

Научная статья
УДК 535:361:456.34:882
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.065

СТРУКТУРНАЯ ОДНОРОДНОСТЬ БОРОСОДЕРЖАЩЕГО КРИСТАЛЛА НИОБАТА ЛИТИЯ

Р. А. Титов¹, М. В. Смирнов², Н. В. Сидоров³, М. Н. Палатников⁴, А. С. Крылов⁵, А. Н. Втюрин⁶

^{1–4}Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева
Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия

^{5,6}Институт физики им. Л.В. Киренского Красноярского научного центра СО РАН, Красноярск, Россия

⁶Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

¹r.titov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-7907-623X>

²m.smirnov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0003-2645-5524>

³n.sidorov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0003-1075-7421>

⁴m.palatnikov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0001-9686-0563>

⁵shusy@iph.krasn.ru, <http://orcid.org/0000-0001-8949-0584>

⁶vturin@iph.krasn.ru, <http://orcid.org/0000-0002-8816-4995>

Аннотация

Методами спектроскопии комбинационного рассеяния света и фотолюминесценции исследована структурная однородность монокристаллической буллы $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ (0,83 мол. % B_2O_3 в шихте). Обнаружено, что вырезанные из разных частей боросодержащей буллы параллелепипеды $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ (1 и 2) обладают близкой стехиометрией, приближенной к 1. Наличие поляронной люминесценции в ближней ИК-области спектра подтверждает отличие состава кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ (2) от строго стехиометрического состава.

Ключевые слова:

ниобат лития, легирование бором, спектроскопия комбинационного рассеяния света, поляронная люминесценция

Финансирование:

государственное задание по теме НИР № FMEZ-2022-0016.

Для цитирования:

Структурная однородность боросодержащего кристалла ниобата лития / Р. А. Титов [и др.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 395–402. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.065.

Original article

STRUCTURAL UNIFORMITY OF BORON-CONTAINING LITHIUM NIOBATE CRYSTAL

R. A. Titov¹, M. V. Smirnov², N. V. Sidorov³, M. N. Palatnikov⁴,

A. S. Krylov⁵, A. N. Vtyurin⁶

^{1–4}I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials
of the Kola Science Centre of RAS, Apatity, Russia

^{5,6}L. V. Kirensky Institute of Physics of the Krasnoyarsk Science Centre SB RAS, Krasnoyarsk, Russia

⁶Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia

¹r.titov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-7907-623X>

²m.smirnov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0003-2645-5524>

³n.sidorov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0003-1075-7421>

⁴m.palatnikov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0001-9686-0563>

⁵shusy@iph.krasn.ru, <http://orcid.org/0000-0001-8949-0584>

⁶vturin@iph.krasn.ru, <http://orcid.org/0000-0002-8816-4995>

Abstract

The structural uniformity of a single-crystal $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ (0.83 mol. % B_2O_3 in the charge) boule was studied by Raman spectroscopy and photoluminescence. It was found that $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ (1 and 2) parallelepipeds cutting from different parts of a boron-containing boule had stoichiometry, close to 1. The presence of polaron luminescence in the near-IR region of the spectrum confirms the difference in the composition of the $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ (2) crystal from the strictly stoichiometric composition.

Keywords:

lithium niobate, doping by boron, Raman spectroscopy, polaron luminescence

Funding:

the state task on the topic of research No. FMEZ-2022-0016.

For citation:

Structural uniformity of boron-containing lithium niobate crystal / R. A. Titov [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 395–402. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.065.

Введение

Нелинейно-оптический сегнетоэлектрический монокристалл ниобата лития (LiNbO_3) является широко востребованным материалом, который находит своё применение в различных устройствах электронной техники. Несмотря на использование монокристалла ниобата лития в промышленности уже более 60 лет [1–3], до сих пор существуют нерешённые фундаментальные и технологические проблемы получения стехиометрических ($\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$, $R = [\text{Li}]/[\text{Nb}] = 1$) и близких к стехиометрическим по составу ($R = [\text{Li}]/[\text{Nb}] \approx 1$) монокристаллов высокой композиционной и структурной однородности [4]. Для получения таких кристаллов необходимо комплексное исследование особенностей локальной структуры кристаллов в тесной взаимосвязи с особенностями технологий подготовки прекурсоров, шихты и выращивания монокристаллов.

Из существующих на сегодняшний день подходов к получению стехиометрического и близкого к нему по составу кристаллов ниобата лития многообещающей является разрабатываемая в Институте химии и технологии редких элементов и минерального сырья КНЦ РАН технология, заключающаяся в использовании в качестве легирующей добавки и одновременно флюса производных неметаллического элемента бора [4]. Боросодержащие кристаллы ниобата лития ($\text{LiNbO}_3\text{:B}$) обладают стехиометрией, близкой к 1, высокой оптической и композиционной однородностью, повышенным упорядочением структурных единиц катионной подрешётки, по сравнению с кристаллом ниобата лития конгруэнтного состава, а также высокой стойкостью к повреждению лазерным излучением. Комплексные исследования кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ разного генезиса обобщены в монографии [4].

Важным критерием технологии получения высокосовершенных монокристаллов ниобата лития является степень его структурной и композиционной однородности. Ниобат лития — это нестехиометрическая кислородно-октаэдрическая фаза переменного состава с широкой областью гомогенности на фазовой диаграмме $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ (от 44,5 до 50,5 мол. % Li_2O при 1460 K), существенно сужающейся с понижением температуры. При этом стехиометрический состав реального кристалла фактически находится на границе области гомогенности [1]. В идеальном стехиометрическом кристалле ниобата лития вдоль полярной оси кристалла должно сохраняться отношение $R = 1$ и проследиваться следующее заполнение кислородных октаэдров O_6 основными катионами металлов [5]: ... – Li – Nb – вакантный октаэдр ($\square$) – Li – ... и т. д. В случае же реальных кристаллов, состав которых отличен от стехиометрического, идеальный порядок чередования структурных единиц катионной подрешётки вдоль полярной оси существенно нарушен и в катионной подрешётке существует множество точечных дефектных центров в виде катионов и вакансий, расположенных не в своих позициях идеальной структуры: Nb_{Li} , Nb_{V} , V_{Li} , V_{Nb} и др. [1, 2, 5]. Присутствие дефектных центров, в частности дефектов Nb_{Li} , и люминесцентно-активных примесных элементов в структуре кристалла можно подтвердить наличием в ближней ИК-области спектра полярной люминесценции [6, 7]. Проанализировать степень структурной однородности кристаллов можно с использованием методов, обладающих высокой локальностью: лазерной коноскопии, фотоиндуцированного рассеяния света (ФИРС), спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). Однако лазерная коноскопия и ФИРС, фиксирующие только искажения структуры, не дают информации об особенностях структуры кристалла. В то же время спектры КРС как первого, так и второго порядков чрезвычайно чувствительны к изменению взаимодействий между структурными единицами кристалла. Следовательно, они чувствительны к процессам перестройки структуры кристалла, к изменению состояния его дефектности, к различным процессам «порядок-беспорядок», происходящим в кристалле. Анализируя поведение основных параметров спектральных линий (частоту, ширину, параметр формы, интенсивность) в спектре КРС кристалла LiNbO_3 , можем обнаружить важную информацию о происходящих при изменении состава и технологий получения монокристалла процессах

разупорядочения катионной подрешётки и процессах деформации кислородно-октаэдрических кластеров MeO_6 (Me — основные или примесные катионы), определяющих нелинейно-оптические и сегнетоэлектрические свойства кристалла LiNbO_3 [1].

В данной работе по спектрам КРС в поляризованном излучении ориентированных монокристаллических образцов, вырезанных с разных частей боросодержащей монокристаллической булы состава $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ (0,83 мол. % B_2O_3 в шихте), полученной по технологии прямого твердофазного легирования шихты конгруэнтного состава оксидом бора, оценена структурная однородность булы $\text{LiNbO}_3\text{:B}$. Для оценки наличия поляронных центров свечения в кристалле $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ (0,83 мол. % B_2O_3 в шихте) исследовалась её фотолюминесценция в ближнем ИК-диапазоне.

Эксперимент

Легированная шихта для выращивания кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ (0,83 мол. % B_2O_3 в шихте) была получена введением легирующей добавки (B_2O_3) квалификации ос. ч. в шихту конгруэнтного состава [8–10]. Гранулированная шихта конгруэнтного состава для выращивания кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ (0,83 мол. % B_2O_3 в шихте) была получена из смеси $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{:Nb}_2\text{O}_5\text{:B}_2\text{O}_3$ [8, 9]. Карбонат лития и пентаоксид ниобия были взяты в соотношении конгруэнтного состава плавления ($R = 0,946$), а количество боросодержащего агента (оксида бора) было рассчитано на номинально чистый пентаоксид ниобия. Отметим, что легирующий компонент (B_2O_3) подвергали длительному измельчению перед его введением в шихту по причине его высокой твёрдости и гигроскопичности [10].

Исследуемый в данной работе кристалл был выращен на ростовой установке «Кристалл 2» в направлении (001) методом Чохральского в воздушной атмосфере из платиновой оснастки. Выращивание кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ (0,83 мол. % B_2O_3 в шихте) осуществляли из платинового тигля диаметром 100 мм в условиях осевого температурного градиента, равного 6 град/мм. Скорость вращения составляла 10–12 об/мин, скорость роста — приблизительно 4,42–5,35 мм/час при скорости перемещения кристалла примерно 2,8–5,0 мм/час. Длина цилиндрической части булы и диаметр составили приблизительно 25 и 45 мм соответственно.

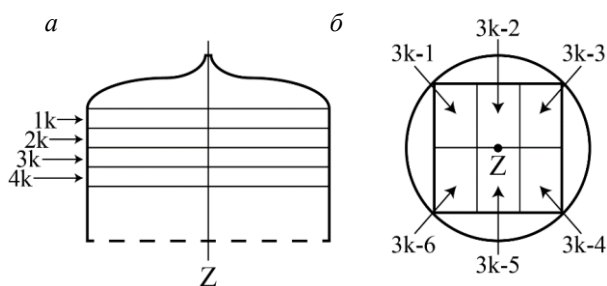


Рис. 1. Приблизительная схема нарезки параллелепипедов для исследований из булы ниобата лития (Z — ось роста кристалла): a и b — нумерация слоёв и параллелепипедов соответственно

Поскольку монокристаллы ниобата лития имеют широко развитую доменную и дефектную структуру, кристалл $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ (0,83 мол. % B_2O_3 в шихте) после выращивания подвергли термической и электротермической обработке [11]. Для исследований спектров КРС из выращенной булы ниобата лития вырезались параллелепипеды размером приблизительно $9 \times 3 \times 5$ мм, рёбра которых совпадали по направлению с кристаллографическими осями X , Y , Z (Z — полярная ось кристалла). Приблизительная схема нарезки параллелепипедов из булы $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ (0,83 мол. % B_2O_3 в шихте) для исследований

представлена на рис. 1. В данной работе для исследования спектров КРС были выбраны параллелепипеды 3k-1 и 3k-4 (далее — $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ (1) и $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ (2) соответственно).

Спектры комбинационного рассеяния света исследуемых в данной работе кристаллов были зарегистрированы в 180-градусной геометрии рассеяния $Y(ZZ)Y$ на спектрографе T64000 (Horiba Jobin-Yvon, Lille, Франция). Для возбуждения спектров КРС использовался лазер Spectra-Physics Excelsior 532-300-CDRH (Spectra-Physics, Santa Clara, США) с длиной волны возбуждающего лазерного излучения 532,0 нм (мощность 5 мВт). Для обработки экспериментальных данных и определения основных параметров спектральных линий по спектрам КРС исследуемых образцов и представлению

полученных результатов был использован пакет программ: LabSpec 5.5 и Origin 8.1. Погрешность определения параметров линий для интенсивности — $\pm 5\%$, для частот и полуширин спектральных пиков — ± 1 и $\pm 2\text{ см}^{-1}$ соответственно.

Спектры фотолюминесценции ближнего ИК-диапазона ($\lambda = 700\text{--}1000\text{ нм}$) исследуемого образца были зарегистрированы с помощью спектрографа SOL SL-100M с ПЗС-детектором FLI ML 1107 BlackIlluminated (Hamamatsu). He-Cd лазер ($\lambda_{\text{возб}} = 325\text{ нм}$, 15 мВт) в непрерывном режиме работы использовался в качестве источника возбуждения. Возбуждение проводилось в трёх точках поверхности кристалла для усреднения спектра фотолюминесценции. Из каждого спектра фотолюминесценции вычитался фоновый сигнал.

Результаты исследований

Кристалл ниобата лития является анизотропным материалом, в связи с чем при изменении геометрии рассеяния при регистрации спектра КРС (например, с $Y(ZX)Y$ на $Y(ZZ)Y$) обнаруживаются различные фундаментальные колебания. При этом полносимметричные фундаментальные колебания $A_1(\text{TO})$ -типа симметрии более интенсивные по сравнению с фундаментальными колебаниями $E(\text{TO})$ -типа симметрии [12]. На рис. 2а приведены спектры КРС кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ (1 и 2), зарегистрированные в геометрии рассеяния $Y(ZZ)Y$, в которой обнаружены все 4 линии, разрешённые правилами отбора и соответствующие фундаментальным колебаниям $A_1(\text{TO})$ -типа симметрии: линия с частотой 252 см^{-1} ($A_1(\text{TO1})$), соответствующая колебаниям ионов Nb вдоль оси Z относительно кислородного октаэдра; линия с частотой 274 см^{-1} ($A_1(\text{TO2})$), соответствующая колебаниям ионов Li и Nb в противофазе; линия с частотой 331 см^{-1} ($A_1(\text{TO3})$), соответствующая вращательным и деформационным изменениям ионов кислорода кислородных октаэдров O_6 перпендикулярно оси Z; линия с частотой 632 см^{-1} ($A_1(\text{TO4})$), соответствующая полносимметричным («дышащим») колебаниям атомов кислорода кислородных октаэдров O_6 [12, 13]. Основные параметры этих спектральных линий для исследованных монокристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ (1 и 2) приведены в табл. 1.

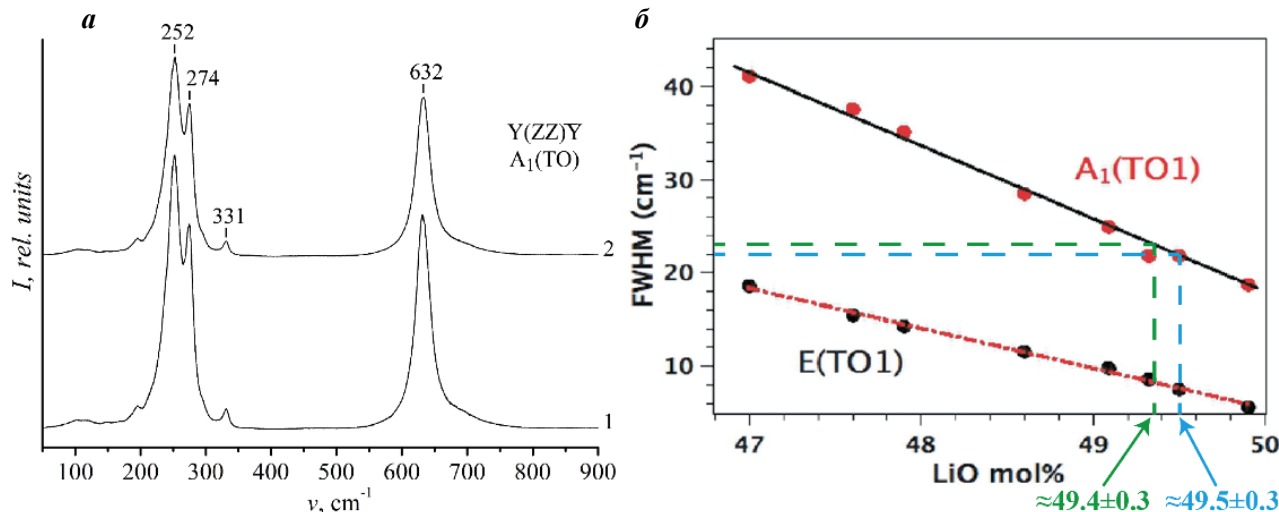


Рис. 2. Спектры КРС (а) в геометрии рассеяния $Y(ZZ)Y$ ($A_1(\text{TO})$) при температуре 293 К монокристаллов: 1 — $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ (1), 2 — $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ (2); зависимость полуширины спектральных линий (см^{-1}), соответствующих колебаниям $A_1(\text{TO1})$ и $E(\text{TO1})$ типа симметрии, от состава кристалла ниобата лития (б) по данным работы [12]. На рисунок авторов [12] нанесены пунктирные линии, соответствующие величине полуширины обнаруженных в настоящей работе спектральных линий, соответствующих колебаниям $A_1(\text{TO1})$: синяя — для кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ (1), зелёная — для кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ (2)

Из рис. 2 видно, что спектры комбинационного рассеяния света кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ (1 и 2) хорошо совпадают, при этом величины частот и полуширин спектральных линий в пределах ошибки эксперимента (см. «Эксперимент») схожи, на основе чего можно сделать вывод о высокой степени

структурной однородности выращенной боросодержащей були. Однако при обработке спектров КРС кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ (1 и 2) также были обнаружены малоинтенсивные дополнительные линии, не предусмотренные правилами отбора для поляризационной геометрии $Y(ZZ)Y$: для кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ (1) — 102, 120, 156, 194, 219, 234, 295 и 685 см^{-1} ; для кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ (2) — 100, 119, 158, 195, 211, 234, 294 и 687 см^{-1} . Линии с частотами 102 (100) и 120 (119) см^{-1} соответствуют двухчастичным состояниям акустических фононов с суммарным волновым вектором, равным нулю [1]. Наличие других дополнительных линий может быть обусловлено как ошибками поляризационных измерений, так и особенностями состояния дефектной структуры кристаллов. Вопрос о проявлении в спектре КРС дополнительных линий, не предусмотренных правилами отбора для данной геометрии рассеяния, в настоящее время является дискуссионным.

Таблица 1

Основные параметры (ν и S , см^{-1}) линий $A_1(\text{TO})$ -типа симметрии, проявляющихся в спектрах КРС монокристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ (1 и 2), в геометрии рассеяния $Y(ZZ)Y$ при T , равной 293 К

Тип колебания	$\text{LiNbO}_3\text{:B}$ (1)		$\text{LiNbO}_3\text{:B}$ (2)	
	ν	S	ν	S
$A_1(\text{TO}1)$	252	22	252	23
$A_1(\text{TO}2)$	274	15	275	14
$A_1(\text{TO}3)$	331	11	331	11
$A_1(\text{TO}4)$	632	26	632	26

Авторы работ [1, 12] показали, что путём анализа величины полуширины спектральной линии, соответствующей фундаментальным колебаниям $A_1(\text{TO}1)$ -типа симметрии, можно оценить содержание щелочного компонента (Li_2O) в кристалле ниобата лития (рис. 2б). Вероятно, такой подход можно использовать как экспресс-оценку величины стехиометрии.

Нами на рис. 2б нанесены пунктирные линии, позволившие определить ориентировочную величину стехиометрии кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ (1 и 2) по результатам работы авторов [12]. Таким образом: для кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ (1) $R \approx [49,5]/[50,5] \approx 0,980$, для кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ (2) $R \approx [49,4]/[50,6] \approx 0,976$. Полученные результаты подтверждают приближение R кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ (1 и 2), выращенных из расплава с $R = 0,946$, к 1, что хорошо согласуется с полученными нами ранее результатами определения величины R для кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ (0,83 мол. % B_2O_3 в шихте) [4]: $R = 0,970$, полученная на основе ИК-спектров поглощения в области валентных колебаний ОН-групп, и $0,982$ (49,54 мол. % Li_2O) $< R < 1,011$ (50,28 мол. % Li_2O), полученная на основе эмпирических формул, выведенных рядом авторов [14, 15], с учётом температуры Кюри.

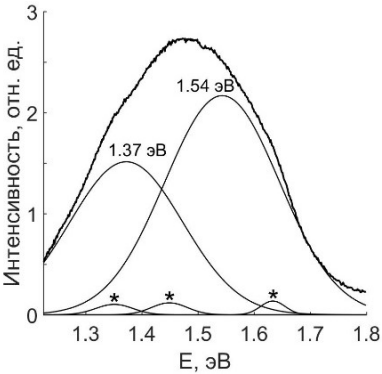


Рис. 3. Спектр фотолюминесценции кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ (2) после разложения на ряд индивидуальных полос излучения. Звёздочка обозначает малоинтенсивные максимумы

На рис. 3 представлен спектр фотолюминесценции в ближней ИК-области кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ (2). Видно, что полоса является сложной и состоит, по крайней мере, из пяти полос, каждая из которых является результатом излучательных переходов электронных релаксаций в процессе фотовозбуждения. Разложение экспериментального спектра фотолюминесценции проводилось на ряд гауссовых функций. Количество индивидуальных гауссовых полос было выбрано на основании литературных данных [6] и формы экспериментальной кривой. Коэффициент детерминации R^2 равен 0,9987. В табл. 2 приведены параметры (I — интенсивность,

E и ΔE — положение и полуширина) индивидуальных полос люминесценции. Природа малоинтенсивных полос излучения может быть связана, например, с такими люминесцентными примесями, как примесные ионы Cr^{3+} , которые локализуются в разных структурных позициях решётки [7].

Таблица 2

Параметры индивидуальных полос излучения в спектре
фотолюминесценции кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ (2)

Параметр	Номер полосы				
	1	2	3	4	5
Интенсивность I , отн. ед.	1028	15135	1179	21676	1357
Положение E , эВ	1,351	1,373	1,449	1,543	1,633
Полуширина ΔE , эВ	0,078	0,236	0,075	0,240	0,051

Фотолюминесценция в ближней ИК-области спектра кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ (2) содержит две основные полосы излучения при 1,37 и 1,54 эВ (см. рис. 3). На основе анализа специализированной литературы было установлено, что их интенсивности зависят от стехиометрии, типа легирующей примеси и технологии получения [16–18]. Относительно слабая поляронная люминесценция наблюдается в кристаллах LiNbO_3 , состав которых близок к строго стехиометрическому соотношению ($R = 1$) — технология VTE ($C_{\text{Li}} = 49,97$ мол. %) и технология двойного тигля, при возбуждении в полосе поглощения биполяронов $\text{Nb}_{\text{Li}}-\text{Nb}_{\text{Nb}}$. Последнее приводит к распаду биполарона на поляроны малого радиуса, часть из которых излучает в ближней ИК-области спектра. В кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ (2) наблюдается поляронная люминесценция, что говорит о наличии дефектов Nb_{Li} , как следствие, стехиометрия данного кристалла $C_{\text{Li}} < 50$ мол. %, что подтверждается данными КРС.

Выводы

Анализ спектров КРС в поляризованном излучении монокристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ (1 и 2), вырезанных в виде параллелепипедов из разных частей боросодержащей були $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ (0,83 мол. % B_2O_3 в шихте), полученной по технологии прямого твёрдофазного легирования шихты конгруэнтного состава оксидом бора, показал их высокую степень структурной однородности: в пределах ошибок эксперимента полуширина и частота разрешённых правилами отбора спектральных линий 252, 274, 331 и 632 cm^{-1} соответственно идентичны. Исследованные боросодержащие образцы $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ (1 и 2) обладают близкой величиной стехиометрии (от $R \approx 0,976$ до $R \approx 0,980$), но не характеризуются строго стехиометрическим составом. Наличие поляронной люминесценции в ближней ИК-области спектра подтверждает отличие состава кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ (2) от строго стехиометрического.

Список источников

1. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны / Н. В. Сидоров [и др.]. М.: Наука, 2003. 255 с.
2. Volk T., Wöhlecke M. Lithium niobate. Defects, photorefractive and ferroelectric switching. Berlin: Springer, 2008. 250 p.
3. Abrahams S. C., Reddy J. M., Bernstein J. L. Ferroelectric lithium niobate. 3. Single crystal x-ray diffraction study at 24 °C // J. Physics and Chemistry of Solids. 1966. Vol. 27, I. 6–7. P. 997–1012.
4. Монокристаллы ниобата и танталата лития разного состава и генезиса / Н. В. Сидоров [и др.]. М.: Рос. акад. наук, 2022. 288 с.
5. Кузьминов Ю. С. Электрооптический и нелинейнооптический кристалл ниобата лития. М.: Наука, 1987. 262 с.
6. Polaron-mediated luminescence in lithium niobate and lithium tantalate and its domain contrast / P. Reichenbach [et al.] // Crystals. 2018. Vol. 8. P. 214–262.

7. Cr^{3+} luminescence quenching in stoichiometric lithium niobate crystals V. V. Galutskiy [et al.] // J. Non-Crystalline Solids. 2006. Vol. 352. P. 2395–2398.
8. Sidorov N. V., Serebryakov Y. A. The structural orderings and photorefraction in lithium niobate admixed crystals // Ferroelectrics. 1994. Vol. 160, I. 1. P. 101–105.
9. Палатников М. Н., Сидоров Н. В., Калинин В. Т. Технология управляемого синтеза монокристаллических и керамических материалов на основе ниобатов-танталатов щелочных металлов // Цв. металлы. 2000. № 10. С. 54–60.
10. Получение и свойства кристаллов ниобата лития, выращенных из расплавов конгруэнтного состава, легированных бором / М. Н. Палатников [и др.] // Труды Колского научного центра РАН. Химия и материаловедение. 2015. Т. 5. № 31. С. 434–438.
11. Фундаментальные аспекты технологии сильнолегированных кристаллов ниобата лития / М. Н. Палатников [и др.]. Апатиты: КНИЦ РАН, 2017. 241 с.
12. Fontana M. D., Bourson P. Microstructure and defects probed by Raman spectroscopy in lithium niobate crystals and devices // J. Applied Physics Reviews. 2015. Vol. 2. P. 040602 (1-14).
13. Caciuc V., Postnikov A. V., Borstel G. *Ab initio* structure and zone-center phonons in LiNbO_3 // Physical Review B. 2000. Vol. 61, No. 13. P. 8806–8813.
14. O'Bryan H. M., Gallagher P. K., Brandle C. D. Congruent composition and Li-rich phase boundary of LiNbO_3 // J. Am. Cer. Soc. 1985. Vol. 68, I. 9. P. 493–496.
15. Effects of nonstoichiometry and doping on the Curie temperature and defect structure of lithium niobate / M. N. Palatnikov [et al.] // Inorganic Materials. 2000. Vol. 36, I. 5. P. 489–493.
16. Zhang Y., Guilbert L., Bourson P. Characterization of Ti:LiNbO_3 waveguides by micro-Raman and luminescence spectroscopy // Applied Physics B. 2004. Vol. 78. P. 355–361.
17. Comparative study of composition dependences of photorefractive and related effects in LiNbO_3 and LiTaO_3 crystals / S. M. Kostritskii [et al.] // Ferroelectrics. 2007. Vol. 352, I. 1. P. 61–71.
18. Depth resolved study of the composition and polaron luminescence of Fe:LiNbO_3 diffused crystals / M. V. Ciampolillo [et al.] // Ferroelectrics. 2009. Vol. 389, I. 1. P. 142–152.

References

1. Sidorov N. V., Volk T. R., Mavrin B. N., Kalinnikov V. T. *Niobat litiya: defekty, fotorefrakciya, kolebatel'nyj spektr, polyaritony* [Lithium niobate: defects, photorefraction, vibrational spectrum, polaritons.]. Moscow, Nauka, 2003, 255 p.
2. Volk T., Wöhlecke M. Lithium niobate. Defects, photorefraction and ferroelectric switching. Berlin, Springer, 2008, 250 p.
3. Abrahams S. C., Reddy J. M., Bernstein J. L. Ferroelectric lithium niobate. 3. Single crystal x-ray diffraction study at 24° C. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1966, Vol. 27, I. 6–7, pp. 997–1012.
4. Sidorov N. V., Palatnikov M. N., Teplyakova N. A., Biryukova I. V., Titov R. A., Makarova O. V., Masloboeva S. M. *Monokristally niobata i tantalata litiya raznogo sostava i genezisa* [Single crystals of lithium niobate and tantalate of different composition and genesis]. Moscow, RAS, 2022, 288 p.
5. Kuzminov Yu. S. *Elektroopticheskij i nelinejnoopticheskij kristall niobata litiya* [Electro-optical and nonlinear optical crystal of lithium niobate]. Moscow, Nauka, 1987, 262 p.
6. Reichenbach P., Kämpfe T., Haußmann A., Thiessen A., Woike T., Steudtner R., Kocsor L., Szaller Z., Kovács L., Eng L. M. Polaron-mediated luminescence in lithium niobate and lithium tantalate and its domain contrast. Crystals, 2018, Vol. 8, pp. 214–262.
7. Galutskiy V. V., Ignatyev B. V., Isaev V. A., Lebedev V. A., Avanesov A. G., Mihaylenko A. L., Stroganova E. V., Brik M. G. Cr^{3+} luminescence quenching in stoichiometric lithium niobate crystals. Journal of Non-Crystalline Solids, 2006, Vol. 352, pp. 2395–2398.
8. Sidorov N. V., Serebryakov Y. A. The structural orderings and photorefraction in lithium niobate admixed crystals. Ferroelectrics, 1994, Vol. 160, I. 1, pp. 101–105.

9. Palatnikov M. N., Sidorov N. V., Kalinnikov V. T. Tehnologiya upravlyаемого sinteza monokristallicheskih i keramicheskikh materialov na osnove niobatov-tantalatov shelochnykh metallov [Technology of controlled synthesis of monocrystalline and ceramic materials based on niobates-tantalates of alkali metals]. *Cvetnye metally* [Non-ferrous metals], 2000, No. 10, pp. 54–60. (In Russ.).
10. Palatnikov M. N., Biryukova I. V., Makarova O. V., Efremov V. V., Kravchenko O. E., Kalinnikov V. T. Poluchenie i svoystva kristallov niobata litiya, vyrashennykh iz rasplavov kongruentnogo sostava, legirovannykh borom [Preparation and properties of lithium niobate crystals grown from melts of congruent composition doped with boron]. *Trudy KNC RAN. Himiya i materialovedenie* [Transactions of the Kola Science Centre RAS. Chemistry and materials science], 2015, Vol. 5, No. 31, pp. 434–438. (In Russ.).
11. Palatnikov M. N., Sidorov N. V., Makarova O. V., Biryukova I. V. *Fundamental'nye aspekty tehnologii sil'no legirovannykh kristallov niobata litija* [Fundamental aspects of the technology of highly alloyed lithium niobate crystals]. Apatity, KNC RAN, 2017, 241 p.
12. Fontana M. D., Bourson P. Microstructure and defects probed by Raman spectroscopy in lithium niobate crystals and devices. *Applied Physics Reviews*, 2015, Vol. 2, pp. 040602 (1-14).
13. Caciuc V., Postnikov A. V., Borstel G. *Ab initio* structure and zone-center phonons in LiNbO_3 . *Physical Review B*, 2000, Vol. 61, No. 13, pp. 8806–8813.
14. O'Bryan H. M., Gallagher P. K., Brandle C. D. Congruent composition and Li-rich phase boundary of LiNbO_3 . *Journal of the American Ceramic Society*, 1985, Vol. 68, I. 9, pp. 493–496.
15. Palatnikov M. N., Sidorov N. V., Skiba V. I., Makarov D. V., Biryukova I. V., Serebryakov Y. A., Kravchenko O. E., Balabanov Y. I., Kalinnikov V. T. Effects of nonstoichiometry and doping on the Curie temperature and defect structure of lithium niobate. *Inorganic Materials*, 2000, Vol. 36, I. 5, pp. 489–493.
16. Zhang Y., Guilbert L., Bourson P. Characterization of Ti:LiNbO_3 waveguides by micro-Raman and luminescence spectroscopy. *Applied Physics B*, 2004, Vol. 78, pp. 355–361.
17. Kostritskii S. M., Sevostyanov O. G., Bourson P., Aillerie M., Fontana M. D., Kip D. Comparative study of composition dependences of photorefractive and related effects in LiNbO_3 and LiTaO_3 crystals. *Ferroelectrics*, 2007, Vol. 352, I. 1, pp. 61–71.
18. Ciampolillo M. V., Bazzan M., Sada C., Argiolas N., Zaltron A., Cattaruzza E., Mignoni S., Bourson P., Fontana M. D., Bianconi M. Depth resolved study of the composition and polaron luminescence of Fe:LiNbO_3 diffused crystals. *Ferroelectrics*, 2009, Vol. 389, I. 1, pp. 142–152.

Информация об авторах

Роман Алексеевич Титов — кандидат технических наук, младший научный сотрудник;

Максим Владимирович Смирнов — кандидат физико-математических наук, младший научный сотрудник;

Николай Васильевич Сидоров — доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник;

Михаил Николаевич Палатников — доктор технических наук, главный научный сотрудник;

Александр Сергеевич Крылов — кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник;

Александр Николаевич Втюрин — доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник.

Information about the authors

Roman A. Titov — PhD (Engineering), Junior Researcher;

Maxim V. Smirnov — PhD (Physics and Mathematics), Junior Researcher;

Nikolay V. Sidorov — Dr. Sc. (Physics and Mathematics), Chief Researcher;

Mikhail N. Palatnikov — Dr. Sc. (Engineering), Chief Researcher;

Aleksandr S. Krylov — PhD (Physics and Mathematics), Principal Researcher;

Aleksandr N. Vtyurin — Dr. Sc. (Physics and Mathematics), Chief Researcher.

Статья поступила в редакцию 08.04.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.

The article was submitted 08.04.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.