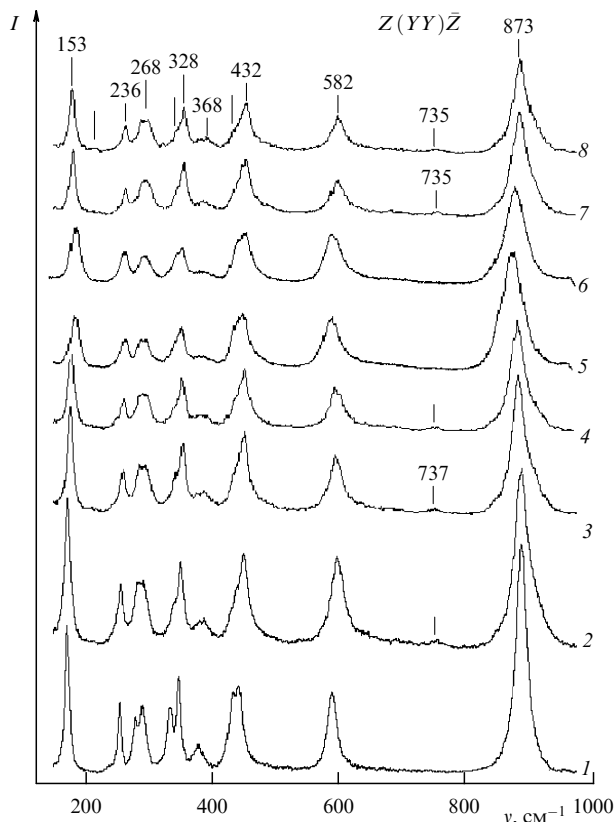


Рис. 10. Спектры КРС кристаллов ниобата лития разного состава: 1 — LiNbO_3 стех.; 2 — LiNbO_3 конгр.; 3 — LiNbO_3 :Gd (0,002 мас. %); 4 — LiNbO_3 :Gd (0,44 мас. %); 5 — LiNbO_3 :Zn (1,98 мас. %); 6 — LiNbO_3 :Zn (2,05 мас. %); 7 — LiNbO_3 :Cu(0,37):Gd (0,07 мас. %); 8 — LiNbO_3 :Cu(0,34):Gd (0,06 мас. %). Спектры публикуются впервые.

Поскольку в спектре КРС кристаллов LiNbO_3 разного состава в диапазоне частот $700\text{--}850\text{ см}^{-1}$, согласно многочисленным экспериментальным [6, 7, 25, 26, 33, 34, 56–60, 64–69, 71, 73, 74] и расчётным данным [64, 74–76], отсутствуют линии, соответствующие фундаментальным колебаниям кристаллической решётки, то малоинтенсивную линию с частотой 737 см^{-1} , проявляющуюся в поляризационных геометриях рассеяния, в которых активны колебания $E(\text{TO})$, $A_1(\text{TO}) + E(\text{TO})$, $A_1(\text{LO}) + E(\text{TO})$ типа симметрии (см. табл. 3), можно отнести к колебаниям $E(\text{TO})$ типа симметрии. С другой стороны, линия с частотой 737 см^{-1} не может соответствовать фундаментальному колебанию $E(\text{TO})$ типа симметрии кристаллической решётки LiNbO_3 , поскольку в литературе в спектре КРС конгруэнтного кристалла LiNbO_3 экспериментально обнаружены и надёжно интерпретированы все частоты, соответствующие фундаментальным колебаниям $E(\text{TO})$ типа симметрии (см. табл. 3) [7, 64, 71, 73–76]. Причём именно для частот, соответствующих фундаментальным колебаниям $E(\text{TO})$ типа симметрии, наблюдается наиболее хорошее совпадение экспериментально наблюдаемых частот и частот, рассчитанных из первых принципов (*ab initio*) (см. табл. 3). Необходимо отметить также, что, согласно данным работ [74, 80], линия с частотой 734 см^{-1} не испытывает дисперсионной зависимости частоты при изменении угла между волновым вектором колебания и полярной осью кристалла от 0 до 90° , но при этом происходит изменение поляризации колебания ($E(\text{TO}) \rightarrow E(\text{LO})$).

В качестве причин проявления "лишней" линии с частотой 737 см^{-1} в спектре КРС нестехиометрических (как номинально чистых, так и легированных) кристаллов LiNbO_3 можно рассмотреть следующее. Прежде всего, это могут быть ошибки поляризационных измерений и эффект фоторефракции [7, 69, 81]. Ошибки поляризационных измерений в данном случае исключаются сразу, поскольку в спектре КРС кристаллов LiNbO_3 разного состава, согласно многочисленным экспериментальным данным, нет других линий в диапазоне частот $700\text{--}800\text{ см}^{-1}$, кроме линии с частотой 737 см^{-1} . Эффект фоторефракции также исключается, поскольку линия с частотой 737 см^{-1} присутствует в спектрах разных кристаллов в геометриях рассеяния $Z(\text{YY})\bar{Z}$, $Z(\text{YX})\bar{Z}$, $Z(\text{XX})\bar{Z}$, $Y(\text{ZX})\bar{Y}$ как при возбуждении спектров лазерным излучением видимой области, так и при возбуждении спектров в ближней ИК-области ($\lambda_0 = 1064\text{ нм}$) [69]. Как хорошо известно [7, 8], при воздействии на фоторефрактивный кристалл инфракрасного лазерного излучения (включая ближнюю ИК-область) эффект фоторефракции в кристалле LiNbO_3 не возникает и в спектре КРС будут отсутствовать изменения, вызванные эффектом фоторефракции. В спектре КРС кристаллов LiNbO_3 эффект фоторефракции при возбуждении в видимой области максимально проявляется тогда, когда он индуцируется лазерным излучением, поляризованным вдоль полярной оси Z , но не вдоль оси Y , как происходит в поляризационной геометрии $Z(\text{YY})\bar{Z}$ (см. рис. 5, 6). То есть эффект фоторефракции максимально проявляется в поляризационных геометриях рассеяния (ZX) , (ZY) , (ZZ) [7, 47, 49]. В остальных поляризационных геометриях эффект фоторефракции проявляется значительно слабее [47, 49]. Деструкция лазерного луча в кристалле и раскрытие индикатрисы фотоиндуцированного рассеяния света происходит также преимущественно вдоль полярной оси Z (см. рис. 5, 6).

Существенной особенностью кристалла LiNbO_3 стех., кристаллов LiNbO_3 :Zn (1,98, 2,05 мас. %) является то, что, согласно данным рентгеноструктурного анализа [45, 46, 82], в их структуре отсутствуют точечные дефекты Nb_{Li} , являющиеся глубокими ловушками электронов, ответственными, согласно данным работы [8], за эффект фоторефракции. Таким образом, можно предположить, что легирование конгруэнтного кристалла LiNbO_3 ($R = 0,946$) металлами Zn^{2+} повышает стехиометрию кристалла за счёт уменьшения концентрации точечных дефектов Nb_{Li} . Однако из рис. 6 видно, что для кристалла LiNbO_3 стех., в котором отсутствуют точечные дефекты Nb_{Li} , наблюдается эффект фоторефракции и происходит раскрытие индикатрисы ФИРС. В то же время для кристалла LiNbO_3 конгр., в котором концентрация точечных дефектов Nb_{Li} максимальна в ряду исследованных кристаллов и составляет ≈ 1 мол. %, при заданной плотности мощности лазерного излучения в $6,3\text{ Вт см}^{-2}$ эффект фоторефракции минимален и не наблюдается раскрытие индикатрисы ФИРС (см. рис. 6). Таким образом, есть основания полагать, что отсутствие дефектов Nb_{Li} в структуре кристаллов LiNbO_3 и эффект фоторефракции не связаны между собой и появление в спектре КРС линии с частотой 737 см^{-1} не может быть обусловлено эффектом фоторефракции.

Состояние дефектной структуры кристалла LiNbO_3 , как фазы переменного состава, зависит от условий его выращивания и термической предыстории всего процес-



Рис. 11. Центры рассеяния ("блёстки"), возникающие в кристалле LiNbO_3 при прохождении через него лазерного излучения. Стрелками помечены вход в кристалл и выход лазерного луча из кристалла. Фотография публикуется впервые.

са получения кристалла [1, 5, 6, 20, 27, 28, 52]. Охлаждение выращенного монокристалла LiNbO_3 до комнатной температуры (для исследованных в данной работе кристаллов скорость охлаждения составляла ≈ 50 град $^{\circ}\text{C}^{-1}$) происходило в существенно неравновесных условиях, что в сочетании с сильным сужением с понижением температуры области гомогенности фазы LiNbO_3 на фазовой диаграмме $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ [7, 22] (см. рис. 1) стимулирует появление в кристалле протяжённых структурных дефектов в виде микроструктур (кластеров) различного типа, а также выпадение в матрицу LiNbO_3 микроколичеств фаз других ниобатов лития — LiNb_3O_8 и Li_3NbO_4 [7, 52, 83, 84]. Микроструктуры в кристалле LiNbO_3 можно наблюдать визуально, используя оптический микроскоп, в виде центров рассеяния ("блёсток") лазерного излучения, проходящего через кристалл (рис. 11). Такой контроль является неотъемлемой частью технологии оптических кристаллов LiNbO_3 [6, 27]. Для кристалла LiNbO_3 оптического качества средняя плотность визуально наблюдаемых микроструктур мала и составляет $\approx 10 \text{ см}^{-3}$ [27].

Микроструктуры в виде кластеров, соответствующих примесным фазам, можно обнаружить по спектрам КРС. На рисунке 12 приведены спектры КРС керамических образцов чистого LiNbO_3 конгр., керамического образца LiNbO_3 конгр., содержащего фазы LiNb_3O_8 и Li_3NbO_4 , а также спектры керамик фаз Li_3NbO_4 и LiNb_3O_8 . Ввиду малой концентрации примесных фаз LiNb_3O_8 и Li_3NbO_4 в выращенных монокристаллах LiNbO_3 в спектре КРС можно наблюдать только наиболее интенсивные линии, соответствующие таким фазам. К сожалению, наиболее интенсивные линии в спектрах КРС примесных фаз LiNb_3O_8 и Li_3NbO_4 находятся в тех же диапазонах частот, что и линии, соответствующие основной фазе LiNbO_3 (см. рис. 12). Тем не менее фазы LiNb_3O_8 и Li_3NbO_4 (спектры КРС которых приведены на рис. 12) в виде микровключений в кристалле LiNbO_3 уверенно обнаруживаются в спектрах КРС кристалла LiNbO_3 конгр. (см. рис. 12). Об этом свидетельствует наличие линий с частотами 305, 412, 477, 690, 748, 825 см^{-1} в спектрах КРС фаз LiNb_3O_8 и Li_3NbO_4 и кристаллов и керамик LiNbO_3 (см. рис. 12 и 13) [7]. Наличие микровключений примесных фаз LiNb_3O_8 и Li_3NbO_4 в монокристалле LiNbO_3 подтверждается также методом рентгеновской топографии [83, 84].

Из рисунка 12 видно, что линии в спектре КРС керамических образцов LiNb_3O_8 и Li_3NbO_4 такие же интенсивные, как и в спектре LiNbO_3 . Из рисунка 12 видно также, что в некоторых случаях в спектре конгруэнтного керамического LiNbO_3 конгр., подвергнутого длительному термическому воздействию при температуре 1370 К, уверенно наблюдаются "лишние" линии с частотами 540, 675, 690, 748, 825 см^{-1} , соответствующие спектру КРС примесных фаз LiNb_3O_8 и Li_3NbO_4 . Существенно отме-

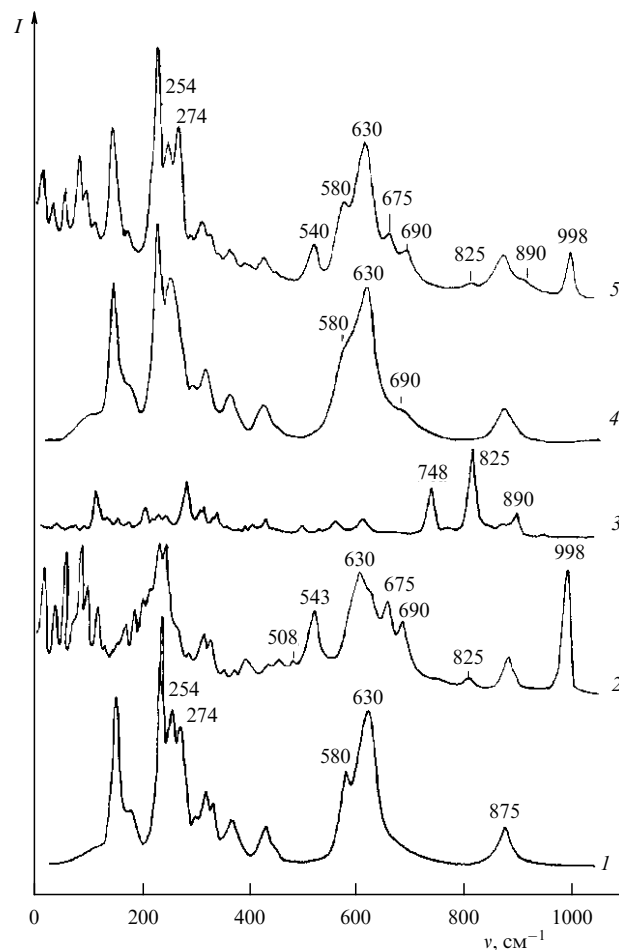


Рис. 12. Спектры КРС керамических образцов LiNbO_3 , зарегистрированные при 293 К: 1 — LiNbO_3 конгр.; 2 — LiNb_3O_8 ; 3 — Li_3NbO_4 ; 4 — LiNbO_3 конгр., подвергнутый нагреву в течение 20 ч при 1500 К; 5 — LiNbO_3 конгр., содержащий фазы LiNb_3O_8 и Li_3NbO_4 [7].

тить, что в спектре примесных фаз LiNb_3O_8 и Li_3NbO_4 , которые могут выпадать при кристаллизации LiNbO_3 , нет линии с частотой 737 см^{-1} (см. рис. 12). Таким образом, линию с частотой 737 см^{-1} , уверенно проявляющуюся в спектре некоторых нестехиометрических кристаллов LiNbO_3 (см. рис. 10, табл. 3), нельзя отнести к спектру КРС примесных фаз LiNb_3O_8 или Li_3NbO_4 .

Обращает на себя внимание тот факт, что в спектрах КРС керамик LiNb_3O_8 , Li_3NbO_4 , керамики LiNbO_3 конгр., подвергнутой нагреву при 1500 К, и керамики LiNbO_3 конгр., содержащей фазы LiNb_3O_8 и Li_3NbO_4 , присутствует линия с частотой 690 см^{-1} (см. рис. 12), отнесённая авторами работ [85, 86] к фундаментальному колебанию решётки $A_1(\text{TO})$ типа симметрии. Причём интенсивность линии с частотой 690 см^{-1} в результате различных термических воздействий на кристалл незначительно возрастает (рис. 13). Наиболее заметное увеличение интенсивности этой линии наблюдается в спектрах монокристаллов и керамик с пониженным (по сравнению со стехиометрическим кристаллом) содержанием Li_2O , где вероятность образования фаз, обеднённых по литию, повышена [7]. Таким образом, присутствие широкой малоинтенсивной линии с частотой 690 см^{-1} в спектре КРС кристалла LiNbO_3 может быть обусловлено наличием в его структуре микроколичеств фазы LiNb_3O_8 . Полученные результаты убедительно подтверждают заметное

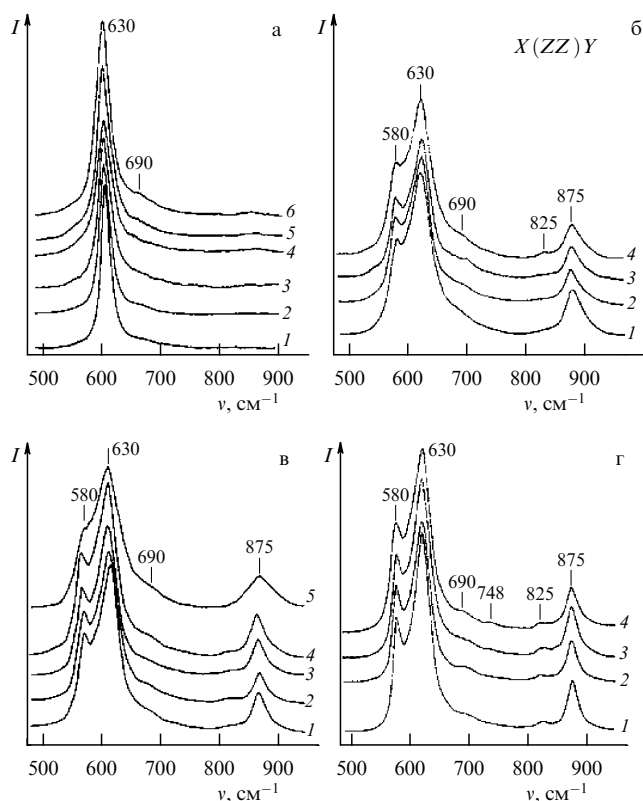


Рис. 13. Фрагменты спектров КРС ($T = 293$ K) LiNbO_3 в области частот колебаний кислородных октаэдров. Монокристалл LiNbO_3 конгруэнтного состава (а) и керамические образцы: с содержанием $[\text{Li}_2\text{O}] = 47,5$ моль. % (б), а также конгруэнтного (в) и стехиометрического (г) составов после выдержки в течение 6 ч при 273 K (1), 970 (2), 1070 (3), 1170 (4), 1270 (5), 1370 K (6) [7].

влияние термической предыстории кристалла LiNbO_3 на формирование особенностей его колебательного спектра.

Компьютерное моделирование формирования микроструктур в кристаллах LiNbO_3 разного состава также показывает, что монокристалл растёт кластерами [87]. Причём сформированный изначально кластер с любым отношением $R = [\text{Li}]/[\text{Nb}]$, в том числе кластер стехиометрического состава (в начале своего роста), с увеличением количества атомов в кластере стремится к кластеру конгруэнтного состава ($R = 0,946$). В работах [26, 33–35, 45, 46] методом полнопрофильного рентгеноструктурного анализа (метод Ритвелда) было показано, что "лишние" линии, проявляющиеся на рентгенограммах нестехиометрических кристаллов LiNbO_3 , обусловлены образованием в кристаллической матрице LiNbO_3 (пространственная группа симметрии элементарной ячейки C_{3V}^6 ($R3c$)) сверхструктурной упорядоченной гексагональной подрешётки протяжённых дефектов (кластеров), имеющих структуру ильменита (пространственная группа симметрии элементарной ячейки $R3$), с удвоенным периодом a элементарной ячейки по отношению к основной ячейке. В таких кластерах LiNbO_3 со структурой ильменита существуют дефекты Nb_{Li} и наблюдается следующий порядок расположения катионов и вакансий вдоль полярной оси кристалла: Nb, Li, □, Li, Nb, □ ... Nb, Li ..., отличающийся от порядка расположения катионов в стехиометрическом кристалле ($R3c$): Li, Nb, □, Li, Nb, □, Li, Nb, □, Li, Nb, □ ... (□ — вакантный октаэдр).

Расчётная концентрация дефектов Nb_{Li} в конгруэнтном кластере со структурой ильменита составляет около 5 % [35]. Расчёты, выполненные в работе [34], показывают, что разница в энергии решётки с чередованием катионов, характерным для кристалла LiNbO_3 со структурой ильменита с пространственной группой симметрии $R3$ и для кристалла LiNbO_3 со структурой псевдоильменита с пространственной группой симметрии $R3c$, невелика и составляет всего 0,3 %. При этом для данных структур LiNbO_3 наблюдаются существенные различия в периодах элементарных ячеек. Значения периодов для LiNbO_3 со структурой ильменита с пространственной группой симметрии $R3$ равны $c = 14,35 \text{ \AA}$ и $a = 5,21 \text{ \AA}$, а для LiNbO_3 со структурой псевдоильменита с пространственной группой симметрии $R3c$ периоды составляют $c = 13,86 \text{ \AA}$, $a = 5,14 \text{ \AA}$ [88]. На возможность существования в нестехиометрических кристаллах LiNbO_3 кластеров со структурой ильменита указывают также данные работ [33, 36, 70, 88–93]. В частности, линия с частотой 738 см^{-1} наблюдалась в спектрах КРС кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$, $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}:\text{Gd}$, $\text{LiNbO}_3:\text{In}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Ti}$, причём её интенсивность зависела от содержания лития в кристалле [36, 93]. В то же время в спектре КРС некоторых составов кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ нет линии с частотой 737 см^{-1} (см. рис. 10).

Интересно отметить и следующий факт. В работах [57–60, 77, 78, 94, 95] были исследованы спектры КРС номинально чистых конгруэнтных кристаллов LiNbO_3 и LiTaO_3 , а также кристаллов одинарного и двойного легирования $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}(0,003):\text{Mg}$ (0,65 мас. %), $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}(0,57):\text{Gd}$ (0,76 мас. %), $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ (0,03–0,26 мас. %), $\text{LiTaO}_3:\text{Cr}$ (0,005 мас. %) в широком диапазоне частот $50–2500 \text{ см}^{-1}$. Было показано, что некоторые "лишние" линии в спектре, наблюдаемые в диапазоне выше 1000 см^{-1} , принадлежат спектру второго порядка (обертонным процессам), возникающему вследствие сильного ангармонизма некоторых фундаментальных колебаний. При этом в спектре кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}(0,003):\text{Mg}$ (0,65 вес. %) наблюдалась линия с частотой 1475 см^{-1} (см. табл. 3), которая может быть обертоном линии с частотой 737 см^{-1} , относящейся к спектру КРС микроструктур (кластеров) в кристалле LiNbO_3 , но не спектру кристаллической матрицы.

6. Заключение

В обзоре проанализировано проявление в спектре КРС нестехиометрических кристаллов LiNbO_3 разного состава "лишних" малоинтенсивных линий, не соответствующих фундаментальным колебаниям кристаллической решётки, в зависимости от особенностей дефектной структуры. Установлено, что "лишние" линии наблюдаются в спектре КРС только нестехиометрических кристаллов ($R = [\text{Li}]/[\text{Nb}] < 1$). В спектре стехиометрического кристалла ($R = 1$), отличающегося наиболее высокоупорядоченной катионной подрешёткой относительно кристаллов других составов, "лишних" линий не обнаружено. Показано, что причин появления "лишних" линий, не соответствующих фундаментальным колебаниям кристаллической решётки LiNbO_3 , может быть несколько: наличие кластеров (микроструктур) в кристаллической матрице, строение которых отличается от строения кристаллической матрицы; наличие микровключений примесных фаз других ниобатов лития: LiNb_3O_8 и

Li_3NbO_4 ; образование активных в КРС двухчастичных состояний акустических фононов с суммарным волновым вектором, равным нулю; сильный ангармонизм некоторых фундаментальных колебаний, приводящий к появлению "лишних" линий, соответствующих обертонам фундаментальных колебаний, наблюдаемых в диапазоне выше 1000 см^{-1} . Обнаружено, что "лишняя" линия с частотой $735\text{--}737\text{ см}^{-1}$ отсутствует в спектре КРС кристаллов $\text{LiNbO}_3_{\text{стех.}}$ и $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ (1,98, 2,05 мас. %) и присутствует в спектре конгруэнтного $\text{LiNbO}_3_{\text{конгр.}}$ и легированных кристаллов. Показано, что параметры "лишних" линий спектра КРС, не соответствующие фундаментальным колебаниям кристаллической решётки, могут использоваться в качестве нового высокочувствительного и мощного инструмента исследования тонких особенностей состояния дефектности, композиционной однородности и структурного совершенства кристаллов LiNbO_3 . Обосновано, что появление в спектре КРС "лишних" линий может быть связано как с образованием в структуре кристалла ниобата лития сверхструктурной упорядоченной подрешётки дефектов, имеющей структуру ильменита, характеризующую пространственной группой симметрии $R\bar{3}$, с удвоенным (по отношению к кристаллической матрице) периодом a гексагональной элементарной ячейки, так и с существованием в структуре нестехиометрических легированных кристаллов кластеров, появляющихся в результате неравномерного вхождения легирующей примеси в кристалл. Установлено, что легирование конгруэнтного кристалла LiNbO_3 ($R = 0,946$) повышает стехиометрию кристалла за счёт уменьшения концентрации точечных дефектов Nb_{Li} , согласно данным работы [8], ответственных за эффект фоторефракции. Показано, что в кристалле $\text{LiNbO}_3_{\text{стех.}}$, в котором отсутствуют точечные дефекты Nb_{Li} , наблюдается эффект фоторефракции и происходит раскрытие индикатрисы ФИРС, часто гораздо более сильное, чем в других исследованных кристаллах, где есть дефекты Nb_{Li} . Таким образом, есть основания полагать, что отсутствие точечных дефектов Nb_{Li} , являющихся глубокими электронными ловушками, в структуре кристаллов LiNbO_3 и эффект фоторефракции могут быть не связаны между собой. Однако это положение требует проведения тщательных комплексных исследований.

Работа выполнена в рамках темы FMEZ-2022-0016.

Список литературы

- Prokhorov A M, Kuz'minov Yu S *Physics and Chemistry of Crystalline Lithium Niobate* (Bristol: Adam Hilger, 1990)
- Arizmendi L *Phys. Status Solidi A* **201** 253 (2004)
- Günter P, Huighard J-P (Eds) *Photorefractive Materials and Their Applications 1 Basis Effects* (Springer Series in Optical Sciences, Vol. 113) (New York: Springer, 2006) <https://doi.org/10.1007/b106782>
- Kukhtarev N V et al. *J. Appl. Phys.* **106** 014111 (2009)
- Lengyel K et al. *Appl. Phys. Rev.* **2** 040601 (2015)
- Сидоров Н В и др. *Монокристаллы ниобата и танталата лития разного состава и генезиса* (М.: РАН, 2022)
- Сидоров Н В и др. *Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны* (М.: Наука, 2003)
- Volk T, Wöhlecke M *Lithium Niobate. Defects, Photorefractive and Ferroelectric Switching* (Berlin: Springer, 2008)
- Mkhitarian N et al. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **85** 30502 (2019)
- Chen G et al. *Adv. Photon.* **4** 034003 (2022)
- Abarkan M et al. *Opt. Mater. Express* **4** 179 (2014)
- Sánchez-Dena O et al. *Crystals* **10** 990 (2020)
- Guo Y et al. *Appl. Opt.* **44** 7106 (2005)
- Wang Y et al. *J. Luminescence* **147** 242 (2014)
- Blázquez-Castro A, García-Cabañes A, Carrascosa M *Appl. Phys. Rev.* **5** 041101 (2018)
- Kemlin V et al. *Opt. Express* **21** 28886 (2013)
- Murray R T et al. *Opt. Express* **25** 6421 (2017)
- Shur V Ya, Akhmatkhanov A R, Baturin I S *Appl. Phys. Rev.* **2** 040604 (2015)
- Slautin B N, Zhu H, Shur V Ya *Ferroelectrics* **576** 119 (2021)
- Abrahams S C, Marsh P *Acta Cryst. B* **42** 61 (1986)
- Abrahams S C, in *Properties of Lithium Niobate* (EMIS Datareviews Ser., No. 5) (London, New York: INSPEC, Institution of Electrical Engineers, 1989)
- Svaasand L O et al. *J. Cryst. Growth* **22** 230 (1974)
- Abrahams S C, Levinstein H J, Reddy J M *J. Phys. Chem. Solids* **27** 1019 (1966)
- Koyama C et al. *J. Appl. Phys.* **117** 014102 (2015)
- Fontana M D, Bourson P *Appl. Phys. Rev.* **2** 040602 (2015)
- Sidorov N, Palatnikov M, Kadetova A *Crystals* **9** 535 (2019)
- Палатников М Н и др. *Фундаментальные аспекты технологии сильно легированных кристаллов ниобата лития* (Апатиты: КНЦ РАН, 2017)
- Палатников М Н, Макарова О В, Сидоров Н В *Ростовые и технологические дефекты кристаллов ниобата лития различного химического состава* (Апатиты: ФИЦ КНЦ РАН, 2017)
- Chen K et al. *Inorg. Chem. Front.* **8** 4006 (2021)
- Kaczmarek S M, Bodziony T *J. Non-Cryst. Solids* **354** 4202 (2008)
- Морозов А Н и др. *Кристаллография* **38** (4) 219 (1993)
- Воскресенский В М и др. *Изв. РАН. Сер. физ.* **82** 369 (2018); Voskresensky V M et al. *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* **82** 322 (2018)
- Sidorov N V et al. *J. Solid State Chem.* **282** 121109 (2020)
- Алешина Л А и др. *Неорганические материалы* **55** 738 (2019); Aleshina L A et al. *Inorg. Mater.* **55** 692 (2019)
- Kadetova A V et al. *Materialia* **28** 101770 (2023)
- Kong Y et al. *J. Appl. Phys.* **87** 4410 (2000)
- Палатников М Н и др. *Дефектная структура кристаллов ниобата лития одинарного и двойного легирования* (М.: РАН, 2024)
- Kumada N et al. *J. Solid State Chem.* **57** 267 (1985)
- Sun W-B et al. *J. Luminescence* **184** 191 (2017)
- Kong T et al. *Materials* **12** (24) 4155 (2019)
- Kong T et al. *Materials* **14** (4) 1017 (2021)
- Liu J et al. *Physica B* **624** 413419 (2022)
- Palatnikov M N et al. *Opt. Mater.* **131** 112631 (2022)
- Zhang P et al. *Opt. Mater.* **36** 1986 (2014)
- Палатников М Н и др. *Кристаллография* **65** (1) 23 (2020); Palatnikov M N et al. *Crystallogr. Rep.* **65** (1) 18 (2020)
- Palatnikov M N et al. *J. Am. Ceram. Soc.* **100** 3703 (2017)
- Сидоров Н В и др. *Лазерная коноскопия и фотоиндуцированное рассеяние света в исследованиях свойств нелинейно-оптического кристалла ниобата лития* (М.: РАН, 2019)
- Pikoul O *J. Appl. Cryst.* **43** 955 (2010)
- Максименко В А, Сюй А В, Карпец Ю М *Фотоиндуцированные процессы в кристаллах ниобата лития* (М.: Физматлит, 2008)
- Syuy A V et al. *Optik* **156** 239 (2018)
- Палатников М Н и др. *Перспективные материалы* (2) 93 (2011)
- Palatnikov M N, Sidorov N V "Ch. 2. Some fundamental points of technology of lithium niobate and lithium tantalate single crystals", in *Oxide Electronics and Functional Properties of Transition Metal Oxides* (Ed. A Pergament) (Hauppauge, NY: NOVA Science Publ., 2014) p. 31
- Palatnikov M N et al. *J. Cryst. Growth* **386** 113 (2014)
- Anikiev A A et al. *Opt. Mater.* **111** 110729 (2021)
- Anderson A (Ed.) *The Raman Effect Vol. 2 Applications* (New York: M. Dekker, 1973)
- Горелик В С, Свербиль П П *Неорганические материалы* **51** 1190 (2015); Gorelik V S, Sverbil' P P *Inorg. Mater.* **51** 1104 (2015)
- Горелик В С, Абдурахмонов С Д *Кристаллография* **67** 295 (2022); Gorelik V S, Abdurakhmonov S D *Crystallogr. Rep.* **67** 252 (2022)
- Абдурахмонов С Д, Горелик В С *Оптика и спектроскопия* **127** 532 (2019); Abdurakhmonov S D, Gorelik V S *Opt. Spectrosc.* **127** 587 (2019)
- Sidorov N V et al. *Spectrochim. Acta A* **266** 120445 (2022)

60. Sidorov N V et al. *Opt. Mater.* **134** 113137 (2022)
61. Суровцев Н В и др. *ФТТ* **45** 505 (2003); Surovtsev N V et al. *Phys. Solid State* **45** 534 (2003)
62. Anikiev A A, Umarov M F, Scott J F *AIP Adv.* **8** 115016 (2018)
63. Аникьев А А, Умаров М Ф *Оптика и спектроскопия* **125** 19 (2018); Anikiev A A, Umarov M F *Opt. Spectrosc.* **125** 22 (2018)
64. Nogueira B A et al. *J. Raman Spectrosc.* **52** 995 (2021)
65. Claus R et al. *Z. Naturforsch. A* **27** 1187 (1972)
66. Yang X et al. *Phys. Status Solidi B* **142** 287 (1987)
67. Горелик В С *Труды ФИАН* **132** 15 (1982)
68. Schuller E et al. *Z. Naturforsch. A* **32** (1) 47 (1977)
69. Сидоров Н В и др. *Фононные спектры монокристаллов ниобата лития* (Под общ. ред. В Т Калинникова) (Апатиты: КНЦ РАН, 2012)
70. Donnerberg H J, Tomlinson S M, Catlow C R A *J. Phys. Chem. Solids* **52** 201 (1991)
71. Ridah A et al. *J. Phys. Condens. Matter* **9** 9687 (1997)
72. Аникьев А А *Инженерный журнал: наука и инновации* (7) (2013) <http://dx.doi.org/10.18698/2308-6033-2013-7-837>
73. Sanna S et al. *Phys. Rev. B* **91** 224302 (2015)
74. Maïmounatou B, Mohamadou B, Erasmus R *Phys. Status Solidi B* **253** 573 (2016)
75. Parlinski K, Li Z Q, Kawazoe Y *Phys. Rev. B* **61** 272 (2000)
76. Repelin Y et al. *J. Phys. Chem. Solids* **60** 819 (1999)
77. Sidorov N et al. *Appl. Sci.* **13** 2348 (2023)
78. Palatnikov M et al. *Photonics* **10** 439 (2023)
79. Titov R et al. *Crystals* **13** 1245 (2023)
80. Friedrich M et al. *J. Phys. Condens. Matter* **27** 385402 (2015)
81. Aillerie M et al. *J. Phys. Conf. Ser.* **416** 012001 (2013)
82. Федорова Е П и др. *Неорганические материалы* **46** 247 (2010); Fedorova E P et al. *Inorg. Mater.* **46** 206 (2010)
83. Bartasyte A et al. *J. Phys. Condens. Matter* **25** 205901 (2013)
84. Сидоров Н В и др. *Неорганические материалы* **33** 496 (1997); Sidorov N V et al. *Inorg. Mater.* **33** 419 (1997)
85. Воронько Ю К и др. *ФТТ* **29** 1348 (1987)
86. Воронько Ю К и др. *Труды ИОФАН* **29** 50 (1991)
87. Воскресенский В М и др. *Кристаллография* **62** 213 (2017); Voskresenskii V M et al. *Crystallogr. Rep.* **62** 205 (2017)
88. Kumada N, Kinomura N, Muto F *J. Ceram. Soc. Jpn.* **98** 384 (1990)
89. Smyth D M *Ferroelectrics* **50** 93 (1983)
90. Maaider K, Masaif N, Khalil A *Indian J. Phys.* **95** 275 (2020)
91. Kumada N et al. *J. Solid State Chem.* **57** 267 (1985)
92. Ko J, Prewitt C T *Phys. Chem. Minerals* **15** 355 (1988)
93. Baran E J et al. *J. Mater. Sci. Lett.* **5** 671 (1986)
94. Sidorov N et al. *Photonics* **10** 921 (2023)
95. Palatnikov M N et al. *Opt. Mater.* **135** 113241 (2023)

Manifestation of defects and imperfections of lithium niobate crystals in Raman spectra

N.V. Sidorov^(a), N.A. Teplyakova^(b), M.N. Palatnikov^(c)

Tananaev Institute of Chemistry — Subdivision of the Federal Research Centre, Kola Science Centre, Russian Academy of Sciences, Akademgorodok 26a, 184209 Apatity, Murmansk region, Russian Federation
E-mail: ^(a) n.sidorov@ksc.ru, ^(b) n.teplyakova@ksc.ru, ^(c) m.palatnikov@ksc.ru

We discuss the main reasons for the appearance of low-intensity ‘extra’ lines (not corresponding to fundamental lattice vibrations) in the Raman spectrum of nonstoichiometric nonlinear optical LiNbO₃ crystals. These lines arise due to the formation of two-particle states of acoustic crystal vibrations with a zero total wave vector, strong anharmonicity of fundamental vibrations, the presence of microstructures (clusters) whose structure differs from that of the crystal matrix, the presence of microinclusions of impurity phases of other lithium niobates, and the photorefraction effect. It is shown that ‘extra’ Raman spectral lines can serve as a new highly sensitive tool for studying the structural perfection of LiNbO₃ crystals.

Keywords: lithium niobate, single crystals, Raman spectroscopy, defects, ‘extra’ lines, laser conoscopy, photoinduced light scattering

PACS numbers: 33.20.Fb, **42.70. – a**, 42.70.Mp, **61.72. – y**

Bibliography — 95 references

Received 19 March 2024, revised 20 June 2024

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **195** (3) 260–275 (2025)

Physics – Uspekhi **68** (3) (2025)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2024.11.039806>

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNe.2024.11.039806>