

## КВАЗИУПРУГОЕ И НИЗКОЧАСТОТНОЕ КОМБИНАЦИОННОЕ РАСSEЯНИЕ СВЕТА В КРИСТАЛЛАХ НИОБАТА ЛИТИЯ С ДЕФЕКТАМИ СТЕХИОМЕТРИИ

А.А. Аникьев<sup>1</sup>

aaanikyev@mail.ru

М.Ф. Умаров<sup>2</sup>

umma54@rambler.ru

Э.Н. Аникьева<sup>3</sup>

korol\_0909@mail.ru

<sup>1</sup> МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Российская Федерация<sup>2</sup> ВоГУ, Вологда, Российская Федерация<sup>3</sup> Мичуринский ГАУ, Мичуринск, Тамбовская обл., Российская Федерация

---

### Аннотация

Исследованы спектры квазиупругого рассеяния света при температуре 296 К в образцах ниобата лития различной степени несовершенства, определяемой по акустической добротности. Проведен количественный анализ спектров в диапазоне значений частоты 0...70 см<sup>-1</sup> для образцов с различным значением добротности в модели, учитывающей связь низкочастотной оптической моды A<sub>1</sub>(TO)-типа симметрии с акустической плотностью состояний, проявляющейся в спектре в результате нарушения правил отбора по волновому вектору в кристалле с дефектами стехиометрии. Результаты, полученные при сопоставлении модельных расчетов, с экспериментальными данными, позволяют сделать вывод о существенном вкладе дефектов стехиометрии в интенсивность квазиупругого рассеяния света конгруэнтными кристаллами ниобата лития

### Ключевые слова

*Дислокации, акустическая добротность, комбинационное рассеяние света, ниобат лития, стехиометрия*

Поступила 17.04.2018

© Автор(ы), 2019

---

**Введение.** Сегнетоэлектрические кристаллы ниобата лития широко применяются в нелинейной оптике, акусто- и оптоэлектронике в качестве преобразователей частоты лазерного и широкополосного излучения, амплитудно-фазовых модуляторов и дефлекторов световых пучков, акустооптических преобразователей и фильтров. Разработка новых оптических устройств и развитие технологий направленного изменения свойств материалов стимулируют исследования по созданию материалов на основе ниобата лития с его уникальным набором физических свойств, но обладающих значительно большей стабильностью работы, устойчивостью к оптическо-

му искажению и тем самым расширенной областью применения. Поскольку ниобат лития как фаза переменного состава обладает широкой областью гомогенности на фазовой диаграмме (44,5...50,5 моль. %  $\text{Li}_2\text{O}$  при температуре плавления 1460 К, т. е. почти 6 моль. %), его свойствами можно управлять в широких пределах изменением стехиометрии и легированием. Особенностью ниобата лития является размытый максимум кривой солидуса на фазовой диаграмме  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$  при значении 48,65 мол. %, где  $R = 0,946$ , а не при 50 мол. %, что соответствовало бы стехиометрическому составу ( $R = [\text{Li}/\text{Nb}] = 1$ ). Только при этом значении состав расплава соответствует составу твердой фазы. В связи с этим такой состав расплава называется конгруэнтным (*congruent* — соответствующий) [1]. Дефицит лития приводит к разупорядочению катионной подрешетки — порядок следования лития и ниобия внутри кислородных октаэдров вдоль оси третьего порядка нарушается. Вакантные места лития также могут занимать ионы металлов, радиусы которых соответствуют размерам пустот кислородных октаэдров. В связи с этим свойством легирование кристаллов ниобата лития примесями двух- и трехвалентных металлов может существенно изменять его оптические свойства. Например, легирование так называемыми нефоторефрактивными примесями, такими как катионы  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ , на 2 порядка снижает эффект фоторефракции при концентрациях примесей выше некоторых пороговых значений [2, 3].

Наряду с точечными дефектами, кристаллы ниобата лития имеют большое число протяженных дефектов как фаза переменного состава. К таким протяженным дефектам относятся микровключения и кластеры примесных фаз  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  и  $\text{LiNb}_3\text{O}_8$ , границы зерен, дислокации и дислокационные нити. Точечные дефекты катионной подрешетки способствуют образованию протяженных дефектов, связанных с отклонением соотношения компонентов расплава от стехиометрического. Все эти дефекты оказывают влияние как на оптические [3, 4], так и на акустические свойства кристаллов [5–8].

Наиболее чувствительным оптическим методом изучения дефектов кристаллической структуры является спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС) первого и второго порядков. Наряду с ангармонизмом колебаний, несовершенства структуры приводят к уменьшению времени жизни собственных колебаний решетки и тем самым к уширению линий комбинационного рассеяния света, проявлению линий других симметрий в данной поляризационной геометрии рассеяния, возрастанию интенсивности низкочастотной области спектра и нарушению пра-

вил отбора по волновому вектору. Результатом, например, нарушения правил отбора по волновому вектору может быть проявление в спектрах первого порядка плотности акустических или оптических колебаний значительной части зоны Бриллюэна.

В работе проведен анализ спектров КРС конгруэнтных образцов ниобата лития, имеющих различную степень несовершенства структуры при температурах, далеких от структурного фазового перехода, в целях выяснения характера изменений квазиупругого рассеяния света, обусловленного дефектами решетки. Степень дефектов стехиометрии образцов оценивалась по акустическому поглощению, измеренному радиотехническим методом.

**Методика эксперимента.** Исследуемые в настоящей работе конгруэнтные кристаллы ниобата лития  $\text{LiNbO}_3$  выращены в НПО «ФОНОН» в воздушной атмосфере методом Чохральского из расплава конгруэнтного состава с неконтролируемыми примесями в исходной шихте  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Для оценки влияния дислокаций и других макродефектов на добротность пьезорезонаторов из ниобата лития изменялись условия выращивания: скорость вытягивания затравки из расплава варьировалась в различных экспериментах в диапазоне значений 5...23 мм/ч. При этом частота вращения затравки оставалась неизменной: 15 мин<sup>-1</sup>. Осевой градиент составлял 3...5 °С/мм. Установлено, что уменьшение скорости вытягивания приводит к резкому уменьшению плотности дислокаций в кристаллах ниобата лития [9]. В настоящее время выращивание кристаллов ниобата лития хорошего качества с низкой концентрацией собственных дефектов проводится при значениях скорости вытягивания кристалла из расплава, не превышающих 0,1...0,3 мм/ч, и осевого градиента не более 1 °С/мм.

Спектры КРС исходных образцов с измеренными добротностями (типа I) сравнивались со спектрами КРС на образцах другого происхождения, выращенных в условиях контролируемых примесей (тип II).

Стехиометрические и конгруэнтные монокристаллы ниобата лития  $\text{LiNbO}_3$  (образцы типа II) с контролируемыми примесями выращены в ИХТРЭМС КНЦ РАН в воздушной атмосфере методом Чохральского из расплава  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$  с 58,6 мол. %  $\text{Li}_2\text{O}$  и конгруэнтного расплава соответственно. Для конгруэнтного расплава применялась гранулированная шихта конгруэнтного состава (48,6 мол. %  $\text{Li}_2\text{O}$ ), полученная методом синтеза-грануляции. Концентрация посторонних примесей в шихте для таких образцов контролировалась и не превышала  $5 \cdot 10^{-4}$  мас. %. Скорость вытягивания 1,1 мм/ч, частота вращения 14 мин<sup>-1</sup>. Осевой градиент 1 °С/мм [10].

Образцы типа I для исследований спектров КРС вырезались из монодоменизированных кристаллов в форме прямоугольных параллелепипедов размерами  $9 \times 7 \times 5$  мм, ребра которых совпадали с направлениями кристаллографических осей  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$ . Грани образцов полировались.

Спектры КРС возбуждались линией 514,5 нм аргонового лазера и регистрировались на модернизированном двойном монохроматоре ДФС-24, оснащённом системой счета фотонов. Мощность возбуждающего излучения не превышала 2 мВт. Спектры регистрировались с разрешением  $1 \dots 2 \text{ см}^{-1}$ . Обработка спектров проводилась с использованием программы *OriginPro 8*, точность определения значений частоты, ширины и интенсивности линий составляла  $\pm 2 \text{ см}^{-1}$ ,  $\pm 3 \text{ см}^{-1}$  и 6 % соответственно.

Образцы типа II для исследований спектров КРС вырезались из монодоменизированных кристаллов в форме прямоугольных параллелепипедов размерами  $8 \times 7 \times 6$  мм, ребра которых совпадали с направлениями кристаллографических осей  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$ . Грани образцов полировались.

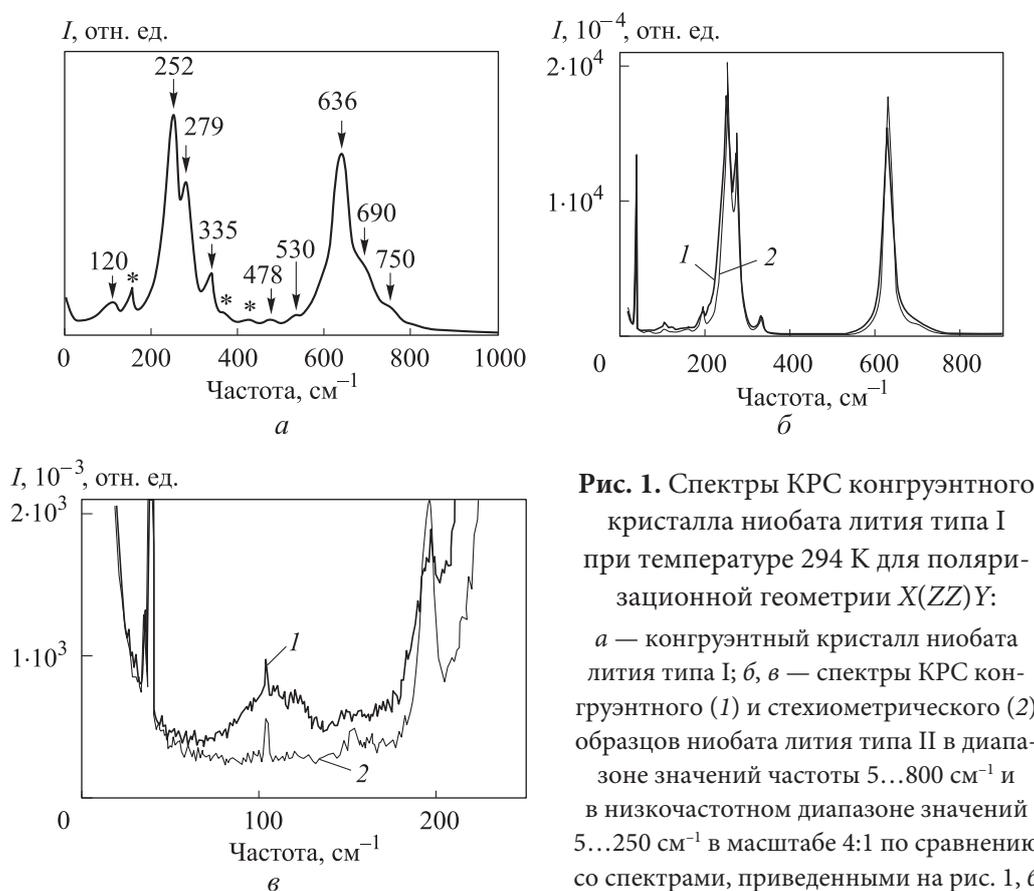
Спектры КРС возбуждались линией 514,5 нм аргонового лазера *Spectra Physics* (модель 2018-*RM*) и регистрировались спектрографом T64000 (*Horiba Jobin Yvon*) с использованием конфокального микроскопа. Обработка спектров проводилась с помощью пакета программ *Horiba LabSpec 5.0* и *Origin 8.1*. Точность определения значений частоты, ширины и интенсивностей линий составляла  $\pm 1 \text{ см}^{-1}$ ,  $\pm 3 \text{ см}^{-1}$  и 5 % соответственно.

Измерения акустической добротности проводились на образцах ниобата лития типа I со срезами ( $Y + 36^\circ$ ) резонансным радиотехническим методом на частоте 300 МГц. Всего было изготовлено пять образцов с различными значениями измеренных добротностей.

**Экспериментальные результаты.** При комнатной температуре ниобат лития является одноосным кристаллом и принадлежит орторомбической пространственной группе симметрии  $R3c$  ( $C_{3v}$ ). Точечная группа симметрии  $3m$ . Элементарная ячейка содержит две формульные единицы или 10 атомов. Согласно неприводимому представлению пространственной группы  $R3c$ , распределение по симметрии колебаний в центре зоны Бриллюэна имеет вид [11]:  $5A_1 + 5A_2 + 10E$ . Из них ( $1A + 1E$ ) являются акустическими, а остальные — оптическими. Таким образом, в спектрах КРС и ИК-поглощения должны проявляться колебания симметрии  $4A_1 + 9E$ .

Спектры КРС одного из образцов конгруэнтных кристаллов типа I с наибольшим значением добротности  $Q = 1,45 \cdot 10^4$ , записанные в геометрии рассеяния  $X(ZZ)Y$ , приведены на рис. 1, а. В этой геометрии рассеяния активны четыре колебания  $A_1(TO)$ -типа симметрии. В спектре наря-

ду с четырьмя модами  $A_1(TO)$ -типа симметрии проявляются и моды  $E(TO+LO)$ -типов симметрии. Кроме того, в спектре наблюдаются дополнительные особенности: широкая полоса в области частоты  $120\text{ см}^{-1}$ , полосы при значениях  $690$  и  $750\text{ см}^{-1}$ , не принадлежащие фундаментальным колебаниям структуры ниобата лития. В качестве сравнения на рис. 1, б приведены спектры КРС конгруэнтного и стехиометрического кристаллов ниобата лития типа II, выращенных из очищенной шихты с контролируруемыми примесями, в геометрии рассеяния  $Y(ZZ)\bar{Y}$ , в которой должны наблюдаться фундаментальные колебания  $A_1(TO)$ -типа симметрии.



**Рис. 1.** Спектры КРС конгруэнтного кристалла ниобата лития типа I при температуре 294 К для поляризационной геометрии  $X(ZZ)Y$ : а — конгруэнтный кристалл ниобата лития типа I; б, в — спектры КРС конгруэнтного (1) и стехиометрического (2) образцов ниобата лития типа II в диапазоне значений частоты 5...800  $\text{см}^{-1}$  и в низкочастотном диапазоне значений 5...250  $\text{см}^{-1}$  в масштабе 4:1 по сравнению со спектрами, приведенными на рис. 1, б

Значения частот и полуширин линий, найденные после обработки спектров КРС кристаллов обоих типов, приведены в табл. 1. Данные эксперимента показывают следующее: наблюдается значительное различие значений ширин фундаментальных линий для кристаллов типов I и II, что свидетельствует о разном происхождении шихты, используемой в процессе выращивания. Этот параметр характеризует степень несовер-

шенства, или степень дефектности, образцов. Кроме того, наблюдаемое в спектрах КРС образцов типа I большое число дополнительных линий также свидетельствует о значительной степени дефектности структуры.

Таблица 1

**Значения частот и полуширин фундаментальных и дополнительных линий в спектрах КРС кристаллов различного происхождения при температуре 294 К**

Мода	Конгруэнтный кристалл типа I		Кристалл типа II			
			конгруэнтный		стехиометрический	
	Частота, см <sup>-1</sup>	Полуширина $\gamma$ , см <sup>-1</sup>	Частота, см <sup>-1</sup>	Полуширина $\gamma$ , см <sup>-1</sup>	Частота, см <sup>-1</sup>	Полуширина $\gamma$ , см <sup>-1</sup>
<i>A<sub>1</sub>(TO)-тип симметрии</i>						
1A <sub>1</sub> (TO)	252	36	254	30,2	256	32
2A <sub>1</sub> (TO)	279	17	276	12,9	275	13,2
3A <sub>1</sub> (TO)	335	15	333	9,8	335	11
4A <sub>1</sub> (TO)	636	42	633	24,9	630	33,4
<i>E(TO)-тип симметрии</i>						
1E(TO)	153	15	151	10,6	152	11
2E(TO)	195	–	–	–	180	–
3E(TO)	238	13	235	11,2	237	11,8
4E(TO)	264	17	266	13,7	262	13,7
5E(TO)	326	21	320	15,6	322	16,3
6E(TO)	373	32	370	25	368	26,6
7E(TO)	432	16	430	13,3	431	17
8E(TO)	580	29	581	22,6	580	23,3
9E(TO)	–	–	–	–	610	–

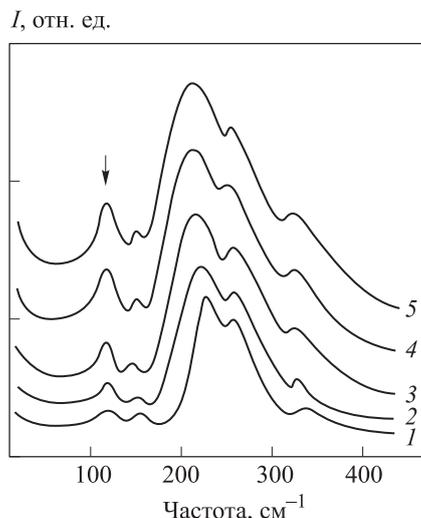
Отмеченные звездочкой на рис. 1, а пики 152, 369 и 432 см<sup>-1</sup> соответствуют фундаментальным колебаниям E(TO)-типа симметрии, проявляющимся в этой геометрии рассеяния вследствие нарушения ориентации кристалла или ориентации поляризатора относительно идеального расположения осей X, Y, Z, а также при возрастании деполяризации рассеянного света в результате несовершенства структуры. Кроме того, в спектре на рис. 1, а детектируются линии с частотами 120, 478, 530, 690 и 750 см<sup>-1</sup>, не относящиеся к фундаментальным колебаниям какого-либо разрешенного типа симметрии.

**Обсуждение результатов.** Расчеты в соответствии с первыми принципами динамики решеточных колебаний ниобата лития, выполненные в работах [12–14], не подтверждают близких к указанным частотам фундамен-

тальных колебаний как разрешенных в спектрах КРС, так и запрещенных типов симметрии, включая колебания  $A_2$ -типа симметрии. Сравнение кривых, приведенных на рис. 1, *а* и *б*, показывает, что в конгруэнтных кристаллах обоих типов присутствует широкая полоса в диапазоне значений частоты  $100 \dots 120 \text{ см}^{-1}$ , которая не регистрируется в стехиометрических образцах типа II (рис. 1, *в*). Регистрация низкочастотных спектров КРС в диапазоне значений температуры  $100 \dots 440 \text{ К}$  не обнаруживает возрастания интенсивности полосы на частоте  $120 \text{ см}^{-1}$ , характерной для спектров второго порядка [15, 16]. В то же время при нагреве конгруэнтных образцов от  $400$  до  $1200 \text{ К}$  обнаруживается существенный сдвиг и аномальное уширение низкочастотной моды  $274 \text{ см}^{-1}$ , проходящей через моду  $254 \text{ см}^{-1}$  [17]. При этом полоса в области частоты  $120 \text{ см}^{-1}$  резко возрастает по интенсивности и сливается с крылом линии квазиупругого рассеяния, интенсивность которого также резко увеличивается. Можно предположить, что происхождение полосы в области частоты  $120 \text{ см}^{-1}$  в конгруэнтных образцах связано с плотностью акустических состояний, которая проявляется в спектрах КРС вследствие нарушения правил отбора по волновому вектору, связанному с дефектами стехиометрии. В пользу такого предположения свидетельствует тот факт, что спектральная форма этой полосы меняется в различных геометриях рассеяния, а также то, что при повышении температуры происходит сильное взаимодействие между фундаментальным колебанием  $274 \text{ см}^{-1}$ , проявляющим сдвиг частоты с температурой и полосой. Это приводит к аномальному уширению моды и резкому возрастанию интенсивности полосы. Такое поведение характерно для взаимодействия колебательной моды с двухчастичным колебательным возбуждением — в данном случае плотностью состояний акустических фононов (TA + TA)- или (TA + LA)-ветвей. В работах [18, 19] на основе данных по неупругому рассеянию медленных нейтронов [20] в ниобате лития рассчитана плотность акустических состояний дисперсионных (TA + LA)-ветвей и однофононная спектральная плотность колебаний при условии взаимодействия низкочастотной фундаментальной моды  $254 \text{ см}^{-1}$  с двухфононным акустическим спектром. Расчеты показали хорошее согласие со спектрами КРС первого порядка в ниобате лития при различных значениях температуры.

Происхождение полосы в области  $120 \text{ см}^{-1}$  можно проверить путем наведения такого рода дефектов в процессе выращивания и регистрации спектров КРС на образцах с предварительно измеренными акустическими добротностями.

**Рис. 2.** Низкочастотные спектры КРС образцов ниобата лития  $A_1(TO)$ -типа симметрии, полученные в геометрии  $X(ZZ)Y$ , при значениях акустической добротности  $1,45 \cdot 10^4$  (1),  $1,17 \cdot 10^4$  (2),  $0,85 \cdot 10^4$  (3),  $0,52 \cdot 10^4$  (4) и  $0,35 \cdot 10^4$  (5)



Низкочастотные спектры КРС образцов ниобата лития типа I при различных значениях акустической добротности, записанные в геометрии рассеяния  $X(ZZ)Y$ , соответствующей колебаниям  $A_1(TO)$ -типа симметрии, приведены на рис. 2. Интенсивность полосы в области частоты  $120 \text{ см}^{-1}$  значительно увеличивается при уменьшении значения добротности от  $1,45 \cdot 10^4$  до  $0,35 \cdot 10^4$ . Рост интенсивности полосы  $120 \text{ см}^{-1}$  коррелирует с уширением линий фундаментальных колебаний  $254$  и  $274 \text{ см}^{-1}$ . Между интенсивностью рассматриваемой полосы и акустической добротностью существует прямая зависимость: с уменьшением добротности (увеличением акустического поглощения) интенсивность полосы возрастает по логарифмическому закону. Значения добротности образцов и интенсивности полосы приведены ниже:

Добротность $Q, 10^4$ .....	0,35	0,52	0,85	1,17	1,45
Интенсивность, отн. ед. ....	0,71	0,58	0,31	0,24	0,09

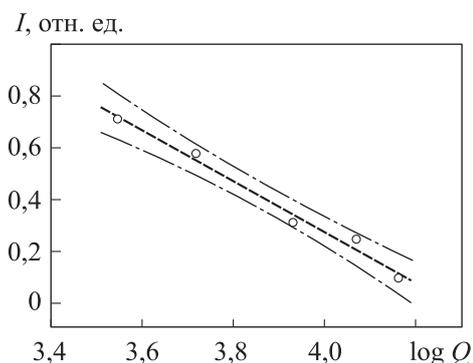
Данные, приведенные выше, аппроксимируются линейным законом вида

$$I(Q) = a \log Q + b, \tag{1}$$

где  $a = -0,994 \pm 0,069$ ;  $b = 4,25 \pm 0,27$ . Достоверность аппроксимации составляет  $0,98$ , что соответствует коэффициенту корреляции  $R = 0,99$ . Зависимость интенсивности полосы  $120 \text{ см}^{-1}$  от добротности образцов приведена на рис. 3. Преобразованное соотношение (1)

$$Q = C \exp(-I/|a|), \tag{2}$$

где  $C = \exp(-b/a)$ , в частности, может быть использовано для построения калибровочной кривой определения добротности конгруэнтных образцов ниобата лития по интенсивности низкочастотной линии  $120 \text{ см}^{-1}$ ,



**Рис. 3.** Зависимость интенсивности полосы  $120\text{ см}^{-1}$  в кристаллах ниобата лития от акустической добротности (штриховой линией показана аппроксимация эмпирических данных (о) линейным законом; штрихпунктирной линией показана зона достоверности аппроксимации параметров полученной зависимости с 95 % вероятностью)

принадлежащей, по-видимому, максимуму плотности акустических состояний. Следует отметить, что при исследовании различных способов выращивания номинально чистых кристаллов ниобата лития [21] обнаружена существенная корреляция между интенсивностью линии на частоте  $120\text{ см}^{-1}$  в спектрах КРС и молярным составом флюса  $\text{K}_2\text{O}$  в исходной шихте. Интенсивность полосы  $120\text{ см}^{-1}$  возрастает пропорционально концентрации дефектов (дислокаций) в соответствии с результатами, приведенными в работах [22, 23].

Результаты настоящей работы показывают, что, во-первых, обсуждаемая линия действительно может являться важным количественным признаком дефектности структуры ниобата лития. Во-вторых, высокая степень корреляции интенсивности линии и акустической добротности образцов указывает на происхождение полосы как особенности плотности акустических состояний, проявляющейся в спектре первого порядка в результате нарушения правил отбора по волновому вектору во все увеличивающейся области зоны Бриллюэна вследствие возрастания плотности дислокаций и увеличения областей искажения идеальной решетки. Проявление акустической плотности состояний в спектрах усиливается в результате взаимодействия фундаментального колебания и двухфононной акустической зоны через затухание. Об этом механизме свидетельствует существенное уширение линий  $254\text{ см}^{-1}$  и  $274\text{ см}^{-1}$  фундаментальных колебаний с ростом дефектности кристалла (см. рис. 3) и корреляция этого уширения с интенсивностью полосы  $120\text{ см}^{-1}$ .

Наряду с особенностями низкочастотных спектров ниобата лития, изучена связь между интенсивностью квазиупругого рассеяния света и дефектностью образцов. Для этого были построены зависимости интенсивности рассеяния света на частотах 70, 50, 40, 30, 20 и  $10\text{ см}^{-1}$  для образцов с различными добротностями. Все спектры нормировались на

уровень возбуждающей линии. Значения интенсивностей при различных значениях частоты в образцах с различными добротностями приведены в табл. 2.

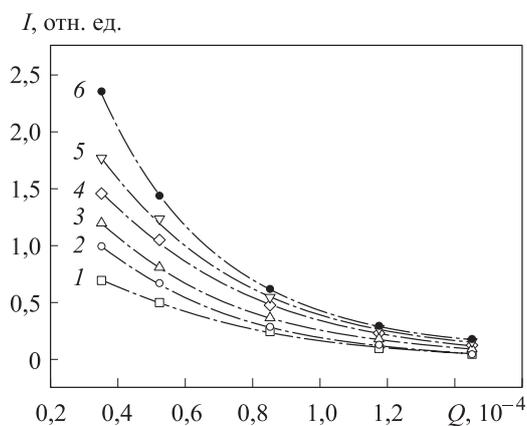
Таблица 2

**Значения интенсивности КРС образцов в зависимости от различных значений добротности**

Добротность $Q, 10^4$	Частота, $\text{см}^{-1}$					
	70	50	40	30	20	10
0,35	0,69	0,98	1,20	1,44	1,75	2,34
0,52	0,50	0,69	0,78	1,05	1,23	1,43
0,85	0,24	0,26	0,37	0,46	0,53	0,61
1,17	0,11	0,10	0,16	0,21	0,25	0,28
1,45	0,05	0,06	0,10	0,15	0,16	0,17

Зависимость интенсивности КРС от добротности образцов при различных значениях частоты, приведенных в табл. 2, показана на рис. 4. Аппроксимация эмпирических данных с наибольшей достоверностью описывается экспоненциальным законом вида

$$I(Q) = I_0 + A \exp(-BQ). \quad (3)$$



**Рис. 4.** Зависимость интенсивности рассеяния света от добротности конгруэнтных образцов ниобата лития при значениях частоты 70 (1), 50 (2), 40 (3), 30 (4), 20 (5), 10  $\text{см}^{-1}$  (6) (штрихпунктирными линиями показаны результаты аппроксимации)

Значения параметров аппроксимации с соответствующими погрешностями приведены в табл. 3. Приближение данных по рассеянию также проводилось и степенным законом. Однако достоверность аппроксимации степенным законом ниже, а погрешность определения параметров выше, чем у использованного экспоненциального приближения.

Таблица 3

**Параметры аппроксимации экспериментальных данных по соотношению (3)**

Частота, см <sup>-1</sup>	$I_0$	$S_0$	$A$	$S_A$	$B$	$S_B$	$D$
70	-0,05056	0,01825	1,42127	0,03275	1,8495	0,10756	0,9993
50	-0,03876	0,06084	2,33435	0,24488	2,3288	0,38261	0,9924
40	0,022	0,02235	2,83066	0,1154	2,5122	0,14078	0,9990
30	-0,01411	0,09166	3,14233	0,28753	2,1631	0,35597	0,9930
20	$-2,517 \cdot 10^{-4}$	0,06872	3,96374	0,26891	2,3092	0,24913	0,9968
10	0,08853	0,01783	6,37468	0,15853	2,9794	0,07856	0,9997

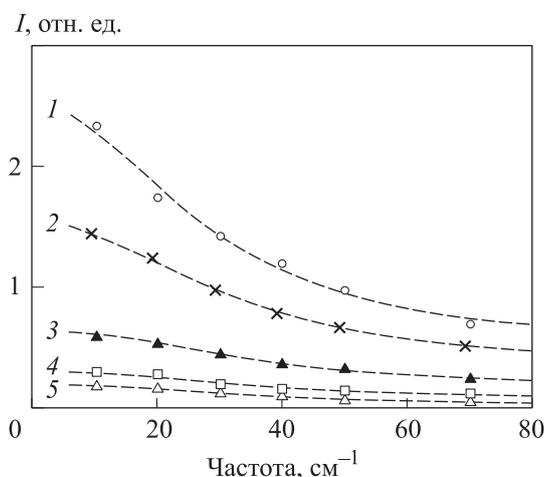
*Примечание.*  $S_0, S_A, S_B$  — стандартные ошибки  $I_0, A$  и  $B$ .

Следует отметить, что точность аппроксимации возрастает при уменьшении частоты крыла линии Рэлея. Для одноосного сегнетоэлектрика ниобата лития характерны крупномасштабные дефекты: границы зерен, дислокации, линии дислокаций, параллельные оси спонтанной поляризации. Кроме того, при концентрациях дефектов выше некоторой критической, дальнедействующие силы могут приводить к образованию сверхструктуры — упорядочению дефектных областей чаще в направлении оси спонтанной поляризации или близкой к ней. Поэтому естественно ожидать роста интенсивности рассеяния света на низких частотах, где основной вклад дает квазиупругое рассеяние света на крупномасштабных неоднородностях [24]. Возрастание интенсивности квазиупругого рассеяния света с увеличением концентрации дефектов описывалось в модели взаимодействия ангармонического осциллятора через затухание с релаксацией акустических колебаний на дефектах. В этой модели интенсивность квазиупругого рассеяния света выражается соотношением [25, 26]:

$$I(\omega, Q) = [n(\omega, T) + 1] \frac{\left[ \gamma_0 + \frac{\delta(Q)^2 \tau(Q)}{1 + \omega^2 \tau(Q)^2} \right] \omega}{\left[ \omega_0^2 + \delta(Q)^2 - \omega^2 - \frac{\delta(Q)^2}{1 + \omega^2 \tau(Q)^2} \right]^2 + \omega^2 \left[ \gamma_0 + \frac{\delta(Q)^2 \tau(Q)}{1 + \omega^2 \tau(Q)^2} \right]^2}. \quad (4)$$

Здесь  $\omega_0, \gamma_0$  — частота и затухание оптической моды  $2A_1(\text{TO})$ -типа симметрии 274 и 13 см<sup>-1</sup> соответственно; параметр взаимодействия оптической моды с релаксатором на дислокациях  $\delta(Q)$  и время релаксации  $\tau(Q)$

зависят от добротности измеряемых образцов, а следовательно, от концентрации дислокаций. Параметрами аппроксимации интенсивности квазиупругого рассеяния света соотношением (4) при различных значениях добротности образцов были затухание моды  $2A_1(\text{TO})$ -типа симметрии  $\gamma_0$ , параметр связи осциллятора с релаксатором  $\delta(Q)$  и время релаксации  $\tau(Q)$ . Результаты аппроксимации спектров квазиупругого рассеяния света по соотношению (4) приведены на рис. 5, значения параметров аппроксимации спектров квазиупругого рассеяния света — в табл. 4.



**Рис. 5.** Интенсивность КРС в образцах ниобата лития (штриховыми линиями показаны результаты аппроксимации) при различных значениях добротности  $0,35 \cdot 10^{-4}$  (1),  $0,52 \cdot 10^{-4}$  (2),  $0,85 \cdot 10^{-4}$  (3),  $1,17 \cdot 10^{-4}$  (4) и  $1,45 \cdot 10^{-4}$  (5)

Таблица 4

**Параметры, использованные для приближения данных рассеяния по соотношению (4)**

Добротность $Q, 10^{-4}$	$\omega_0, \text{cm}^{-1}$	$\gamma_0, \text{cm}^{-1}$	$\delta(Q), \text{cm}^{-1}$	$\tau(Q), \text{cm}$	Коэффициент корреляции
1,45	274	–	49,07	0,023	0,984
1,17	274	5,52	53,06	0,0236	0,995
0,85	274	12,20	81,59	0,025	0,998
0,52	274	53,55	117,78	0,028	0,998
0,35	274	113,35	142,5	0,031	0,994

Последний столбец табл. 4 содержит значения коэффициентов корреляции между рядами данных эксперимента по КРС в зависимости от частоты и значениями функции в выражении (4). Корреляция между наборами

данных очень высока, что указывает на высокую достоверность аппроксимации соотношением (4), которое учитывает взаимодействие оптического фонона с плотностью акустических фононов, активных в спектре в результате нарушения правил отбора по волновому вектору при наличии дислокаций в образцах. Константа взаимодействия между оптическим фононом и релаксацией акустических фононов на дислокациях зависит от плотности дислокаций, поэтому этот параметр зависит от добротности образцов через коэффициент поглощения звука. Тот же механизм лежит в основе зависимости времени релаксации от добротности образцов: с возрастанием плотности дислокаций увеличивается плотность конденсата акустических фононов на дислокациях, в результате эффективная масса дислокационных петель и нитей возрастает, что приводит к росту времени релаксации.

**Заключение.** Исследованы спектры квазиупругого рассеяния света в конгруэнтных кристаллах ниобата лития с дефектами стехиометрии. Эксперименты проводились на образцах, выращенных при различных скоростях вытягивания; напряжения, возникающие в образцах при таких условиях, приводили к образованию дислокаций с плотностью, пропорциональной скорости вытягивания затравки. Степень дефектности образцов оценивалась по акустической добротности, измеренной резонансным радиотехническим методом. С возрастанием концентрации дефектов (в данном случае дислокаций) происходило существенное уширение линий низкочастотных оптических мод  $A_1(TO)$ -типа симметрии с одновременным возрастанием интенсивности квазиупругого рассеяния света на крыле линии Рэлея. Поведение интенсивности рэлеевского рассеяния на дефектах хорошо описывается в модели взаимодействия квазигармонического осциллятора с затуханием и медленными движениями акустических мод на дефектах с характерным временем релаксации  $\tau(C)$ , где  $C$  — концентрация дислокаций. Сила связи между оптической модой и релаксацией акустических фононов на дефектах  $\delta^2(C)$  зависит от концентрации дефектов, и связь между этими возбуждениями происходит через затухание. Хорошее согласие эксперимента с использованной моделью позволило оценить характер зависимости затухания оптического фонона, силу связи и время релаксации от концентрации дефектов: эти величины экспоненциально возрастают при уменьшении акустической добротности (увеличении плотности дислокаций) в образцах.

Высокая чувствительность интенсивности полосы в области  $120 \text{ см}^{-1}$  и квазиупругого рассеяния света от концентрации дефектов могут служить количественными признаками степени дефектности структуры.

Причем построение калибровочной кривой для определения добротности при комнатной температуре из спектров рассеяния света можно проводить двумя способами: 1) по интенсивности рассеяния линии резонанса акустических фононов на частоте  $120 \text{ см}^{-1}$  по соотношению (2); 2) по интенсивности квазиупругого рассеяния света на низких частотах по соотношению (3). Таким образом, полученные результаты позволяют по спектрам КРС оценить степень дефектности структуры конгруэнтных кристаллов ниобата лития.

### Благодарности

Авторы выражают благодарность ведущему научному сотруднику Института химии Кольского научного центра РАН Н.В. Сидорову за полезные обсуждения методов выращивания кристаллов ниобата лития с контролируруемыми примесями.

### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Wong K.K. Properties of lithium niobate. INSPEC, 2002.
- [2] Günter P., Huignard J.-P. (eds). Photorefractive materials and their applications 1. *Springer Series in Optical Sciences*, vol. 113. New York, NY, Springer, 2006. DOI: 10.1007/b106782
- [3] Volk T., Wöhlecke M. Lithium niobate. Defects, photorefractive, and ferroelectric switching. *Springer Series in Materials Science*, vol. 115. Berlin, Heidelberg, Springer, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-3-540-70766-0>
- [4] Сидоров Н.В., Волк Т.Р., Маврин Б.Н. и др. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны. М., Наука, 2003.
- [5] Владимирцев Ю.В., Голенищев-Кутузов В.А. Индуцированное светом изменение скорости ультразвуковых волн в ниобате лития. *ФТТ*, 1980, т. 22, № 1, с. 217–218.
- [6] Golenishchev-Kutuzov V.A., Glebova N.N., Migachev S.A., et al. Contribution of paramagnetic ions to acoustic and optical properties of ferroelectrics. *Ferroelectrics*, 1985, vol. 64, no. 1, pp. 209–214. DOI: 10.1080/00150198508018722
- [7] Li-jie, Dransfeld K. The effect of laser illumination on the propagation of ultrasonic waves in single crystalline lithium niobate. *Condensed Matter.*, 1987, vol. 68, iss. 2, pp. 169–174. DOI: 10.1007/BF01304222
- [8] Akhmedzhanov F., Juraev F. Attenuation of acoustic waves in lithium niobate crystals with impurities. Attenuation of acoustic waves in lithium niobate crystals with impurities. *Proc. Acoustics 2012 Nantes Conf.*, 2012. Art. hal-00811325.
- [9] Кузьминов Ю.С. Электрооптический и нелинейно-оптический кристалл ниобата лития. М., Наука, 1987.
- [10] Сидоров Н.В., Теплякова Н.А., Яничев А.А. и др. Особенности структуры и оптические свойства кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$  (3.43–5.84 мол. %). *Неорганические материалы*, 2017, т. 53, № 5, с. 1–7.

- [11] Гилсон Т., Хендра П. Лазерная спектроскопия КР в химии. М., Мир, 1973.
- [12] Chaplot S.L., Rao R.K. Lattice dynamics of LiNbO<sub>3</sub> and KNbO<sub>3</sub>. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 1980, vol. 13, no. 5, pp. 747–756. DOI: 10.1088/0022-3719/13/5/007
- [13] Parlinski K., Li Z.Q., Kawazoe Y. Ab initio calculations of phonons in LiNbO<sub>3</sub>. *Phys. Rev. B*, 2000, vol. 61, iss. 1, pp. 272–278. DOI: 10.1103/PhysRevB.61.272
- [14] Caciuc V., Postnikov A.V., Borstel G. Ab initio structure and zone-center phonons in LiNbO<sub>3</sub>. *Phys. Rev. B*, 2000, vol. 61, iss. 13, pp. 8806–8813. DOI: 10.1103/PhysRevB.61.8806
- [15] Суровцев Н.В., Малиновский В.К., Пугачев А.М. и др. Природа низкочастотного комбинационного рассеяния света в конгруэнтных кристаллах ниобата лития. *ФТТ*, 2003, т. 45, № 3, с. 505–512.
- [16] Сидоров Н.В., Крук А.А., Яничев А.А. и др. Температурные исследования спектров комбинационного рассеяния света стехиометрического и конгруэнтного кристаллов ниобата лития. *Оптика и спектроскопия*, 2014, т. 117, № 4, с. 577–589. DOI: 10.7868/S0030403414100201
- [17] Okamoto Y., Wang Pin-chu, Scott J.F. Analysis of quasielastic light scattering in LiNbO<sub>3</sub> near T<sub>c</sub>. *Phys. Rev. B*, 1985, vol. 32, iss. 10, pp. 6787–6792. DOI: 10.1103/PhysRevB.32.6787
- [18] Аникьев А.А., Горелик В.С., Умаров Б.С. Комбинационное рассеяние света на акустических бифонах в ниобате лития. *Препринт ФИАН СССР*, 1984, № 154.
- [19] Аникьев А.А. Плотность одно- и двухчастичных состояний в кристаллах ниобата лития. *Инженерный журнал. Наука и инновации*, 2013, № 7 (19). DOI: 10.18698/2308-6033-2013-7-837
- [20] Chowdhury N.R., Peckham J.E., Saunderson D.H. A neutron inelastic scattering study of LiNbO<sub>3</sub>. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 1978, vol. 11, no. 8, pp. 1671–1684. DOI: 10.1088/0022-3719/11/8/029
- [21] Сидоров Н.В., Яничев А.А., Палатников М.Н. и др. Эффекты упорядочения структурных единиц катионной подрешетки кристаллов LiNbO<sub>3</sub>:Zn и их проявление в спектре комбинационного рассеяния света. *Оптика и спектроскопия*, 2014, т. 116, № 2, с. 306–315.
- [22] Сидоров Н.В., Палатников М.Н. Спектры комбинационного рассеяния света сильно легированных магнием и цинком кристаллов ниобата лития. *Оптика и спектроскопия*, 2016, т. 121, № 6, с. 907–915.
- [23] Кривоглаз М.А. Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов в неидеальных кристаллах. М., Наука, 1967.
- [24] Jäckle J. Low frequency Raman scattering in glasses. In: Phillips W.A. (eds). *Amorphous solids: low-temperature properties. Topics in Current Physics*, vol. 24, pp. 135–160. Berlin, Heidelberg, Springer, 1981. DOI: [https://doi.org/10.1007/978-3-642-81534-8\\_8](https://doi.org/10.1007/978-3-642-81534-8_8)

[25] Feder J. Local properties at phase transition. North-Holland, 1976.

[26] Bruce A.D., Cowley R.A. Structural phase transitions III. Critical dynamics and quasi-elastic scattering. *Adv. Phys.*, 1980, vol. 29, no. 1, pp. 219–321.

DOI: 10.1088/0022-3719/16/21/012

**Аникьев Анатолий Анатольевич** — д-р физ.-мат. наук, профессор кафедры «Лазерные и оптико-электронные приборы и системы» МГТУ им. Н.Э. Баумана (Российская Федерация, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1).

**Умаров Максуджон Файзулович** — д-р физ.-мат. наук, профессор кафедры биомедицинской техники ВоГУ (Российская Федерация, 160000, Вологда, ул. Ленина, д. 15).

**Аникьева Эмилия Николаевна** — старший преподаватель кафедры математики, физики и информационных технологий Мичуринского ГАУ (Российская Федерация, 393760, Тамбовская обл., Мичуринск, ул. Интернациональная, д. 101).

**Просьба ссылаться на эту статью следующим образом:**

Аникьев А.А., Умаров М.Ф., Аникьева Э.Н. Квазиупругое и низкочастотное комбинационное рассеяние света в кристаллах ниобата лития с дефектами стехиометрии. *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки*, 2019, № 2, с. 32–50. DOI: 10.18698/1812-3368-2019-2-32-50

**QUASIELASTIC AND LOW-FREQUENCY RAMAN LIGHT SCATTERING IN LITHIUM NIOBATE CRYSTALS WITH STOICHIOMETRIC DEFECTS**

A.A. Anikiev<sup>1</sup>

aaanikyev@mail.ru

M.F. Umarov<sup>2</sup>

umma54@rambler.ru

E.N. Anikieva<sup>3</sup>

korol\_0909@mail.ru

<sup>1</sup> Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russian Federation

<sup>2</sup> Vologda State University, Vologda, Russian Federation

<sup>3</sup> Michurinsk State Agrarian University, Michurinsk, Tambov Region, Russian Federation

---

**Abstract**

The paper investigates quasielastic light scattering spectra at a temperature of 296 K in lithium niobate samples of various degrees of imperfection as measured by means of the acoustic quality factor. We performed a quantitative spectrum analysis in the 0–70 cm<sup>-1</sup> frequency range for samples with different Q-factor values in a model accounting for the connection between a low-frequency optical mode of the A<sub>1</sub>(TO)

**Keywords**

*Dislocations, acoustic quality factor, Raman light scattering, lithium niobate, stoichiometry*

symmetry type and the acoustic density of states observed in a spectrum as a result of violating the wavevector selection rule in a stoichiometrically defective crystal. The results of comparing these simulations to experimental data show that stoichiometrical defects significantly contribute to the quasielastic light scattering intensity in congruent lithium niobate crystals

Received 17.04.2018

© Author(s), 2019

## REFERENCES

- [1] Wong K.K. Properties of lithium niobate. INSPEC, 2002.
- [2] Günter P., Huignard J.-P. (eds). Photorefractive materials and their applications 1. *Springer Series in Optical Sciences*, vol. 113. New York, NY, Springer, 2006. DOI: 10.1007/b106782
- [3] Volk T., Wöhlecke M. Lithium niobate. Defects, photorefraction, and ferroelectric switching. *Springer Series in Materials Science*, vol. 115. Berlin, Heidelberg, Springer, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-3-540-70766-0>
- [4] Sidorov N.V., Volk T.R., Mavrin B.N., et al. Niobat litiya: defekty, fotorefraktsiya, kolebatel'nyy spektr, polyaritony [Lithium niobate: defects, photorefraction, vibration spectrum, polaritons]. Moscow, Nauka Publ., 2003.
- [5] Vladimirtsev Yu.V., Golenishchev-Kutuzov V.A. Change of ultrasound waves speed in lithium niobate, induced by light. *FTT*, 1980, vol. 22, no. 1, pp. 217–218 (in Russ.).
- [6] Golenishchev-Kutuzov V.A., Glebova N.N., Migachev S.A., et al. Contribution of paramagnetic ions to acoustic and optical properties of ferroelectrics. *Ferroelectrics*, 1985, vol. 64, no. 1, pp. 209–214. DOI: 10.1080/00150198508018722
- [7] Li-jie, Dransfeld K. The effect of laser illumination on the propagation of ultrasonic waves in single crystalline lithium niobate. *Condensed Matter.*, 1987, vol. 68, iss. 2, pp. 169–174. DOI: 10.1007/BF01304222
- [8] Akhmedzhanov F., Juraev F. Attenuation of acoustic waves in lithium niobate crystals with impurities. Attenuation of acoustic waves in lithium niobate crystals with impurities. *Proc. Acoustics 2012 Nantes Conf.*, 2012. Art. hal-00811325.
- [9] Kuzminov Yu.S. Elektroopticheskiy i nelineyno-opticheskiy kristall niobata litiya [Electro-optical and nonlinear optical crystal lithium niobate]. Moscow, Nauka Publ., 1987.
- [10] Sidorov N.V., Teplyakova N.A., Yanichev A.A., et al. Structure and optical properties of LiNbO<sub>3</sub>:ZnO (3.43–5.84 mol %) crystals. *Inorg. Mater.*, 2017, vol. 53, iss. 5, pp. 489–495. DOI: 10.1134/S002016851705017X
- [11] Gilson T.R., Hendra P.J. Laser Raman spectroscopy. Wiley, 1970.
- [12] Chaplot S.L., Rao K.R. Lattice dynamics of LiNbO<sub>3</sub> and KNbO<sub>3</sub>. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 1980, vol. 13, no. 5, pp. 747–756. DOI: 10.1088/0022-3719/13/5/007
- [13] Parlinski K., Li Z.Q., Kawazoe Y. Ab initio calculations of phonons in LiNbO<sub>3</sub>. *Phys. Rev. B*, 2000, vol. 61, iss. 1, pp. 272–278. DOI: 10.1103/PhysRevB.61.272

- [14] Caciuc V., Postnikov A.V., Borstel G. Ab initio structure and zone-center phonons in LiNbO<sub>3</sub>. *Phys. Rev. B*, 2000, vol. 61, iss. 13, pp. 8806–8813.  
DOI: 10.1103/PhysRevB.61.8806
- [15] Surovtsev N.V., Malinovskii V.K., Pugachev A.M., et al. The nature of low-frequency Raman scattering in congruent melting crystals of lithium niobate. *Phys. Solid State*, 2003, vol. 45, iss. 3, pp. 534–541. DOI: 10.1134/1.1562243
- [16] Sidorov N.V., Kruk A.A., Yanichev A.A., et al. Temperature investigations of Raman spectra of stoichiometric and congruent lithium niobate crystals. *Opt. Spectrosc.*, 2014, vol. 117, iss. 4, pp. 560–571. DOI: 10.1134/S0030400X14100208
- [17] Okamoto Y., Wang Pin-chu, Scott J.F. Analysis of quasielastic light scattering in LiNbO<sub>3</sub> near  $T_C$ . *Phys. Rev. B*, 1985, vol. 32, iss. 10, pp. 6787–6792.  
DOI: 10.1103/PhysRevB.32.6787
- [18] Anikiev A.A., Gorelik V.S., Umarov B.S. Combined light scattering on acoustic biphonons in lithium niobate. *Preprint FIAN SSSR*, 1984, no. 154 (in Russ.).
- [19] Anikjev A.A. One- and two-phonon density of states in lithium niobate crystals. *Inzhenernyy zhurnal: nauka i innovatsii* [Engineering Journal: Science and Innovation], 2013, no. 7 (19) (in Russ.). DOI: 10.18698/2308-6033-2013-7-837
- [20] Chowdhury N.R., Peckham J.E., Saunderson D.H. A neutron inelastic scattering study of LiNbO<sub>3</sub>. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 1978, vol. 11, no. 8, pp. 1671–1684.  
DOI: 10.1088/0022-3719/11/8/029
- [21] Sidorov N.V., Yanichev A.A., Palatnikov M.N., et al. Effects of the ordering of structural units of the cationic sublattice of LiNbO<sub>3</sub>:Zn crystals and their manifestation in Raman spectra. *Opt. Spectrosc.*, 2014, vol. 116, iss. 2, pp. 281–290.  
DOI: 10.1134/S0030400X14010202
- [22] Sidorov N.V., Palatnikov M.N. Raman spectra of lithium niobate crystals heavily doped with zinc and magnesium. *Opt. Spectrosc.*, 2016, vol. 121, iss. 6, pp. 842–850.  
DOI: 10.1134/S0030400X16120225
- [23] Krivoglaz M.A. Teoriya rasseyaniya rentgenovskikh luchey i teplovykh neytronov v neideal'nykh kristallakh [X-ray and thermal neutrons scattering theory in imperfect crystals]. Moscow, Nauka Publ., 1967.
- [24] Jäckle J. Low frequency Raman scattering in glasses. In: Phillips W.A. (eds). *Amorphous solids: low-temperature properties. Topics in Current Physics*, vol. 24, pp. 135–160. Berlin, Heidelberg, Springer, 1981. DOI: [https://doi.org/10.1007/978-3-642-81534-8\\_8](https://doi.org/10.1007/978-3-642-81534-8_8)
- [25] Feder J. Local properties at phase transition. North-Holland, 1976.
- [26] Bruce A.D., Cowley R.A. Structural phase transitions III. Critical dynamics and quasi-elastic scattering. *Adv. Phys.*, 1980, vol. 29, no. 1, pp. 219–321.  
DOI: 10.1088/0022-3719/16/21/012

**Anikiev A.A.** — Dr. Sc. (Phys.-Math.), Professor, Department of Laser and Optoelectronic Instruments and Systems, Bauman Moscow State Technical University (2-ya Baumanskaya ul. 5, str. 1, Moscow, 105005 Russian Federation).

**Umarov M.F.** — Dr. Sc. (Phys.-Math.), Professor, Department of Biomedical Engineering, Vologda State University (Lenina ul. 15, Vologda, 160000 Russian Federation).

**Anikieva E.N.** — Assist. Professor, Department of Mathematics, Physics and Computer Science, Michurinsk State Agrarian University (Internatsionalnaya ul. 101, Michurinsk, Tambov Region, 393760 Russian Federation).

**Please cite this article in English as:**

Anikiev A.A., Umarov M.F., Anikieva E.N. Quasielastic and low-frequency Raman light scattering in lithium niobate crystals with stoichiometric defects. *Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Natural Sciences*, 2019, no. 2, pp. 32–50 (in Russ.). DOI: 10.18698/1812-3368-2019-2-32-50

	<p>В Издательстве МГТУ им. Н.Э. Баумана вышел в свет учебник авторов <b>А.А. Гурова, П.В. Слитикова, Ж.Н. Медных</b></p> <p><b>«Химия: теория и практика. Металлы и сплавы»</b></p> <p>Учебник является оригинальным изданием и не имеет аналогов среди литературы по химии, используемой в учебном процессе технических университетов и вузов. По содержанию и структуре книга представляет собой совокупность учебника и практикума и состоит из трех разделов. Первый посвящен современным вопросам классификации, строения, получения и очистки металлов. Во втором разделе рассмотрены основные физические и химические свойства металлов. Третий раздел содержит материал, охватывающий сплавы и растворы в металлических системах. Учебник соответствует государственному образовательному стандарту по химии для технических направлений и специальностей и предназначен для студентов 1-3-го курсов.</p> <p><b>По вопросам приобретения обращайтесь:</b> 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1 +7 (499) 263-60-45 press@bmstu.ru <a href="http://baumanpress.ru">http://baumanpress.ru</a></p>
--	--