

В.С. ГОРЕЛИК, А.В. ВДОВИН, В.Н. МОИСЕЕНКО КОМБИНАЦИОННОЕ И ГИПЕРЭЛЕЕВСКОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА В КРИСТАЛЛАХ ТЕТРАБОРАТА ЛИТИЯ

В.С. Горелик¹⁾, А.В. Вдовин²⁾,В.Н. Моисеенко²⁾ 1)- Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, г. Москва, Россия; 2)-Днепропетровский Государственный университет, г. Днепропетровск, Украина.

Аннотация

Выполнены экспериментальные исследования спектров комбинационного рассеяния инфракрасного отражения света И тетрабората лития при различных поляризационных кристаллов геометриях и в широком температурном интервале. Исследованный кристалл характеризуется рекордно высокими значениями лучевой прочности, прозрачностью в широком спектральном диапазоне, включая ультрафиолет, нелинейно-оптическими свойствами. И Проведен теоретико-групповой анализ колебательных спектров этого кристалла и дано отнесение основных колебательных термов по типам симметрии точечной группы и поляризациям соответствующих мод. Измерено эффективное сечение комбинационного рассеяния и установлено, что его порядок превышает соответствующие значения для величина на известных кристаллов, в которых наблюдается ВКР. На основе данных по колебательным спектрам выполнены оценки нелинейно-оптических и электрооптических коэффициентов и получено согласие с результатами независимых измерений.

Обнаружен эффект резкого возрастания интенсивности квазиупругого рассеяния света при 235 К, позволивший прийти к заключению о том, что в данном случае имеет место фазовый переход, состоящий в разупорядочении ионов лития относительно жесткого каркаса. Из полученных температурных зависимостей интенсивности квазиупругого и гиперрэлеевского рассеяния света вычислены значения

энергии образования дефектов по Френкелю в литиевой подрешетке и энергии активации ионной проводимости при нагревании образца.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 02-02-16221.

Введение

Для развития современной квантовой электроники необходимо получение новых нелинейно-оптических кристаллов, характеризующихся высокой лучевой прочностью и высокими значениями нелинейно-оптических коэффициентов. Перспективными для решения этой задачи являются кристаллы активных диэлектриков, физические свойства которых могут существенно изменяться в зависимости от внешних воздействий. В настоящее время большой научный и практический интерес представляет группа нелинейно-оптических кристаллов - боратов. Главная их особенность – рекордно высокие значения лучевой прочности в сочетании с возможностью генерации оптических гармоник и реализации режимов вынужденного комбинационного рассеяния света. Наиболее известными представителями этой группы являются кристаллы β-BaB₂O₄ (BBO) и LiB₃O₅ (LBO), которые уже сегодня находят практическое применение.

Менее изученным является кристалл тетрабората лития Li₂B₄O₇ (LB4). Этот кристалл является пироэлектриком, характеризуется высокими значениями пьезоэлектрических коэффициентов и коэффициентов электромеханической связи. Недавние исследования показали высокую эффективность кристаллов LB4 для нелинейно-оптического преобразования частоты лазерного излучения в диапазон далекого ультрафиолета (до 170 нм). В связи с этим оптико-физические свойства кристаллов LB4 активно исследуются в настоящее время. Детально исследованы диэлектрические, тепловые, оптические и электрофизические свойства; получена информация о колебательном спектре и структуре этого кристалла. Отдельный интерес представляет исследование явлений, связанных с ионной проводимостью. Установлено, что кристаллы LB4 можно отнести к одномерным ионным проводникам.

Вместе с тем, остаются нерешенными ряд проблем, связанных с интерпретацией температурных аномалий физических свойств кристаллов LB4, наблюдаемых вблизи температур 235 и 390 К. Известные на данный момент сведения об оптическом колебательном спектре этого кристалла и его температурных зависимостях носят неполный, а в ряде случаев и противоречивый характер. Остаются неизвестными сведения об эффективности процессов комбинационного рассеяния света, необходимые для реализации ВКР-генераторов, а также данные о взаимосвязи нелинейнокристаллической оптических характеристик c динамикой решетки обсуждаемого кристалла. Поэтому выяснение указанных вопросов путем исследования колебательного спектра и нелинейно-оптических явлений в кристалле LB4 представляется весьма актуальным.

Цель настоящей работы состояла в исследовании динамики кристаллической решетки кристаллов тетрабората лития методами лазерной спектроскопии комбинационного рассеяния света, нелинейной лазерной спектроскопии и инфракрасной спектроскопии и установления взаимосвязи между динамикой кристаллической решетки этого кристалла и его нелинейнооптическими свойствами. В частности, ставилась задача исследования особенностей рассеяния света в этом кристалле в области температур, для которой обнаруживаются аномалии различных физических характеристик.

1. Сведения о структуре и физических свойствах кристаллов боратов лития.

1.1. Кристаллическая структура боратов.

В системе Li_2O - B_2O_3 различают [1-3] три основных стабильных соединения: метаборат лития $LiBO_2$, тетраборат лития $Li_2B_4O_7$ (LB4) и триборат лития LiB_3O_5 (LBO). Среди основных структурных единиц кристаллов боратов можно выделить следующие [1,4]:

- простые тригональные и тетраэдрические группы (BO₃)³⁻, (BO₄)⁵⁻ (рис.1.1, а,б);
- битригональные и дитетраэдрические группы (B₂O₅)⁴⁻, (B₂O₇)⁸⁻ (рис.1.1, в,г);
- кольцевые шестичленные группы со смешанной координацией (B₃O₆)³⁻; (B₃O₇)⁵⁻; (B₃O₈)⁷⁻; (B₃O₉)⁹⁻ (рис.1.1, д-3);
- спаренные двойные шестичленные кольца (B₅O₁₀)⁵⁻ и (B₄O₉)⁶⁻ (рис.1.1, и,к).

Тригональные группы $(BO_3)^{3-}$ составляют основу структуры кристаллов LiBO₂ [5]. Структурной единицей кристаллов LiB₃O₅ являются шестичленные кольца $(B_3O_7)^{5-}$ [6]. Группы $(B_4O_9)^{6-}$ являются структурной единицей кристаллов Li₂B₄O₇ [7].

Увеличение непланарности анионной группы и доли атомов бора в тетраэдрической координации приводит к уменьшению анизотропии физических свойств и к сдвигу края поглощения в ультрафиолетовую область (190 нм - β-BaB₂O₄ и 160 нм - LiB₃O₅, 165 нм - Li₂B₄O₇) [1,3].

Структура кристаллов LiBO₂ описывается пространственной группой $P2_1/c$ [5], обладающей центром симметрии. Моноклинная элементарная ячейка, характеризующаяся размерами *a*=5.838 Å (2), *b*=4.348 Å (1), *c*=6.449 Å (2) и β=115.12⁰±0.02⁰, содержит четыре формульных единицы; все атомы

находятся в общих положениях. Структура состоит из бесконечных цепочек, образованных тригональными группами $(BO_3)^{3-}$, простирающихся вдоль оси *b*. Связи Li-O объединяют цепочки между собой. «Волоконный» характер кристалла вдоль оси *b* и слабые когезионные силы вдоль направлений [100] и [001] приводят к существенной анизотропии физических свойств и наличию плоскости скалывания, параллельной (001), что существенно ограничивает практические применения кристаллов LiBO₂.

Структура кристаллов LBO описывается пространственной группой Pna21 [6]. В ромбической элементарной ячейке с гранями a=8.477 (1), b=7.3789 (8) и *c*=5.1408 (6) Å размещаются Z=4 формульные единицы. Группы (B₃O₇)⁵⁻ объединены в спиральные цепочки, расположенные вдоль оси с. Спирали соединены друг с другом посредством мостиковых связей О-В-О, формируя трехмерный каркас. В структуре имеются каналы, расположенные вдоль оси *с*, в которых размещаются ионы Li⁺. Атомы лития находятся в тетраэдрическом окружении четырех ближайших атомов кислорода. Результаты температурных рентгенографических исследований структуры этого кристалла в диапазоне температур 80-300К [8] свидетельствуют о монотонном изменении параметров решетки. Структура кристаллов LB4 впервые была определена в работе [7] и уточнена в работах [9-11]. Структура этого кристалла характеризуется пространственной группой $I4_{1}cd(C_{4v}^{12})$ с размерами тетрагональной ячейки *a* = 9,477(5) Å и c = 10,290(4) Å [11]. Элементарная ячейка является объемноцентрированной и содержит 8 формульных единиц Li₂B₄O₇. Проекция структуры тетрабората лития на плоскость, нормальную к полярной оси, построенная по данным работы [11], показана на рис.1.2.

Основу структуры кристаллов LB4 составляют два трехмерных вложенных бор-кислородных каркаса, простирающихся по всему кристаллу.



Рис.1.1. Основные структурные единицы кристаллов боратов [1]: анионные группы $(BO_3)^{3-}$ (a), $(BO_4)^{5-}$ (б), $(B_2O_5)^{4-}$ (в), $(B_2O_7)^{8-}$ (г), $(B_3O_6)^{3-}$ (д), $(B_3O_7)^{5-}$ (е), $(B_3O_8)^{7-}$ (ж), $(B_3O_9)^{9-}$ (3), $(B_5O_{10})^{5-}$ (и), $(B_4O_9)^{6-}$ (к); • - атомы бора, \circ - атомы кислорода.

Основной структурный блок каркасов состоит из двух тетраэдров BO₄ и двух треугольников BO₃, объединенных в одну группу (рис.1.3). Атомы O(2) и O(3) соединяют B(1)-треугольник с двумя B(2)-тетраэдрами, а атом O(4) является общим для двух B(2) тетраэдров. Группа слегка изогнута и не имеет плоскости симметрии. Такие структурные блоки соединены между собой в каркас посредством обобщения атомов O(1).

Катионы лития расположены в каналах структуры, простирающихся в направлении параллельно оптической оси кристалла. В первую координационную сферу атома Li входят четыре ближайших атома O(1), O(2), O(3), O(3)', образующие сильно искаженный тетраэдр с длинами связей Li-O



Рис.1.2. Перспективное изображение структуры кристаллов Li₂B₄O₇, вид вдоль оси [001]. Фрагменты двух бор-кислородных каркасов изображены сплошными и штриховыми линиями. Темные сферы – атомы бора, светлые сферы – атомы кислорода. Атомы лития представлены эллипсоидами тепловых колебаний.



Рис.1.3. Основной структурный блок кристаллов Li₂B₄O₇.

от 1.97 до 2.14 Å [9]. Атом лития смещен из центра тетраэдра к грани O(2)-O(3)-O(3)' по направлению к атому O(4), удаленному от лития на 2,611 Å [11]. Атом O(4) можно считать пятой вершиной Li-полиэдра. Цепочки из литийкислородных тетраэдров навиты на оси 4₁. Соединение тетраэдров в цепочку осуществляется по вершинам O(3). Расстояние между ближайшими атомами лития составляет 3,114 Å. Среднее расстояние от атома лития до четырех ближайших атомов кислорода в кристаллах LB4 составляет 2.06 Å (1.97 Å – для LiBO₂, 2.04 Å – для LiB₃O₅). Значения средних длин связей Li-O для четырехкратной и шестикратной координации атомов лития составляют 1.98 и 2.16 Å соответственно [12], т.е. координация лития по кислороду в кристаллах Li₂B₄O₇ не является в действительности четырехкратной. Отсутствие

высокосимметричных катионных позиций является характерным для большинства анионных структур полиборатных соединений [9]. Наиболее анизотропны тепловые колебания атомов Li, имеющие дополнительную компоненту смещений 0,2 Å вдоль направления связи Li-O(4)[10-11].

Согласно данным дериватографических исследований, структурные фазовые переходы в кристалле LB4 в интервале температур от комнатной до T=900 ⁰С не наблюдаются [13]. Рентгеноструктурные исследования в интервале температур 80 – 300 К проводились в работах [14-16]. При Т=95 К наблюдался излом на температурных зависимостях c(T) и a(T)[14]. Температурные зависимости параметров решетки с и а обнаруживают скачки, И количество величина которых зависят ОТ порядкового номера термоциклирования. Температуры скачков не повторялись для разных циклов измерений (см. рис 1.4). В работе [15] скачкообразный характер изменений размеров образца от температуры был объяснен с пироэлектрическими свойствами кристалла. Пироэлектрический коэффициент LB4 быстро растет с понижением температуры [17], что приводит к возникновению сильных электрических полей и деформации кристалла в результате обратного пьезоэффекта. Электрические разряды резко уменьшают величину электрического поля и должны приводить к скачкообразному изменению размеров образца.

Температурные зависимости коэффициентов линейного теплового расширения обнаружили особые точки вблизи температур 100 К и 228 К (рис.1.5). Однако рентгеноструктурные исследования и анализ спектров ЯМР в кристалле LB4 не выявили в этом температурном интервале каких-либо структурных изменений[15,18].



Рис.1.4. Температурные зависимости параметров решетки а и с (а) и интенсивности брэгговского рефлекса [00.12] (б) при первом цикле термоциклирования [14].

1.2. Фазовая диаграмма состояния. Технология роста кристаллов боратов.

Фазовая диаграмма состояния системы $Li_2O - B_2O_3$ свидетельствует о наличии соединений $Li_2O \cdot B_2O_3$ и $Li_2O \cdot 2B_2O_3$, плавящихся конгруэнтно, и соединений $2Li_2O \cdot 5B_2O_3$, $Li_2O \cdot 3B_2O_3$ и $Li_2O \cdot 4B_2O_3$, плавящихся инконгруэнтно [19]. В работе [20] сообщалось о существовании нижних температурных

границ стабильного существования соединений $2Li_2O \cdot 5B_2O_3$ и $Li_2B_4O_7$ составляют 846±2 и 914±2 ⁰C соответственно. $Li_4B_{10}O_{17}$ и LiB_3O_5 являются перитектическими соединениями (температуры перитектического превращения составляют 864±2 и 834±2 ⁰C), однако при определенных условиях [19] они могут плавиться конгруэнтно (T_{nn} =894±2 и 850±2 ⁰C).



Рис.1.5. Температурные зависимости коэффициента линейного теплового расширения Li₂B₄O₇ в направлениях [100], [010] (1) и [001] (2) [15].

Основной проблемой роста кристаллов LiB₃O₅ может являться наличие температур разложения при 834 ± 4 ⁰C и 595 ± 20 ⁰C на фазовой диаграмме [20]. В процессе гомотермической кристаллизации Li₂O·3B₂O₃ при 500 ⁰C изначально наблюдается формирование кристаллов Li₂O·2B₂O₃ и Li₂O·4B₂O₃, однако при этих условиях они являются метастабильными и по прошествии времени исчезают. Кристаллы LBO выращиваются методом растворрасплавной кристаллизации [21] на затравку при охлаждении от 834 ⁰C со скоростью 0.2-2 ⁰C за сутки при скорости вытягивания 1мм за сутки.

Кристаллы LB4 выращиваются по методам Чохральского [2] (вдоль направлений [001] или [110]) или Бриджмена [22]. При выращивании по методу Чохральского скорость роста составляет от 0.6 до 1.3 мм/ч а скорость вращения затравки – от 6 до 30 об/мин. Основной проблемой при росте кристаллов является формирование макроскопических областей дефектов, состоящих из непрозрачных включений в виде стержней и протяженных тонких пустот вдоль направления рост. В работе [22] были получены кристаллы LB4 при выращивании по методу Бриджмена при скорости роста 0.3 мм/ч. Преимуществом этого метода является стабильность температурного поля, что позволяет получать кристаллы высокого оптического качества.

Дефекты кристаллов LB4, выращенных с использованием указанных методик, исследовались в работах [23,24]. Отмечено преобладание дислокаций в плоскостях (112); дислокации в плоскостях (111) выражены в меньшей степени. Обнаружены малоугловые границы зерен в плоскостях (112) и (111).



Рис.1.6. Диаграмма состояния системы Li₂O-B₂O₃ в области концентраций 48-83 мол.% B₂O₃: 1-4 – измерения вибрационным методом фазового анализа, 5-7 – методом термического анализа [19].

В кристаллах LB4 было обнаружено двойникование. Двойники в кристаллах LB4 возникают [24,25] вследствие 4₁- и 4₃- симметрии кристалла и представляют собой двойники роста, инвертированные относительно оси *с*. Граница двойникования параллельна плоскости (112) (рис.1.7).



Рис.1.7. Двойникование в кристалле LB4. Граница двойникования обозначена штрих-пунктиром [24].

1.3. Оптические и нелинейно-оптические свойства кристаллов боратов.

Являясь широкозонным диэлектриком (E_g=7.75 эВ) [26], кристалл LBO прозрачен в области 160-2600 нм [21,27]. Моделирование зонной структуры с использованием кластерного подхода [28] и методом ЛКАО [29] показало, что электронная структура валентной зоны определяется анионным каркасом и хорошо описывается кластерной моделью для комплекса [B₃O₇]⁵⁻ [26,28,29]. Электронные состояния зоны проводимости определяются вкладами всех

атомов. Показатели преломления и их спектральные зависимости были измерены в работах [27,30]. Было показано, что в кристаллах LBO возможна реализация условий фазового синхронизма для генерации второй и третьей оптических гармоник для взаимодействий I и II типа. При этом возможен также режим температурной настройки некритичного фазового синхронизма, достигаемый при 112 ⁰C при взаимодействии I типа [27]. Нелинейнооптические коэффициенты составляют $d_{31}=2.75\cdot10^{-9}$ и $d_{32}=-2.97\cdot10^{-9}$ ед. СГСЭ, и в три раза превосходят величину d_{36} кристаллов KDP [1,27]. Значение d_{33} составляет 0.15·10⁻⁹ ед. СГСЭ. Указанные свойства в сочетании с высокой лучевой прочностью (25 ГВт/см²⁾ обуславливают возможность применение кристаллов LBO для генерации второй и третьей гармоник лазерного излучения.

Кристаллы LB4 также являются широкозонным диэлектриком (E_g=7.57 эВ), область прозрачности которых составляет 165-6000 нм [31,32]. Основной вклад в плотность электронных состояний потолка валентной зоны вносит бор-кислородный анионный каркас [33]. Плотность состояний вблизи дна зоны проводимости обусловлена вкладом групп BO₃ [31]. Наиболее длинноволновый пик фундаментального поглощения размещен в области 133 нм. При возбуждении жесткими квантами в кристаллах LB4 наблюдается люминесценция с максимумом полосы в области 365 нм, обусловленная излучательной релаксацией автолокализованного экситона [32].

Кристаллы LB4 являются одноосными и отрицательными (n_e < n_o). Дисперсионные и температурные зависимости показателей преломления исследованы в работах [34,35]. При комнатной температуре величина двойного лучепреломления $\Delta n=0.057$. Показатели преломления изменяются с температурой незначительно ($\partial n/\partial T \approx 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [34]. На температурных зависимостях показателей преломления наблюдается небольшая аномалия в

235 К (рис.1.8). Наблюдаемая вблизи аномалия была виде излома интерпретирована в работе [35], исходя из данных расчета параметров УФ- и ИК- осцилляторов. Нелинейно-оптические свойства кристаллов LB4 до последнего времени являлись мало изученными. Значения нелинейнооптических коэффициентов d₃₁ и d₃₃ составляют 0.34·10⁻⁹ и 2.63·10⁻⁹ ед. СГСЭ соответственно [36], что сравнимо с соответствующими значениями в кристаллах LBO. Характеристики генерации ВГ для фундаментальных частот из диапазона 600 - 1064 нм исследовались в работе [37]. Была показана возможность реализации условий некритичного фазового синхронизма I типа. Значение угла синхронизма для фундаментальной частоты Nd:YAG лазера (1064 нм) составило 32⁰. Так как эффективность генерации ВГ в условиях синхронизма для кристаллов группы C_{4v} определяется коэффициентом d_{31} ·[38], то эффективность генерации ВГ в кристаллах LB4 в этой области спектра, по сравнению с кристаллами LBO, невелика. Однако недавние исследования нелинейно-оптических свойств LB4 в ультрафиолетовой области показали [3], что эффективность генерации ВГ для фундаментальной частоты 532 нм (2-я гармоника лазера Nd:YAG) составляет 20%. Недавно сообщалось об успешной генерации фемтосекундных лазерных импульсов в кристаллах LB4 при генерации суммарных гармоник в диапазоне 170-185 нм в условиях некритического фазового синхронизма [39]. Лучевая прочность LB4 составляет 40 ГВт/см² [3], что почти в два раза превышает максимальные значения для других известных нелинейно-оптических кристаллов.

1.4. Диэлектрические свойства и ионная проводимость кристаллов боратов.

Кристаллы LB4 относятся к пироэлектрическим кристаллам; сегнетоэлектрические свойства в них не обнаружены [40,41]. Пироэлектрический коэффициент растет с понижением температуры и достигает 1.2·10⁻⁴ Кл·м⁻²·К⁻¹ при 120 К [40], а относительный вклад вторичного

пироэффекта не превышает 6%. По пироэлектрическим свойствам в области низких температур кристаллы LB4 не уступают таким пироэлектрикам, как TGS, LiTaO₃, Ni-Br борацит [40].

Диэлектрические свойства кристаллов LB4 исследовались в работах [40-43]. Значения статической диэлектрической проницаемости при комнатной $\mathcal{E}_{11} = 8.9$ $\mathcal{E}_{33} = 8.07$. температуре составляют И Диэлектрическая проницаемость є за постоянна в области температур 4-250 К (рис.1.9,а), и характеризуется проявлением широкого максимума вблизи 500К (рис.1.10,а), положение которого зависит от частоты. Величина $\varepsilon_{11}^{'}$ постоянна при температурах 4-700 К и возрастает вблизи 800 К (рис.1.10,б) [42]. Рост диэлектрических потерь на низких частотах наблюдался в области температур Т◊240 К для $\varepsilon_{33}^{"}$ (рис.1.9,6) и Т◊700 К для $\varepsilon_{11}^{"}$. Наблюдаемая дисперсия диэлектрической проницаемости И рост диэлектрических потерь свидетельствуют наличии релаксационных процессов, связанных с 0 установлением поляризации. Линейный характер зависимости логарифма диэлектрических потерь OT температуры характерен при наличии существенной электропроводности в кристалле.

Достаточно высокие значения проводимости в LB4 были обнаружены вдоль полярной оси кристалла (σ_{33} =1.6·10⁻⁵ Ом⁻¹м⁻¹ при 400 К [42,43]). Проводимость имеет существенно ионный характер, но по своей величине на несколько порядков уступает значениям проводимости в кристаллах типичных суперионных проводников [44]. В направлениях, перпендикулярных [001], значения проводимости были на три порядка меньше, т.е. проводимость



Рис.1.8. Температурные зависимости показателей преломления n_z (а) и n_y (б) кристаллов Li₂B₄O₇ в области температур 80-300 К [35].



Рис.1.9. Частотно-температурные зависимости действительной (а) и мнимой (б) части диэлектрической проницаемости ε_c в области температур 4 – 300 К [42].



Рис.1.10. Частотно-температурные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости ε_{c} (а) и ε_{a} (б) в области температур 300 – 900 К [42].

квазиодномерный характер. Температурная имеет зависимость $\ln(\sigma_{33} \cdot T) = f(1/T)$ обнаруживает излом вблизи 390 К, а энергия активации проводимости составляет 0.54 эВ при T<390 K, и 0.36 эВ при T>390 K (рис.1.11). Изменение энергии активации σ_{11} наблюдается также вблизи 700 К [42]. По данным авторов работы [45], процессы переноса ионов в направлениях, перпендикулярных полярной оси, начинаются уже при T>530 К; в области высоких температур проводимость принимает квазиизотропный характер. Частотной зависимости проводимости не было обнаружено [42,43]. Особенности кристаллохимического LB4 строения кристаллов свидетельствуют о возможности миграции ионов Li^+ вдоль оси *с* в каналах бор-кислородного каркаса и объясняют анизотропный характер проводимости. Температурное поведение диэлектрической проницаемости на низких частотах может быть удовлетворительно описано моделью тепловой ионной поляризации, обусловленной тепловыми перескоками слабосвязанных ионов

лития [43].. При измерениях с применением изолированных электродов в работе [43] были впервые обнаружены частотно-независимые аномалии тангенса угла диэлектрических потерь вблизи 238 К (рис.1.12). В качестве интерпретации наблюдаемых аномалий было высказано предположение о возможности фазового перехода при 238 К, связанного с разупорядочением подрешетки лития. В кристаллах LiBO₂ значения проводимости на порядок проводимости кристаллов LB4 [46,47]. Энергия уступают активации проводимости для поликристаллического LiBO₂ составляет 1.3 эВ. Меньшие значения проводимости в кристаллах LiBO₂ могут являться следствием более сильной связи Li-O, о чем свидетельствуют средняя длина связей – 1.967 Å, по сравнению с 2.061 Å в LB4 и 2.044 Å в LBO для тетраэдрической координации по кислороду [5,6,9].

Таким образом, наличие высокой ионной проводимости характерно для кристаллов боратов лития [43,46,47]. Однако проводимость в кристаллах боратов лития характеризуется меньшими значениями ($10^{-6} - 10^{-4}$ Ом⁻¹см⁻¹ при T~600 K), по сравнению с кристаллами типичных суперионных проводников ($10^{-3} - 10^{-2}$ Ом⁻¹см⁻¹). Это связано с относительно низкой симметрией кристаллической решетки и тем, что ионы лития в данных кристаллах полностью заполняют набор позиций общего положения. При этом проводимость должна зависеть от процесса образования дефектов, что приводит к меньшим значениям проводимости по сравнению с суперионными и наличием изоэнергетических вакантных катионных позиций.

1.5. Теплофизические свойства кристаллов боратов.

Исследования температурных зависимостей теплоемкости позволяют переходах получать информацию фазовых различной 0 природы. Температурная зависимость теплоемкости *С*_{*P*} кристаллов LB4 исследовалась в работах [48,49]. Ярко выраженные аномалии теплоемкости наблюдались при температурах 126.2 и 214 К [48] (рис.1.13) и 238 К [49]. Аномалии теплоемкости в области 214 – 238 К коррелируют с частотно-независимыми аномалиями диэлектрических потерь [43]. Энтальпии переходов при 126.2 и 214 К составляют 3.2±0.2 и 7.3±0.2 Дж/моль соответственно. Теплоемкость кристаллов LBO исследовалась в работе [50], при этом каких-либо аномалий, свидетельствующих о возможности ФП, в диапазоне температур 80 – 300 К обнаружено было. Особенностью температурной не зависимости теплоемкости кристаллов LB4 является ее монотонный рост в широком интервале температур выше температуры Дебая (θ_D =303 K), что характерно для суперионной фазы кристаллических СП [49].



Рис.1.11. Температурная зависимость электропроводности $\sigma_{_{33}}$ в LB4 [43].



Рис.1.12. Температурные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости ε_{33} (а) и тангенса угла диэлектрических потерь $tg \delta_{33}$ (б) в области температур 200 – 500 К с применением полевых электродов [43]. 1 – 0.1, 2 – 0.2, 3 – 0.4, 4 – $1, 5 - 2, 6 - 4, 7 - 10, 8 - 20, 9 - 40, 10 - 100 \kappa \Gamma \mu$.



Рис.1.13. Температурная зависимость теплоемкости кристаллов LB4 [48].



Рис.1.14. Температурная зависимость коэффициента теплопроводности кристаллов LB4 [49].

Подобное возрастание связывается с релаксационным взаимодействием высокочастотных фононов с двухъямными потенциалами, представляющими собой энергетически эквивалентные позиции для миграции мобильных ионов лития [49]. Аналогичное монотонное возрастание теплоемкости наблюдалось в кристаллах LBO, однако значение характеристической температуры Дебая достаточно велико (θ_D =1285 K при T=300 K) [50].

Температурная теплопроводности LB4 зависимость кристаллов отличается наличием двух характерных температур: 140 К и 238 К (рис.1.14) [49]. Наличие минимума в температурной зависимости теплопроводности с последующим небольшим возрастанием обычно наблюдается вблизи температуры плавления В кристаллах И является характерным для суперионных проводников [49]. Наличие указанной аномалии предположительно связано с частичным разупорядочением ионов лития при 238 К [49]. Рост теплопроводности в области высоких температур является характерным для кристаллов с высокой ионной проводимостью и обусловлен возрастанием теплоемкости [49].

1.6. Электромеханические свойства

Упругие и пьезоэлектрические свойства кристаллов LB4 исследовались в работах [2,17,51,52]. Кристаллы LB4 характеризуются высокими значениями пьезокоэффициентов ($d_{33}^{LTB} \approx 8.5 d_{33}^{SiO_2}$), коэффициентов электромеханической связи, что определяет перспективность их применения в датчиках давления, высокочастотных устройствах на объемных и поверхностных акустических волнах [2].

Температурные исследования упругих свойств проводились в работах [2,42,51-55]. При температурах более 300 К наблюдается рост коэффициента поглощения продольных ультразвуковых волн, распространяющихся вдоль оси <001> [53,55]. В области низких температур, вблизи 95, 185, 220 и 238 К в [55] и 75, 125 и 215 К в [54], наблюдались аномалии скорости и коэффициента поглощения ультразвука (рис.1.15).

1.7. Колебательные спектры кристаллов боратов.

Спектры КР кристаллов LB4 ранее исследовались в работах[57-59]. Были определены частоты спектральных линий, проведено их предварительное отнесение на основании характеристических частот колебаний групп ВО₃ и ВО₄.



Рис.1.15. Температурная зависимость скорости и коэффициента поглощения продольных ультразвуковых волн вдоль направления <001> в кристаллах Li₂B₄O₇, *f*=150 кГц [55].



Рис.1.16. Температурные зависимости пьезомодулей d_{31} (а) и d_{32} (б) [42].

Исследования спектров КР в области температур 300-900 К проводились в работе [58]. Спектры не обнаруживают аномального поведения, которое могло бы свидетельствовать о существовании фазового перехода. Присутствия мягкой моды в колебательном спектре во всем исследованном диапазоне температур не наблюдалось. С ростом температуры наблюдалось возрастание интенсивности низкочастотного «крыла» рассеяния света. Как отмечается, подобное возрастание является характерным для кристаллов с высокой ионной проводимостью и может быть обусловлено скачкообразным движением подвижных ионов с ростом температуры [44].

Спектры инфракрасного (ИК) отражения кристаллов LB4 исследовались в работах [60,61] в области 200-1800 см⁻¹ при комнатной температуре. Были определены частоты полярных колебаний, рассчитаны дисперсионные зависимости оптических функций и величины эффективных зарядов. Однако, полученные значения частот осцилляторов для поляризации E $\parallel z$ существенно отличаются от частот колебаний, наблюдаемых в спектрах КР для представления A₁ [57-59], а суммарное число колебаний (и только в диапазоне 215-1010 см⁻¹) превышает значение, предсказанное теоретико-групповым анализом.

2. Методика и техника эксперимента

Для исследования спектров комбинационного рассеяния (КР) в данной работе использовался оригинальный лазерный спектрометр. Для возбуждения спектров использовался ионный аргоновый лазер ILA-120-1. Применялась линия генерации 488 нм при мощности 400-500 мВт. Контроль мощности излучения осуществлялся с помощью измерителя мощности LM-2. Средние отклонения величины мощности излучения в процессе измерений не превышали 3%. В качестве спектрального прибора использовался двойной монохроматор спектрометра ДФС-12 с дифракционными решетками 600 штрихов/мм. Спектральная полуширина аппаратной функции монохроматора составляла от 0.7 до 2 см⁻¹ в зависимости от ширины входной щели и выбиралась исходя из условий эксперимента.

Регистрация сигнала на выходе спектрального прибора производилась по методу одноэлектронного счета с применением в качестве фотоприемника охлаждаемого фотоумножителя ФЭУ-79. Тракт счета фотонов включает в себя предварительный усилитель, реализующий токовый принцип регистрации одноэлектронных импульсов [62], амплитудный дискриминатор БПА2-95 и таймер БПВ2-90 – серийно выпускаемые изделия системы ВЕКТОР [63]. Для охлаждения фотоумножителя использовался термоэлектрический охладитель с перепадом температур в 30 К. Ввод информации в ПЭВМ обеспечивался с помощью оригинального интерфейсного модуля [64].

Определение параметров колебаний, наблюдаемых в спектрах стоксового КР, проводилось с помощью фиттинга [65] измеряемого спектра КР функцией

$$J(\omega) = \left[\overline{n}(\omega, T) + 1\right] \times \sum_{i=1}^{N} I_i \frac{\Gamma_i \Omega_i^2 \omega}{(\Omega_i^2 - \omega^2)^2 + \Gamma_i^2 \omega^2} + F, \qquad (2.1)$$

в рамках модели слабовзаимодействующих гармонических осцилляторов, где $\overline{n}(\omega,T)$ - фактор Бозе-Эйнштейна; N – количество линий в спектре; I_i – интегральная интенсивность линии КР; Γ_i – затухание, Ω_i - частота осциллятора; F –уровень фона, определяемый в спектральном диапазоне за пределами измеряемого спектра. При исследовании неупругого рассеяния света вблизи точек фазовых переходов, для определения характеристик мягкой моды часто применяется методика исследования изочастотных температурных зависимостей спектральной интенсивности неупругого рассеяния света [66].

Спектры отражения в дальней ИК области измерялись с помощью лабораторного автоматизированного Фурье-спектрометра ЛАФС-1000. ИК В средней Спектры отражения измерялись с помощью ИК спектрофотометра Specord M80. Обработка спектров ИК отражения проводилась методами дисперсионного анализа (ДА) [67-69] и Крамерса-Кронига [70]. В случае, когда в небольшом частотном интервале присутствуют два или более осциллятора значительной интенсивности, расчет сил осцилляторов проводился в рамках модели, описанной в работе [71].

Результаты исследования генерации второй оптической гармоники и гиперрэлеевского рассеяния света анализировались в рамках существующих теоретических моделей [72-76].

Монокристаллы $Li_2B_4O_7$ были выращены по методу Чохральского в Институте Физической Оптики (г. Львов). Для снятия остаточных напряжений перед проведением температурных измерений образцы подвергались отжигу при температуре 500⁰ С в течение трех часов. Предварительный контроль оптического качества исследованных кристаллов проводился по методике, описанной в работах [77,78].

3. Оптические колебания кристаллической решетки тетрабората лития.

3.1. Теоретико-групповой анализ фундаментальных колебаний

Начальным этапом при исследовании колебательного спектра является классификация фундаментальных колебаний ПО типам симметрии В соответствии с симметрией кристаллической структуры. Для кристаллов, изолированные структурные группы содержащих (молекулы или многоатомные ионы) классификация колебаний возможна с применением метода позиционной симметрии [56,67]. Для кристаллов сложного строения, не содержащих изолированных структурных групп, классификация осуществляется с применением общего метода [56,80]. В кристаллической структуре Li₂B₄O₇ ионы лития могут рассматриваться как изолированные. Анионные группы В₄O₇ связаны в трехмерный каркас [7], однако в первом приближении их можно рассматривать как отдельные фрагменты структуры. Поэтому для классификации колебаний применялся вариант метода позиционной симметрии [80].

Согласно данным [12], в группе $I4_1cd$ элементарная ячейка содержит 16 позиций общего положения с симметрией C_1 и 8 позиций частного положения с симметрией C_2 . Набор точек частного положения занимают атомы O(4), лежащие на осях C_2 , остальные атомы расположены в точках набора общего положения [7].

Количество фундаментальных колебаний определяется числом атомов в примитивной ячейке. Примитивная ячейка содержит 4 структурных блока анионного каркаса B_4O_7 и 8 атомов Li (всего 52 атома) и обладает 52.3=156 степенями свободы. 156 степеней свободы примитивной ячейки можно классифицировать по различным типам симметрии фактор-группы $G_f = C_{4v}$. Для этого необходимо вычислить характеры представлений для всех степеней

свободы примитивной ячейке: ионов В трансляционных колебаний примитивной ячейки в целом, трансляционных и либрационных колебаний И внутримолекулярных колебаний. структурных групп решетки Колебательные представления структурных групп кристалла затем могут быть разложены по типам симметрии фактор-группы, при этом коэффициенты разложения определяются по формуле [56]:

$$a_m = \frac{1}{g} \sum_R \chi(R) \chi_m(R), \qquad (3.1)$$

где g – порядок фактор-группы, $\chi_m(R)$ – характер неприводимого представления фактор-группы для операции симметрии R, $\chi(R)$ – характер колебательного представления.

Результаты фактор-группового анализа в предположении независимости внутренних колебаний сложного аниона от колебаний решетки приведены в таблице 3.1.

Три степени свободы иона лития, занимающего в решетке позицию общего положения, описываются неприводимым представлением А группы позиционной симметрии C_1 . Симметрия фундаментальных колебаний ионов лития в кристалле определяется неприводимыми представлениями, порождаемыми в фактор-группе $G_f=C_{4v}$ неприводимыми представлениями группы позиционной симметрии $G_s=C_1$. Таким образом, представление для трансляционных колебаний ионов лития в кристалле определяется в виде

$$3A_1 + 3A_2 + 3B_1 + 3B_2 + 6E.$$
 (3.2)

Распределение всех 156 степеней свободы примитивной ячейки по типам симметрии имеет вид

$$\Gamma = 19A_1 + 19A_2 + 19B_1 + 19B_2 + 40E. \tag{3.3}$$

Таблица 3.1. Фактор-групповой анализ фундаментальных колебаний кристалла Li₂B₄O₇^{*}

C ¹²						Число колебаний					КЪ	ИК
C_{4v}	Ι	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	N_{Σ}	$T_{ m gy}$	Τ'	R'	<i>п</i> _{внутр}	IVI	FIIX
A ₁	1	1	1	1	1	19	1	3	1	14	xx, yy, zz	Mz
A ₂	1	1	1	-1	-1	19	0	4	1	14	-	
B_1	1	-1	1	1	-1	19	0	4	1	14	xx, yy	
B ₂	1	-1	1	-1	1	19	0	4	1	14	xy	
E	2	0	-2	0	0	40	1	9	4	26	xz, yz	M_X, M_Y
$N_R(p)$	52	0	4	0	0	Å	Å	Å	4	4		1
$N_R(s)$	12	0	4	0	0							
$N_R(s-v)$	4	0	4	0	0							
$\chi_R(N)$	156	0	-4	0	0							
$\chi_R(T)$	3	1	-1	1	1		 					
$\chi_R(T')$	33	-1	-3	-1	-1							
$\chi_R(R')$	12	0	-4	0	0							
$\chi_R(n)$	108	0	4	0	0					Ì		

^{*}p – общее число атомов в примитивной ячейке, s – общее число молекулярных групп в примитивной ячейке, v – общее число одноатомных молекул (ионов) в примитивной ячейке, $N_R(p)$ – число атомов, не меняющих положения при операции симметрии R, $N_R(s)$ – число молекул (ионов), не меняющих положения своего центра масс при операции симметрии R, $N_R(s-v)$ – предыдущее число минус число одноатомных молекул (ионов), не меняющих положения при операции симметрии R, $\chi_R(N)=N_R(p)[\pm(1+2\cos\theta)]$ – характер представления для всех степеней свободы примитивной ячейки, $\chi_R(T)=\pm(1+2\cos\theta)$ – характер представления для трансляционных колебаний примитивной ячейки в целом, $\chi_R(T') = \{N_R(s)-1\}[\pm(1+2\cos\theta)]$ – характер представления для трансляционных колебаний решетки, $\chi_R(R') = N_R(s-v)[\pm(1+2\cos\theta)]$ - характер представления для либрационных колебаний решетки, $\chi_R(n) = \chi_R(N) - \chi_R(T)$ - $\chi_R(T') - \chi_R(R')$ - характер представления для внутренних колебаний.

Рассмотрим условия наблюдения в спектрах КР колебаний А1 и Е для различных геометрий рассеяния. В одноосном кристалле фундаментальные колебания, принадлежащие одномерным неприводимым представлениям, соответствуют смещениям атомов, параллельным оптической оси (ось Z), а принадлежащие двумерным представлениям – смещениям, перпендикулярным оптической оси [56]. В том случае, когда волновой вектор фонона q направлен вдоль оси Z, наблюдаются продольные колебания с симметрией A₁(LO). В случае, когда волновой вектор q перпендикулярен оси Z, наблюдаются колебания A₁(TO) и продольные и поперечные колебания поперечные E(TO+LO). Чисто поперечные колебания E(TO) наблюдаются в случае, когда волновой вектор q лежит в плоскости, перпендикулярной направлению смещений. Если волновой вектор не параллелен оптической оси и лежит в плоскости, образованной оптической осью и направлением смещений, колебания не являются чисто продольными или поперечными и имеют промежуточную поляризацию A₁(IO) и E(IO).

Неприводимые представления точечной группы C_{4v} соответствующие колебаниям, проявляющимся в различных поляризационных геометриях спектров комбинационного рассеяния (в общепринятых обозначениях [81,82]) представлены в таблице 3.2.

Геометрия	Симметрия колебаний
X (ZZ) Y	$A_1(TO)$
X (YY) \overline{X}	$A_1(TO)+B_1$
Z (YY) \overline{Z}	$A_1(LO)+B_1$
X (YX) Y	B ₂
Z (YZ) X	E(TO)
X (ZX) Y	E(TO+LO)
Z (YY) X	$A_1(IO) + B_1$
X (ZX) Z	E(IO)

Таблица 3.2. Симметрия и поляризация колебаний, проявляющихся в различных поляризационных геометриях спектров КР кристаллов Li₂B₄O₇

3.2. Вид спектров КР в кристаллах Li₂B₄O₇.

Спектры КР кристаллов Li₂B₄O₇ были измерены [83] при температуре Т≅300 К в диапазоне частот от 10 до 1600 см⁻¹ в поляризационных геометриях $X(ZZ)Y, X(YY)Z, Z(YY)\overline{Z}, X(YX)Z, X(ZX)Y$ и Z(YZ)X (рис.3.1,3.2). Спектр продольных колебаний симметрии A₁(LO) получен впервые. Частоты линий, наблюдаемые в спектрах, приведены в таблице 3.3. Наиболее интенсивные КР были получены для диагональных спектры компонент тензора поляризуемости, соответствующих колебаниям с симметрией А₁. Для колебаний с симметрией В₁, В₂ и Е, соответствующих недиагональным компонентам тензора, интенсивность рассеяния была на порядок меньше, чем для колебаний симметрии А₁-типа. В целом спектры состоят из отдельных групп близко расположенных линий. Наиболее интенсивные линии КР проявляются в области 100-200 и 700-800 см⁻¹. Фундаментальные колебания в области частот 100 – 1500 см⁻¹. Отсутствие колебаний с проявляются


Рис. 3.1 (а). Спектры комбинационного рассеяния света в кристаллах $Li_2B_4O_7$ при температуре T=300 К для геометрии рассеяния, при которой проявляются A_1 и B_1 типы симметрии.



Рис. 3.1 (б). Спектры комбинационного рассеяния света в кристаллах $Li_2B_4O_7$ при температуре T=300 К для геометрии рассеяния, при которой проявляются Е-типы колебаний.



Рис. 3.2. Спектры КР для полярных колебаний кристаллов $Li_2B_4O_7$ в диапазоне частот 1150-1600 см⁻¹ при температуре T=300 К.

меньшими частотами свидетельствует о жесткости решетки и отражает особенности каркасного строения кристаллов Li₂B₄O₇.

В спектре колебаний симметрии A₁ в диапазоне частот 1330-1450 см⁻¹ наблюдается широкая диффузная полоса (рис.3.2).

A ₁ (TO)	A ₁ (IO)	$A_1(LO)$	B ₁	B ₂	E(TO)	E(TO+LO)
			99	99	100	100
					114	114
157	162	164	225	166	139	139
					158	152
194	202	205	237	205	191	191
171	202	205	237	205	200	202
255	262	271	260		263	256
295	295	296			317	289
275	275	290			517	318
338	348	362	349	353	350	351
					378	379
			410	413	419	419
91		491	482	486	459	462
507	508	508	518	514	512	513
507	200	500	544	511	541	
					658	658
88		694	666		667	665
722	723	723	740	715	723	723
	781	788		781	782	781
778				853	884	887
74	970				899	919
, 1	710				926	926
1028	1028	1028	1055	1032	967	965
1020	1020	1020	1055	1052	1029	
1159	1161	1162	1080	1163	1136	1139
1290						
1470					1428	1430

Таблица 3.3. Частоты колебаний, наблюдаемых в спектрах КР кристаллов Li₂B₄O₇

Природа указанной полосы связана с проявлением двухфононных состояний. Наиболее вероятным является присутствие обертонов и составных тонов колебаний в области частот 690-780 см⁻¹. Слабая линия с частотой 1470 см⁻¹ (рис. 3.2) отнесена к фундаментальным колебаниям. Характер спектрального распределения интенсивности КР в области частот 1330-1500 см⁻¹ указывает на возможность резонанса колебания с частотой 1470 см⁻¹ с полосой двухфононных состояний.

Из 18А₁+19В₁+19В₂+39Е мод, ожидаемых в соответствии с результатами теоретико-группового анализа, в спектрах КР наблюдалось 15А₁+13В₁+12В₂+26Е фундаментальных колебаний (табл.3.3). Отсутствующие линии могут иметь малые сечения рассеяния или перекрываться с другими, более интенсивными спектральными линиями.

Интерпретация линий в спектрах КР в терминах приблизительного типа движений ионов и структурных групп в кристаллах Li₂B₄O₇ достаточно сложна. Предварительные данные по отнесению наблюдаемых колебаний были получены в работе [57].

В соответствии с типом химических связей в структуре кристалла Li₂B₄O₇ можно выделить катионы лития и бор - кислородные каркасы, структурной единицей которых являются группы В₄О₇. Такие группы не являются в строгом смысле изолированными, поскольку соединены между собой в каркас мостиковыми связями В-О-В посредством обобщения атомов колебаний O(1). Таким образом, метод отнесения В приближении молекулярных кристаллов может быть применен к LB4 только в части разделения колебаний катионов лития и бор-кислородного каркаса. Однако, как было показано ранее для кристаллов сходного строения [85], даже такое разделение становится условным, поскольку область колебаний Li-O перекрывается с областью внутренних деформационных колебаний аниона

вследствие сравнительно высоких собственных частот колебаний Li–O, наблюдаемых в этих кристаллах.

Полный анализ всех форм колебаний кристаллов сложного строения, к которым относится Li₂B₄O₇, возможен с применением метода, изложенного в работе [85]. Предварительные данные по отнесению колебаний могут быть получены с помощью анализа характеристических частот колебаний других сложных ионов, содержащих атомы бора в тетраэдрическом и тригональном окружении атомов кислорода. По данным работы [80], область 930-990 см⁻¹ соответствует симметричному растяжению $A_1'(v_1)$ групп BO_3 ; 670-840 см⁻¹ – внеплоскостной симметричной деформации A_2'' (v₂); 1330-1440 см⁻¹ – асимметричному растяжению Е' (v₃) и 540-650 см⁻¹ – асимметричной деформации Е' (v₄) групп ВО₃. В спектрах соединений, содержащих атомы бора в тетраэдрическом окружении атомов кислорода, наблюдаются колебания с характерными частотами 740-900 см⁻¹ – симметричное растяжение $A_1(v_1)$ тетраэдров BO₄, 360-460 см⁻¹ – дважды вырожденное деформационное колебание $E(v_2)$, 890-1085 см⁻¹ – трижды вырожденное валентное колебание $F_2(v_3)$ и 490-630 см⁻¹ - трижды вырожденное деформационное колебание $F_2(v_4)$ тетраэдров ВО₄ [80,86,87].

Характерным диапазоном частот колебаний атомов лития в тетраэдрическом окружении атомов кислорода принято считать интервал от 300 до 550 см⁻¹ [88]. Отнесение колебаний с участием ионов Li⁺ возможно на основе анализа спектров изотопосмешанных кристаллов (⁶Li и ⁷Li), а также по аналогии со спектрами других литийсодержащих соединений со сходной структурой. Анализ изотопического эффекта по ^{6,7}Li в кристаллах Li₂GeO₃ и Li₂Ge₇O₁₅ показал, что отчетливое изотопическое смещение испытывают полосы в интервале 300-550 см⁻¹ [89]. При этом колебания атомов лития не являются чисто трансляционными, а смешиваются с деформационными

колебаниями сложного аниона. В спектрах кристаллов боратов, силикатов, германатов и алюминатов лития, содержащих тетраэдрические группировки LiO₄, наблюдались характеристические линии в области 400 см⁻¹, отнесенные к валентным колебаниям Li-O [46,90]. Таким образом, в кристаллах $Li_2B_4O_7$ смешанные трансляционные колебания атомов лития и деформационные колебания связей В-О можно отнести к области частот 300-550 см⁻¹ [83,84].

Наиболее низкочастотные колебания в спектрах КР могут быть отнесены к трансляционным и либрационным колебаниям бор-кислородных групп. В соответствии с результатами теоретико-группового анализа, в спектрах должно наблюдаться $1A_1+2B_1+2B_2+7E$ подобных колебаний. Колебания в области частот от 200 до 300 см⁻¹ могут быть отнесены к либрационным колебаниям групп ВО₃ и ВО₄ в составе группы $[B_4O_7]^{2-}$ как целого, приводящим к деформации последней.

На основании полученных данных была составлена корреляционная диаграмма групповых частот для кристаллов $Li_2B_4O_7$ (таблица 3.3). Как видно из таблицы, в области частот 850 – 1500 см⁻¹ проявляются валентные колебания v_{B-O} , деформационным колебаниям δ_{O-B-O} соответствует область 370 – 740 см⁻¹, в области 740-850 см⁻¹ проявляются смешанные деформационные и валентные колебания каркаса.

Колебательные спектры могут быть усложнены расщеплением линий вследствие неоднородности по изотопическому составу кристалла (природное содержание изотопов ⁶Li – 7.4 %, ⁷Li – 92.6 %, ¹⁰B – 20% и ¹¹B – 80%). При этом отношение частот колебаний \overline{v} (⁶Li) / \overline{v} (⁷Li) может достигать 1.08 (квадратный корень из отношения масс изотопов) в случае независимости колебаний атома от колебаний решетки. Линии с частотами 658 и 665 см⁻¹ в спектре E(LO+TO) имеют соотношение интенсивностей 4:1 и могут являться проявлением изотопического расщепления. Соотношение интенсивностей

43

линий с частотами 491 и 507 см⁻¹ при комнатной температуре составляет 1:1, что не позволяет рассматривать их как результат расщепления, в отличие от предложенного ранее отнесения [57].

3.3. Спектры инфракрасного отражения кристаллов бората лития.

Исследования спектров ИК - отражения кристаллов LB4 были проведены в диапазоне частот 80-4000 см⁻¹.

Спектры, соответствующие полярным колебаниям с симметрией $A_{1,}$ были получены при отражении от плоскости (xz) при поляризации падающего излучения $E \parallel z$. В диапазоне частот 80 - 235 см⁻¹ спектры отражения были получены в неполяризованном свете и содержат колебания симметрии A_1 и Е. Спектры ИК отражения, соответствующие полярным колебаниям типа Е были получены при отражении от плоскости (xz) излучения с поляризацией $E \perp z$. Спектры в представлении Е для диапазона частот 80-235 см⁻¹ были получены при отражении от плоскости (xz) излучения с поляризацией $E \perp z$.

Как оказалось, кристаллы LB4 обладают сложной структурой колебательного спектра в области частот 100-200 см⁻¹ и 850-1000 см⁻¹, где расстояние между осцилляторами по шкале частот становится сопоставимым с величиной их затухания Поэтому наряду с методом ДА применялся метод дисперсионных соотношений Крамерса-Кронига. Были получены спектры функций є ((a) и η (a) для двух поляризаций падающего излучения. Значения частот, затуханий и сил осцилляторов, полученные по методу ДА и по данным спектров $\mathcal{E}'(\omega)$ и $\eta'(\omega)$, приведены в таблице 3.4. Значения сил осцилляторов полярных колебаний симметрии А1 в диапазоне частот менее 235 см⁻¹, приведенные в таблице 3.4, получены по данным спектров КР. Сравнение частот полярных колебаний, наблюдаемых в спектрах КР и ИК, приведено в таблице 3.5.

44

Верхняя граница колебательного спектра кристаллов LB4 составляет 1500 см⁻¹. При более высоких частотах полосы отражения не наблюдались. Всего по результатам ДА в представлении A₁ в области частот более 220 см⁻¹ идентифицировано 16 осцилляторов, в представлении Е - 22 осциллятора с частотами более 100 см⁻¹. С учетом данных КР, общее число наблюдаемых в спектре колебаний составляет 18A₁+13B₁+12B₂+30E (см. табл.3.3,3.5) из 18A₁+19B₁+19B₂+39Е колебаний, предсказываемых теоретико-групповым анализом. Полученные ИК спектры колебаний симметрии А₁ существенно отличаются от результатов измерений других авторов [60,61,91,92]. Частоты колебаний, определенные по спектрам ИК-отражения в настоящей работе, хорошо согласуются с данными КР (таблица 3.5). Наличие колебания с частотой 426 см⁻¹ подтверждается по данным исследований спектров КР в области низких температур [57]. Отсутствие линий 382 и 1222 см⁻¹ в спектрах КР может быть вызвано малыми значениями сечений рассеяния для соответствующих колебаний.

Интенсивная полоса отражения в области частот 950-1150 см⁻¹ в спектре A₁ с небольшим «провалом» вблизи 1038 см⁻¹ (рис. 3.5,в) была рассчитана с использованием двух осцилляторов: сильного, с частотой ω_{TOI} =977 см⁻¹, и слабого, с частотой ω_{TO2} =1038 см⁻¹. Наличие слабого осциллятора в области «провала» вблизи 1038 см⁻¹ подтверждается по данным спектров КР (рис.3.5,а). Значения сил осцилляторов $\Delta \varepsilon_i$, входящих в (2.14), были рассчитаны по результатам анализа КК (табл.3.4). Рассчитанная таким образом частота LO1 колебания близка к значению ϖ_{LOI} =1128 см⁻¹, полученному по экспериментального значения для ε_0^{33} . Таким образом, значительные силы осцилляторов, наблюдаемые в этой области частот, являются характерными для структур, содержащих бор-кислородные

Таблица 3.4. Частоты, константы затухания и диэлектрические силы осцилляторов полярных колебаний кристаллов тетрабората лития.

A ₁									
Метод ДА					Метод Крамерса-Кронига				
ω _{то} ,см ⁻¹	γ _{то,} см ⁻¹	$\omega_{LO},$ cm ⁻¹	γ_{LO} CM ⁻¹	$\Delta \varepsilon$	ω_{TO} , cm ⁻¹	γ _{TO} cm ⁻¹	ω_{LO} , cm ⁻¹	γ _{LO} cm ⁻¹	Δε
157		164		0.747	157		164		0.747
194		205		0.679	194		205		0.679
255	19	278	28	0.819	256	17	280	21	0.844
303	12	304	12	0.021	303	24	304	23	0.042
347	29	367	13	0.412	342	26	367	31	0.375
382	23	388.5	28	0.052	393	25	395	22	0.023
426	6	427	6	0.011	427	9	429	14	0.008
509.5	7	513.5	7	0.053	509	8	513	9	0.049
689	8	698.5	7	0.128	688	8	699	9	0.145
719	10	719.5	10	0.005	719	8	719	8	0.004
779.5	11	788.5	9	0.103	778	11	788	10	0.106
980.5	20	1128	23	0.907	979	21	1127	24	0.895
1038.5	21	1038	19	0.005	1039	54			0.028
1154.5	40	1170.5	48	0.015	1160	42	1165	34	0.010
1222.5	38	1234.5	47	0.020	1227	27	1235	25	0.013
1276	37	1280	54	0.008	1287	45	1288	57	0.016
1390.5	20	1436	21	0.088	1389	18	1436	19	0.064

Продолжение табл. 3.4.

E										
	[етод ДА		Метод Крамерса-Кронига							
$\omega_{\rm TO},$ cm ⁻¹	γ _{TO} , cm ⁻¹	$\omega_{LO},$ cm ⁻¹	γ_{LO} , cm ⁻¹	$\Delta \varepsilon$	$\omega_{TO},$ cm ⁻¹	γ _{TO} , cm ⁻¹	$\omega_{LO},$ cm ⁻¹	γ_{LO} , cm ⁻¹	$\Delta \varepsilon$	
107	13	109.5	11	0.695	106	4	108	18	0.241	
120	21	133.5	28	1.493	124	23	134	33	1.305	
166	27	181	22	0.847	167	25	176	20	0.665	
191.5	24	196.5	57	0.131	207	27	210	46	0.282	
255	21	255.5	24	0.018	258	39	266	38	0.04	
314.5	22	319	24	0.162	314	33	321	26	0.357	
348	21	358.5	20	0.252	345	21	360	27	0.261	
418.5	30	434	25	0.271	413	35	434	34	0.358	
461	25	464	23	0.032	465	16	467	23	0.027	
519.5	5	521	3	0.021	517	8	519	9	0.030	
553	11	555	9	0.026	553	11	553	11	0.016	
660.5	11	663.5	12	0.048	663	12	666	18	0.064	
685.5	13	689.5	10	0.051	682	4	687	9	0.019	
720.5	15	724.5	17	0.046	721	10	725	28	0.032	
883.5	24	924.5	17	0.360	883	15	925	19	0.336	
898	19	892.5	18	0.157	898	21	893	14	0.147	
964.5	20	1034.5	29	0.289	967	21	1036	28	0.356	
1134	49	1152	8	0.065	1131	42	1152	28	0.096	
1325.5	14	1334	21	0.128	1325	11	1333	10	0.101	
1347	11	1483.5	33	0.139	1344	16	1484	35	0.185	
1370	26	1363.5	30	0.066	1368	25	1365	10	0.044	
1461.5	22	1450.5	26	0.006	1461	42	1448	22	0.013	

комплексы со смешанной координацией атомов бора. Полученные данные по частотам и силам осцилляторов позволяют рассчитать значения статической диэлектрической проницаемости кристалла с использованием соотношения Лиддана-Сакса-Теллера:

$$\varepsilon_0 = \varepsilon_{\infty} \prod_j \left(\frac{\omega_{LOj}}{\omega_{TOj}} \right)^2.$$
(3.4)

Полученные значения составили $\mathcal{E}_0^{11}=8.3$ и $\mathcal{E}_0^{33}=6.6$ (экспериментальные значения - $\mathcal{E}_0^{11}=8.9$ и $\mathcal{E}_0^{33}=8.07$ [2]). Хорошее согласие рассчитанного значения \mathcal{E}_0^{11} с экспериментальным указывает на корректность определения осцилляторных параметров колебаний симметрии Е.

Данные по частотному распределению сил осцилляторов представлены на рис.3.7. Наибольшим дипольным моментом обладают колебания в области низких частот. Важным параметром, характеризующим величины дипольных моментов и степень ионности связей, являются значения эффективных зарядов. В настоящей работе оценки эффективных зарядов проводились по формулам [94]:

$$\sum_{j} (\omega_{jLO}^{2} - \omega_{jTO}^{2})_{\alpha} = \frac{1}{\varepsilon_{v} V} \sum_{k} \frac{(Z \vartheta_{k}^{2})}{m_{k}}, \qquad (3.5)$$

$$\sum_{k} Z_{k} = 0 , \qquad (3.6)$$

где $(Ze)_k$ – эффективный заряд Скотта для k^{ro} атома, связанный с эффективным поперечным зарядом e_T^* соотношением: $Ze=e_T^*/\varepsilon_{:}^{1/2}$, m_k – масса k^{ro} атома, α - поляризация колебаний, ε_v – диэлектрическая проницаемость вакуума, и V -объем примитивной ячейки. В кристаллах сложных окислов, к которым относится Li₂B₄O₇, вычисления эффективных зарядов сопряжено с решением уравнений (3.5) и (3.6) с тремя неизвестными. Однако, как показано в работе [94], предположение о преобладании ионной составляющей в связях Li-O позволяет вычислить средние значения эффективных зарядов атомов бора и кислорода, при этом изменение величины эффективного заряда атома лития в широких пределах приводит к незначительным отклонениям зарядов атомов В и О от их средних значений, рассчитанных по формулам (3.5) и (3.6). Результаты расчета величин эффективных зарядов Ze совместно с величинами приведенных зарядов Z/Z₀, где Z₀ – заряд ионов в случае чисто ионной связи, приведены в таблице 3.6. Полученные значения эффективных зарядов позволяют оценить среднюю степень ионности связей бор-кислород. Используя данные работы [94] в части корреляции величин эффективных зарядов со степенью ионности связи для различных соединений, была получена оценка степени ионности связей бор-кислород *f_i(B-O)*≈0.62 по Филлипсу [95]. значение степени ионности, разделяющее Граничное соединения с преобладанием ионного характера связей от соединений, в которых доминирует ковалентный характер связей, составляет $f_i=0.785$ [95]. Сравнение $f_i(B-O)$ со степенью ионности связей Al-O в ионно- ковалентном кристалле корунда Al₂O₃ (*f_i* =0.796) [94] и ковалентными связями Ga-O в кристалле LiGaO₂ (f_i =0.653) [95] свидетельствует о существенно ковалентном характере связей В-О в кристаллахLB4. 3.4 Эффективность КР и ее связь с макроскопическими физическими свойствами [83] В настоящее время разработана теория, позволяющая установить связь между интенсивностью КР на LO и TO колебаниях решетки, величинами дипольных моментов колебаний и совокупностью нелинейно-оптических коэффициентов [97-99].

Таблица 3.5. Сравнение частот полярных колебаний, наблюдаемых в ИК и КР спектрах кристаллов Li₂B₄O₇.

A ₁ (TO)		A ₁ (LO)		E(TO)		E(LO)	
КР	ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР	ИК
				101	107	100	109.5
				114	120	114	
				139		139	133.5
157		164		158	166	152	181
194		205		191	191.5	191	
				200		202	196.5
255	255	271	278		255	256	255.5
295	303	296	304			289	
				317	314.5	318	319
338	347	362	367	350	348	351	358.5
	382		388.5	379		379	
	426		427	419	418.5	419	434
491		491		459	461	462	464
507	509.5	508	513.5	512	519.5	512	521
				541	553		555
				658	660.5	658	
				667		665	663.5
688	689	694	698.5		685.5		689.5
722	719	723	719.5	723	720.5	723	724.5
778	779.5	788	788.5	782		781	
				884	883.5	887	892.5
				899	898	919	924.5
				926		926	
974	980.5		1128	967	964.5	965	
1028	1038.5	1028	1038	1029			1034.5
1159	1154.5	1162	1170.5	1136	1134	1139	1152
	1222.5		1234.5		1325.5		1334
1290	1276		1280		1347		1483.5
	1390.5		1436		1370		1363.5
1470				1428	1461.5	1430	1450.5



Рис.3.3. Спектры КР (а) и ИК-отражения (б) для полярных колебаний симметрии A₁ в области частот 800-1200 см⁻¹ совместно с результатами ДА (в) и КК (б) анализа.

Элемент	Эффективный	Приведенный		
	заряд,	заряд,		
	$ \mathbf{Z} e$	Z / Z_0		
Li	0.80 e	0.80		
В	1.23 e	0.41		
0	0.93 e	0.46		

Таблица 3.6. Эффективные заряды в кристалле Li₂B₄O₇

Эта теория может быть использована для нахождения величин электрооптических коэффициентов (r_{ijk}) и коэффициентов генерации ВГ (d_{ijk}) исходя из измерений частот и значений эффективности КР на полярных колебаниях [97-100].

Эффективное сечение КР связано с производными восприимчивости по нормальным координатам следующим образом [97]:

$$\sigma_{LQTO}^{ijk} = \frac{1}{\rho} P_{LO,TO} \left| \frac{d\chi_{ij}}{dq_k} \right|^2, \qquad (3.7)$$

где ρ - приведенная плотность решетки и введено обозначение

$$P_{LO,TO} = \frac{\hbar (\omega_{LQTO}^{s})^{4} (\bar{n}_{LQTO} + 1)}{2c^{4} \omega_{LQTO}}, \qquad (3.8)$$



Рис.3.4. Рассчитанные значения диэлектрических сил осцилляторов для колебаний симметрии A₁ (a) и E (б).

 $\omega_{LO,TO}^{s}$ - частота стоксовой волны КР, $\bar{n}_{LO,TO}$ - фактор Бозе-Эйнштейна, с – скорость света в вакууме, $\omega_{LO,TO}$ - частота LO - ТО колебания решетки. Данные о частотах и интенсивностях КР позволяют вычислить коэффициенты r_{ijk} [98,100]:

$$-\frac{1}{4\pi}n_{i}^{2}n_{j}^{2}r_{ijk} = \sum_{m=1}^{N} \pm \left\{ \frac{1}{\omega_{TO}^{m}} \left(\frac{\sigma_{TO}^{ijkm} \Delta \varepsilon_{TO}^{m}}{4\pi P_{LQTO}} \right)^{1/2} \left[1 + (C^{m})^{-1} \right] \right\},$$
(3.9)

где n_i , n_j – показатель преломления для данной длины волны возбуждающего излучения и вдоль соответствующего направления в кристалле, $\Delta \varepsilon_{TO}^{m}$ - сила *m*-го осциллятора, N – число дипольно-активных колебаний,

$$\left(\mathbf{C}^{\mathrm{m}} \right)^{-1} = \mathbf{a}^{\mathrm{m}} \left[1 \pm \left(\frac{\sigma_{\mathrm{LO}}^{\mathrm{ijk,m}} \chi_{\mathrm{TO}}^{\mathrm{m}}}{\sigma_{\mathrm{TO}}^{\mathrm{ijk,m}} \chi_{\mathrm{LO}}^{\mathrm{m}}} \right)^{1/2} \right], a^{\mathrm{m}} = \frac{\left(\omega_{\mathrm{TO}}^{\mathrm{m}} \right)^{2}}{\left(\omega_{\mathrm{TO}}^{\mathrm{m}} \right)^{2} - \left(\omega_{\mathrm{TO}}^{\mathrm{m}} \right)^{2}} . (3.11)$$

Коэффициент C^m определяет отношение решеточного и электронного вклада в электрооптический эффект для *m*-го нормального колебания [98]. Коэффициент d_{ijk} , ответственный за генерацию второй оптической гармоники, определяет электронный вклад в изменение восприимчивости под действием внешнего поля, и может быть получен по формуле:

$$d_{ijk} = -\frac{1}{16\pi} \frac{n_i^2 n_j^2 r_{ijk}}{1 + \sum_{m=1}^{N} C^m}$$
(3.12)

Измерения сечений КР для полярных колебаний симметрии A_1 и Е проводились по методике, описанной в [100]. При этом проводились как прямые измерения сечений в геометрии на просвет, так и косвенные, путем сравнения в одинаковых условиях эксперимента интегральных интенсивностей рассеяния линий КР исследуемого кристалла с интегральной интенсивностью линии с частотой 392 см⁻¹ в спектре КР кристалла TeO₂, значения сечений для которого известны [101]. Величина сечения КР в последнем случае определялась из соотношения

$$\sigma_{LB4} = \sigma \frac{I_{LB4} n_{LB4}^2 l N}{I n^2 l_{LB4} N_{LB4}},$$
(3.13)

где σ - сечение КР кристалла TeO₂, *I* – интегральная интенсивность линии рассеяния этого кристалла, n – показатель преломления, l – длина луча лазера в кристалле, N – число атомов в единице объема кристалла. Величины измеренных сечений приведены в таблице 3.7. Точное определение частот и эффективных сечений КР для продольных и поперечных колебаний симметрии Е затруднено вследствие возможного перекрытия спектральных линий. Поэтому в таблице 3.7 приведены частоты и эффективные сечения для колебаний, наблюдавшихся в спектрах E(TO) и E(TO+LO). Для сравнения в таблице приведены значения эффективных сечений рассеяния в кристаллах SiO₂, CaCO₃, NaNO₃ и TeO₂ [101,102]. Как видно из таблицы, максимальные значения сечений имеют место на колебаниях в диапазонах частот 135-165 и 720-780 см⁻¹. Максимальные значения сечений в кристаллах Li₂B₄O₇ на порядок превосходят значения сечений в кристаллах CaCO₃ и NaNO₃, что свидетельствует о принадлежности кристаллов LB4 к классу активных диэлектриков. Измеренные значения сечений совместно с данными о продольно- поперечных расщеплениях полярных колебаний использовались

величин электрооптических r_{iik} и нелинейно-оптических для оценки коэффициентов *d_{iik}* кристаллов LB4. Тензор третьего ранга *r_{iik}* для кристаллов точечной группы симметрии С_{4v} имеет три различных ненулевых компоненты: r₁₁₃, r₃₃₃ и r₁₃₁. В соответствии с (3.9) и (3.10), коэффициенты r₁₁₃ и r₃₃₃ определяются вкладом колебаний, соответствующих смещениям атомов вдоль оси Z, т.е. колебаний A₁, а коэффициент r_{131} – колебаний Е. Для упрощения расчетов учитывались колебания с наибольшими значениями сечений КР и сил осцилляторов (155, 255, 338, 778, 974 см⁻¹ в представлении А₁ и 138,190,967 см⁻ ¹ в представлении Е). Определение знаков в выражении (3.9) производилось сравнением рассчитанных и экспериментальных сечений КР в спектрах LOколебаний по методике [69,97]. Выбор знака в (3.10) осуществлялся из условия приближения расчетных значений к экспериментальным, поскольку указанная неопределенность знака приводит к значениям r_{ijk}, различающимся на два порядка. В результате расчета были получены следующие значения: r_{333} = 7.3·10⁻¹² м/В, $d_{333} = 6 \cdot 10^{-9}$ ед.СГС и $r_{131} = 0.9 \cdot 10^{-12}$ м/В, $d_{131} = 1.8 \cdot 10^{-9}$ ед.СГС. Значения, полученные в результате прямых измерений, составляют: [36,51]: r_{333} =3.67·10⁻¹² м/В, d_{333} =2.63·10⁻⁹ ед.СГС и r_{131} = -0.11·10⁻¹² м/В, d_{131} = 0.34·10⁻⁹ ед.СГС. Эффективности КР для колебаний с симметрией А₁, проявляющихся в геометриях рассеяния X(ZZ)Y и $Z(XX)\overline{Z}$ и соответствующих компонентам ξ_{11} и пределах ξ33 тензора восприимчивости, совпадают В погрешности эксперимента. Исходя из этого следует ожидать, что различия в величинах r_{113} и r₃₃₃ должны быть невелики. Этот вывод подтверждается данными работы [51], где было получено значение $r_{113} = 3.74 \cdot 10^{-12}$ м/В.

Кристал	Симметрия	Частота	Сечение КР,	Частота	Сечение КР,
Л	колебаний	$\omega_{\text{TO}}, \mathrm{cm}^{-1}$	σ _{то} ·10 ⁷ , см ⁻¹ ср ⁻¹	ω_{LO}, cm^{-1}	$\sigma_{LO} \cdot 10^7$,
					см ⁻¹ ср ⁻¹
		<u>157</u>	<u>37.4</u>	<u>164</u>	37.3
		255	9.8	271	7.1
		295	0.7	296	1.1
		338	3.4	362	4.2
		491	8.5	491	5.0
$Li_2B_4O_7$	A ₁	507	2.5	508	1.7
		<u>722</u>	<u>21.2</u>	<u>723</u>	<u>18.6</u>
		778	12.8	788	9.6
		974	5.2	1127	0.4
		1028	1.6	1028	6.2
		1159	5.9	1162	0.8
		<u>138</u>	<u>20.1</u>	<u>139</u>	<u>21.5</u>
		191	10.2	191	11.6
		378	4.9	379	4.9
		512	6.8	513	7.9
		658	1.6	665	1.0
$Li_2B_4O_7$	E	723	4.1	723	4.6
		782	1.9	782	2.3
		884	5.2	887	1.8
		899	1.7	926	8.7
		967	5.5	1029	0.8
		1136	3.9	1139	6.6
SiO ₂		466	0.2		
CaCO ₃		1086	1.3		
NaNO ₃		1051	4.9		
TeO ₂		392	322		

Таблица 3.7 .Значения эффективных сечений КР в кристаллах Li₂B₄O₇

4. Температурные зависимости спектров КР в кристаллах LB4. 4.1 Анализ спектров КР в диапазоне 100-500К.

Нами проводился анализ спектров КР кристаллов LB4 в интервале температур 100-500 К и исследовались изочастотные температурные зависимости интенсивности КР в области низких частот. При исследовании спектров КР особое внимание уделялось области 300 – 550 см⁻¹, в которой проявляются колебания с участием ионов лития [83].

С целью выявления возможных изменений структуры кристаллов LB4 в широком температурном диапазоне проводились сравнительные измерения обзорных спектров КР выше и ниже области температур 214-238 К, где наблюдаются аномалии физических свойств. Измерения производились в геометриях рассеяния X(ZZ)Y и $Z(YY)\overline{Z}$, соответствующих колебаниям с симметрией и поляризацией $A_1(TO)$ и $A_1(LO)+B_1$ соответственно [103,104]. Выбор колебательного представления A_1 обусловлен тем, что в случае ФП типа смещения мягкая мода должна классифицироваться полносимметричным неприводимым представлением. Спектры КР, полученные в области низких температур, приведены на рис.4.1. Для сравнения здесь же приведены спектры КР при комнатной температуре.

Как выяснилось, вид спектра КР, соответствующего колебаниям A₁(TO)-типа, не претерпевает существенных температурных изменений.

В спектрах колебаний $A_1(LO)+B_1$ при 150 К обнаруживаются «новые» линии с частотами 362, 396, 431 и 451 см⁻¹ (рис.4.1 b). Следует отметить, что, колебания с частотами 396 и 431 см⁻¹, не проявляющиеся в спектрах КР при T=300 К, присутствуют в ИК спектре, и относятся к типу симметрии $A_1(LO)$. Колебания с частотами 362 и 451 см⁻¹ естественно отнести к типу B₁. Таким образом, появление новых линий в спектре КР связывается нами не с фазовым переходом, а с увеличением их добротности при понижении температуры.

В спектрах КР, полученных при Т=500 К, существенных отличий, по сравнению со спектрами при Т=300 К не наблюдалось. Отметим только, что линии КР, соответствующие A₁(LO) (370, 485 см⁻¹), при этом существенно уширялись с увеличением температуры Остановимся на вопросе о возможной симметрии кристалла при наличии фазового перехода II рода вблизи T_c⁽¹⁾=235 $T_{c}^{(2)}=375$ К К И [104,105]. Возможными симметрии группами низкосимметричной фазы являются $I4_1$ (C_4^6), Iba2 ($C_{2\nu}^{21}$) и Fdd2 ($C_{2\nu}^{19}$) [12] (рис.4.2.). При фазовых переходах с подобным изменением симметрии вид тензора КР предполагает наличие существенных изменений в спектрах КР выше и ниже точки перехода. Это противоречит полученным данным о спектрах КР в диапазоне температур от 100 до 300 К. Кроме того, подобные изменения симметрии должны приводить к существенным отличиям в правилах погасания для рентгеновских дифракционных спектров, что не подтверждено экспериментом. [14,15].

Возможными пространственными группами симметрии высокосимметричной фазы являются группы $I4_1acd (D_{4h}^{20})$, $P4_2nm (C_{4v}^4)$, $P4_2mc$ (C_{4v}^7) и *I4mm* (C_{4v}^9) . Первая из них является центросимметричной, и возможность подобного перехода противоречит данным температурных интенсивности второй оптической гармоники [107] исследований И пьезоэлектрических коэффициентов [42]. Три остальные группы имеют группу точечной симметрии С₄, идентичную группе точечной симметрии исходной Подобные фазы. фазовые переходы характеризуются изменением трансляционной симметрии. При этом в новой фазе не происходит возникновения спонтанных макроскопических свойств [106,108]. Рассмотрим более подробно возможные изменения симметрии кристаллов LB4 в трех последних случаях исходной фазы.



Рис.4.1. Сравнительный анализ спектров КР кристаллов Li₂B₄O₇ в области низких и комнатных температур: (а) - спектр A₁(TO), (б) - спектр A₁(LO)+B₁. Стрелками на вставке обозначены "новые" линии.

Результаты анализа показали, что выбор групп C_{4v}^7 и C_{4v}^9 в качестве групп симметрии высокотемпературной фазы требует перестройки каркасной структуры кристалла LB4 в слоистую, с появлением у групп B₄O₉ дополнительной оси симметрии четвертого порядка. Подобное преобразование структуры представляется маловероятным. Переход в группу $C_{4\nu}^4$ связан с появлением новых плоскостей симметрии *n* и *m* и должен сопровождаться повышением симметрии групп B₄O₉ до C_{2v} и их разворотом вдоль направлений [100] и [010] решетки исходной фазы. Подобный разворот групп В₄О₉ должен приводить к увеличению параметра ячейки а на ~14%, что, с учетом данных по тепловому расширению, достигается значительно выше Т_{пл}. Таким образом, в случае ФП II рода, для структуры кристаллов LB4 не существует высокосимметричной фазы, переход из которой в фазу с симметрией *I4₁cd* осуществлялся бы при незначительных изменениях структуры исходной фазы. Кроме рассмотренных выше случаев изменения симметрии, имеется возможность $\Phi\Pi$ в изоморфную подгруппу *I4₁cd* [105,109]. Подобный ФП может быть связан с понижением трансляционной симметрии и изменением параметров решетки $\mathbf{c}' = (2n_1 + 1)\mathbf{c}$ либо $\mathbf{a}' = (2n_2 + 1)\mathbf{a}$ и **b**'= $(2n_2+1)$ **b**, где n_1, n_2 – целые числа [12]. Однако, изменение трансляционной симметрии и увеличение количества атомов в примитивной ячейке должны приводить к возникновению новых линий в спектре КР в диссиметричной что не подтверждается данными эксперимента. Альтернативной фазе, возможностью изоморфного ФП является возможность изоструктурного фазового перехода, происходящего без изменения симметрии кристалла [110,111]. Физически изоструктурный фазовый переход может быть связан с изменением параметров позиций атомов в примитивной ячейке. Возможность подобного ФП согласуется с выводами о сохранении точечной группы симметрии по данным спектроскопии КР и отсутствии структурных изменений рентгеноструктурных исследований[15]. по данным



Рис.4.2.Пространственные группы симметрии новых фаз в предположении о наличии фазового перехода второго рода в кристаллах Li₂B₄O₇.

4.2. Изочастотные температурные зависимости спектральной интенсивности комбинационного рассеяния света в области низких частот.

Для дальнейшего уточнения возможности существования фазового перехода в рассматриваемом кристалле были проведены исследования комбинационного рассеяния света в области низких частот по методике изочастотных температурных зависимостей спектральной интенсивности неупругого рассеяния света [66] на фиксированных частотах : 1.7, 2, 3, 4, 6, 8, 10 см⁻¹ в диапазоне температур от 175 до 300 К. Спектральная ширина аппаратного контура спектрометра при этом составляла 0.7 см⁻¹. Для уменьшения интенсивности упругого рассеяния образцы подвергались отжигу при температуре 500⁰ С в течение трех часов. Измерения проводились в геометриях рассеяния Z(YY)X (A₁(TO) ; A₁(LO)) и Z(YZ)X (E(TO). Полученные изочастотные зависимости [109,112,113] приведены на рис.4.3.(а).

Как видно из рис. 4.3а, в области температур 220-250 К обнаружено увеличение интенсивности изочастотного рассеяния. Аномалия проявляется на всех фиксированных частотах. С изменением частоты положение максимума по шкале температур практически не изменяется. Интенсивность в максимуме рассеяния увеличивается с уменьшением частоты.

Аналогичная температурная зависимость была получена на несмещенной частоте (рис.4.3.b). При этом интенсивность оказывается максимальной. В области температур 220- 250 К интенсивность рассеяния возрастает в пять раз по отношению к интенсивности рассеяния при комнатной температуре форму контура аппаратной функции спектрометра. Ширина спектрального контура не превышает ширины аппаратного контура спектрометра во всем исследованном интервале температур.

Возрастание интегральной интенсивности рассеяния света в кристаллах, называемое также "критической опалесценцией", обнаруживалось ранее в ряде кристаллов вблизи точек структурных фазовых переходов [114,115]. Причина



Рис.4.3. Температурные зависимости интенсивности КР в области низких частот: а) – изочастотные зависимости спектральной интенсивности неупругого рассеяния света для фиксированых частот в диапазоне 2 – 10 см⁻¹; б) – изочастотные зависимости интенсивности упругого рассеяния света на несмещенной (ϖ =0 см⁻¹) частоте в режиме нагрева и охлаждения.

возникновения опалесценции может быть связана с образованием статических неоднородностей или носить динамический характер. В последнем случае опалесценция обусловлена рассеянием света на низкочастотных колебаниях кристаллической решетки или возникающих в области фазового перехода сверхструктур (кластеров). В известных случаях проявления критической опалесценции вблизи точек структурных фазовых переходов [115], характер температурной зависимости интенсивности хорошо описывается зависимостью вида:

$$\mathbf{I}^{-1} \cdot \mathbf{T} \sim (\mathbf{T} - \mathbf{T}_{c})^{\gamma}, \tag{4.3}$$

критический статической индекс для диэлектрической где γ восприимчивости. На рисунке 4.4 соответствующие зависимости совместно с экспериментальными результатами представлены в двойной логарифмической данных шкале. Из экспериментальных вычитался уровень фона, соответствующий температурно-независимому рассеянию дефектах на кристалла. Как видно из рис.4.4, в области 0.05< Т/Т_с -1 <0.12 кривые описываются зависимостью (4.3) с показателями степени

$$\gamma' = 1.7 (T > T_c) \text{ M} \gamma = 3.1 (T < T_c)$$
 (4.4)

С целью выяснения природы наблюдаемого ФП и возможности его описания в рамках существующих моделей ФП, проводилось сравнение полученных значений (4.4) с критическими индексами для известных моделей фазовых переходов. Наиболее близкие значения γ к полученным в работе, соответствуют модели Изинга (γ =1.75, d=2, n=1) и Гейзенберга (γ =2.5, d=2, n=3) [116]. Существенные отличия приведенных критических индексов от

значений, полученных в настоящей работе свидетельствуют о неприменимости указанных моделей для описания наблюдаемой критической опалесценции. Вместе с тем, полученные значения γ количественно характеризуют температурную эволюцию фазового перехода, и могут быть использованы для его дальнейшего теоретического описания.

4.3. Температурная зависимость характеристик колебаний с участием ионов лития.

С целью выяснения возможной роли ионов лития в механизме структурных изменений вблизи температуры $T_c=235$ К, проводились более детальные исследования температурной зависимости характеристик спектров КР в интервале температур 80-500 К в области частот от 300 до 550 см⁻¹.

В исследованном спектральном диапазоне с ростом температуры наблюдалось [117,118] значительное уширение отдельных спектральных линий, уменьшение их интенсивности и смещение в сторону меньших частот (рис. 4.5,a,б). Наиболее сильную температурную зависимость имеют линии с частотами 370, 486 см⁻¹ в спектре $A_1(LO)+B_1$ и линия с частотой 495 см⁻¹ в спектре $A_1(TO)$. Зависимость положения и ширины линии с частотой 370 см⁻¹ от температуры представлена на рисунке 4.6.

Как видно из этого рисунка, в окрестности температур 215-245 К ширина линии увеличивается почти вдвое (от 6.7 см⁻¹ при 210К до 13.2 см⁻¹ при 245К), при этом абсолютное значение частоты линии уменьшается почти на 5 см⁻¹. При дальнейшем росте температуры частота линии монотонно уменьшается, а ширина заметно возрастает. Остальные линии в исследованном спектральном диапазоне не испытывали существенных температурных изменений.

Температурные смещения частот колебаний в области внутренних деформационных и валентных колебаний бор - кислородного каркаса не превышать величины 0.02-0.03 см⁻¹·K⁻¹, что свидетельствует о большой «жесткости» каркаса.

Существенное изменение частоты колебания 370 см⁻¹ в окрестности температур 215-245 К свидетельствует об изменении силовых постоянных в окружении ионов лития и об изменении равновесных положений ионов лития относительно ближайших атомов кислорода.

Аномальное температурное уширение линий в спектрах КР является характерным признаком фазового перехода типа "порядок – беспорядок" в системах с ориентационным и позиционным разупорядочением [114], а также характерно для кристаллов супериоников при разупорядочении подрешетки мобильных ионов [44,114]. Таким образом наблюдаемые в области температур 220-245 К упругая опалесценция и аномалии характеристик колебаний с участием ионов лития подтверждают предположение о наличии фазового перехода вблизи T_c=235 К в кристаллах LB4.В структуре кристаллов Li₂B₄O₇ ионы лития полностью занимают набор позиций общего положения [7]. Поэтому фазовый переход с изменением структуры литиевой подрешетки может быть связан с переходом ионов лития в иные позиции.

Координационное окружение ионов лития рассматривается как сильно искаженный тетраэдр, образованный ближайшими атомами O(1), O(2), O(3), O(3)' [9,11]. Как показывает анализ структурных данных, ионы лития расположены на расстоянии 0.17 Å от плоскости, образованной атомами O(2)-O(3)-O(3)' и смещены по направлению к более удаленному атому O(4 (рис.4.7). Вместе с тем, значительные величины компонент анизотропных тепловых смещений атомов лития, наибольшая из которых составляет 0.2 Å вдоль направления Li-O(4) [10] (рис.4.7), позволяют предположить наличие

67

альтернативной позиции с близким значением потенциальной энергии, расположенной по другую сторону плоскости O(2)-O(3)-O(3)'. При этом распределение потенциала для атомов лития в направлении перпендикулярном плоскости должно иметь вид асимметричного двухямного потенциала. Предположение о наличии двухямного потенциала для ионов лития высказывалось ранее в работе [49] при интерпретации результатов температурных исследований теплоемкости LB4. Наличие двух альтернативных позиций для ионов Li⁺ при T=300 К подтверждается и недавними результатами исследований спектров ЯМР ⁷Li [119].

Высокие значения компонент анизотропных тепловых колебаний ионов лития и результаты анализа структурных данных позволяют предположить механизм фазового перехода, состоящий в резком разупорядочении ионов лития в высокотемпературной фазе по энергетически близким позициям, расположенным по обе стороны от плоскости трех ближайших атомов кислорода. Подобный механизм разупорядочения не приводит к появлению новых элементов симметрии и является характерным для изоструктурного фазового перехода [111].

В области температур ИОНЫ быть низких ЛИТИЯ должны преимущественно локализованы вблизи низкоэнергетических позиций. Вероятность заселения альтернативных позиций может быть отлична от нуля, что может приводить к возникновению доменоподобной структуры в распределении ионов лития. В области высоких температур вероятности заселения позиций могут выравниваться, что должно приводить К исчезновению структуры доменного типа.

68



Рис.4.4. Температурные зависимости интенсивности рассеяния на несмещенной частоте, представленные в координатах $I^{-1} \cdot T = f(T/T_c-1)$. Прямая линия описывает зависимость $I^{-1} \cdot T \sim (T - T_c)^{\gamma}$ при $T_c=235$ K: (a) – $T>T_c$, (б) – $T<T_c$.

Возрастание числа «перескоков» ионов Li⁺ вблизи T_c должно приводить к флуктуациям плотности диффузионного тока

$$\vec{j} = -eD \frac{\partial N_{Li^+}}{\partial \vec{r}}$$
 (4.5)

и появлению центрального пика, т.е. квазиупругого рассеяния. света. Ширина центрального пика в простейшем приближении модели «перескоков» [44,114] может быть оценена как

$$\Gamma_{\rm d} = \mathbf{D}\mathbf{q}^2, \tag{4.6}$$

где *D* – коэффициент диффузии, *q* – период подрешетки лития в обратном пространстве.

Оценка Γ_d исходя из данных температурной зависимости проводимости [43] приводит к значению $\Gamma_d \cong 2 \cdot 10^5$ Гц, которое находится за пределами разрешающей способности спектрометра КР. В области температур 375-400 К в спектрах КР (рис.4.5, 4.6) наблюдается увеличение затухания смешанных колебаний с участием ионов лития при отсутствии существенных изменений частот колебаний.

Наиболее существенные изменения затухания наблюдаются ДЛЯ колебания с частотой 370 см⁻¹ в спектре колебаний симметрии A₁(LO). Рассматриваемое колебание является продольным, и соответствует смещениям ионов параллельно оси [001]. Известно, что ионы лития расположены в каналах структуры параллельно оси [001], что обуславливает одномерный характер ионной проводимости [43] Увеличение затухания колебаний с участием ионов лития является одним из признаков разупорядочения Li⁺подрешетки при увеличении подвижности ионов, характерном для кристаллов проводимостью [44,114]. Температурная С высокой ионной область наблюдаемой аномалии коррелирует с температурой изменения энергии Т_і=390К [43]. активации проводимости Монотонная



Рис.4.5. Фрагменты спектров КР в области смешанных колебаний с участием ионов Li^+ в температурном диапазоне от 80 до 500 К: (а) – спектр колебаний симметрии $A_1(\text{LO})+B_1$, (б) – спектр колебаний симметрии $A_1(\text{TO})$.



Рис.4.6. Температурные зависимости частоты (1) и затухания (2) колебания с частотой 370 см⁻¹ в спектре A₁(LO): •, • - экспериментальные данные, —— - аппроксимирующие кривые.


Рис.4.7. Ближайшее координационное окружение атомов лития. Цифрами указаны значения межатомных расстояний в Å по данным работы [11].

74 зависимость частоты колебания 370 см⁻¹ от температуры свидетельствует об отсутствии изменений силовых постоянных, т.е. наблюдаемая аномалия не связана с фазовым переходом.

Согласно имеющимся представлениям о связи затухания колебаний с концентрацией дефектов при структурном разупорядочении [120], температурная зависимость ширины линии КР может быть описана выражением

$$\Gamma = \Gamma_0 \exp(-E_{\mathcal{A}}/kT), \tag{4.7}$$

где Γ_0 – не зависящая от температуры величина, E_{2} – энтальпия активации разупорядочения, *k* – постоянная Больцмана. Обработка экспериментальных данных в области температур T>375 К выражением (4.7) позволила получить оценки величины E_3 , которые составляют 0.035 эВ при T<380K, и 0.028 эВ при T>380К. Величина *E*₂ равняется энергии образования дефектов Френкеля.

5. Изучение генерации второй оптической гармоники и гиперрэлеевского рассеяния света в кристаллах LB4.

5.1. Анализ углового распределения интенсивности гиперрэлеевского рассеяния света .

При распространении возбуждающего излучения вдоль оси Y в угловом распределении излучения в плоскости (ZY) наблюдались два боковых максимума небольшой интенсивности при $\varphi_m = \pm (19^0 40^{\circ} \pm 10^{\circ})$, расположенных симметрично относительно интенсивного центрального максимума при $\varphi_m = 0$ (см.рис. 5.1, а). При распространении возбуждающего излучения вдоль оси Y и регистрации дифракционной картины в плоскости (XY) наблюдался единичный пик при $\varphi_m = 0$ (рис. 5.1, b). Приведенные на рис.5.1 угловые зависимости интенсивности ВГ получены при импульсно-периодическом возбуждении неполяризованным излучением с длиной волны $\lambda = 1064,1$ нм. При распространении возбуждающего излучения в направлении оси Z дифракционная картина не наблюдалась.

Наличие дополнительных максимумов в угловом распределении гиперрэлеевского рассеяния света позволяет предположить связь указанных явлений с наличием в кристаллах LB4 пространственно-неоднородного оптической нелинейности. Для распределения проверки данного предположения проводились исследования углового распределения упругого линейного рассеяния света при возбуждении излучением He-Ne лазера в геометриях, аналогичных приведенным на рис.5.1. В указанных экспериментах наблюдалась. Полученные дифракционная картина не результаты свидетельствуют о том, что наблюдаемая дифракционная картина вызвана явлением нелинейной дифракции на доменных стенках [74]. Известно, что вблизи доменных стенок компоненты тензора χ_{iik}^{NL} меняют знак, что приводит



Рис.5.1. Угловое распределение интенсивности гиперрэлеевского рассеяния света в плоскости (ху) (а) и в плоскости (zy) (б).

к пространственной модуляции нелинейной восприимчивости:

$$\chi^{\rm NL}(\mathbf{r}) = \mathbf{M}(\mathbf{r})\chi_0^{\rm NL}, \qquad (5.1)$$

где $M(\mathbf{r})$ – модулирующая функция, принимающая значения ±1 в зависимости от ориентации 180-градусных доменов. Подобная структура представляет

собой нелинейный аналог дифракционной решетки [73]. При этом в направлениях, удовлетворяющих векторному равенству

$$\boldsymbol{q} = \boldsymbol{k}_2 - 2\boldsymbol{k}_1 \tag{5.2}$$

наблюдаются максимумы нелинейной дифракции. Вектор *q* в выражении (5.2) определяется как вектор рассеяния, либо вектор нелинейной дифракции [73], и равняется

$$|q| = 2\pi/d, \tag{5.3}$$

где d – средний пространственный период распределения неоднородностей. Векторы \mathbf{k}_1 и \mathbf{k}_2 - волновые векторы падающего и рассеянного излучения соответственно. Описываемый процесс является, таким образом, нелинейным аналогом дифракции Брэгга, а выражение (5.2) представляет собой способ компенсации фазовой расстройки за счет периодической пространственной неоднородности величины нелинейной восприимчивости среды [73]. Интенсивность рассеяния в максимуме пропорциональна квадрату модуля Фурье-образа $M(\mathbf{q})$ функции $M(\mathbf{r})$ [73,74]

$$\mathbf{I}^{\mathrm{B}\Gamma} \sim | M(\mathbf{q}) |^2 \tag{5.4}$$

и определяется глубиной модуляции нелинейной дифракционной решетки.

Характер дифракционной картины, наблюдаемой в настоящей работе, и ее зависимости от геометрии рассеяния и возбуждения (рис.5.1) свидетельствуют о том, что вектор рассеяния q ориентирован параллельно оси Z. Соотношение интенсивностей максимумов при $\varphi_m=0$ и при $\varphi_m\approx\pm19^0$ (порядка 150:1) указывает на низкую дифракционную эффективность структуры, что, по-видимому, обусловлено малой глубиной модуляции ξ_{ijk} . Угол дифракции φ внутри кристалла связан с измеряемым углом φ_m по закону Снеллиуса:

$$\sin \varphi_m = n \sin \varphi,$$
 (5.5)

где *n* – среднее значение показателя преломления кристалла для волны второй гармоники. Средняя величина пространственного периода структуры может быть оценена по угловому положению дифракционного максимума при известных значениях $|\mathbf{k}_1|$ и $|\mathbf{k}_2|$ с применением выражений (5.2) и (5.3). Полученная оценка периода структуры составила $d \approx 2$ мкм.

5.2. Температурные и угловые зависимости интенсивности гиперрэлеевского рассеяния света в кристаллах LB4.

Максимумы нелинейной дифракции наблюдались во всем исследованном интервале температур 120 - 600 К. Результаты исследования углового положения максимумов нелинейной дифракции при фиксированных температурах в диапазоне от 300 до 600 К (рис.5.2) свидетельствуют о незначительном монотонном уменьшении угла дифракции с ростом температуры ($\partial \varphi / \partial T \approx -8.10^{-4}$ град·K⁻¹). Соответствующее увеличение периода исследуемой структуры при повышении температуры составляет $\partial d / \partial T \approx 8.10^{-11}$ м·K⁻¹.

Результаты исследования температурных зависимостей $I^{\Gamma PP}(T)$ в дифракционных максимумах $\varphi \approx \pm 19^{0}$ представлены на рисунке 5.3. В целом, зависимости имеют монотонный характер. Начиная с температур T/420К наблюдается общее монотонное уменьшение интенсивности сигнала с повышением температуры. Температурная область изменения характера температурной зависимости $I^{\Gamma PP}(T)|_{\phi \approx \pm 19^{0}}$ коррелирует с температурой изменения энергии активации ионной проводимости в окрестности T=390 К [43]. Уменьшение интенсивности сигнала с повышением температуры

происходит линейно. Поскольку вектор рассеяния *q* параллелен оси Z, наблюдаемый механизм нелинейной дифракции возможен при условии, что структура представляет собой набор чередующихся плоскопараллельных или близких по форме слоев, перпендикулярных оси Z, различающихся между собой величинами нелинейной восприимчивости. Подобными периодическими свойствами в пространственном распределении неоднородностей обладают макродефекты типа полос роста.

Полосы роста являются наиболее распространенным типом дефектов, свойственным многим кристаллам окислов, выращенным из расплава по методу Чохральского [124]. Образование полос роста обычно связано с изменением состава кристаллов вследствие колебаний мгновенной скорости роста при изменении тепловых условий на фронте кристаллизации [124,125] Известно, что изменение состава кристалла приводит к изменению его оптических и нелинейно-оптических свойств [126]. Периодические изменения состава могут приводить к пространственной неоднородности нелинейной восприимчивости [124] и рассеянию света ВГ. Подобные явления в кристаллах, содержащих полосы роста, наблюдались ранее в работе [127].

Известно, что период полос роста обычно составляет от 1 до 100 мкм. При этом наиболее ярко выраженными в оптических исследованиях являются полосы, связанные с вращением кристалла в процессе роста [125]. Полученная оценка величины периода d = 2·мкм лежит в допустимом диапазоне значений периода ростовых полос и коррелирует со значениями скорости вытягивания (0.6 мм/ч [2]) и частоты реверса вращения для кристаллов LB4, что подтверждает предположение о связи периодической структуры макронеоднородностей в кристаллах LB4 с вращательными полосами роста.

79



Рис.5.2. Температурная зависимость углового положения максимума нелинейной дифракции



Рис.5.3. Температурная зависимость интенсивности рассеяния в максимуме нелинейной дифракции (φ=19⁰)

Температурные зависимости углового положения максимумов нелинейной дифракции, В таком предположении, должны отражать естественное температурное расширение кристалла. Величина температурного положения максимумов может быть оценена сдвига углового С использованием значений коэффициентов линейного температурного расширения [15]. Полученные оценки для изменения периода структуры для диапазона 400-600 К составили $\partial d/\partial T \approx (1 \div 2) \cdot 10^{-11} \text{м} \cdot \text{K}^{-1}$, что удовлетворительно согласуется с экспериментально измеренной величиной $\partial d/\partial T \approx 8 \cdot 10^{-11} \text{ м} \cdot \text{K}^{-1}$.

Уменьшение интенсивности максимумов нелинейной дифракции с повышением температуры от Т/420 К может быть интерпретировано увеличением подвижности ионов лития и «рассасыванием» доменоподобной структуры, что приводит к уменьшению амплитуды модулирующей функции *М*(**q**) в выражении (5.4) и, как следствие, к уменьшению дифракционной интенсивности.

Для получения дополнительной информации об особенностях структуры LB4 в области высоких температур и изучения проявлений процесса термостимулированной миграции ионов Li⁺ в нелинейном рассеянии света, проводились исследования температурных зависимостей интенсивности гиперрэлеевского рассеяния света. Рассеянное излучение на удвоенной частоте регистрировалось с использованием монохроматора, спектральная ширина щелей не превышала 8 см⁻¹. Эксперимент проводился в 90-градусной нелинейной геометрии рассеяния, что позволило исключить вклады дифракции и генерации ВГ в интенсивность регистрируемого сигнала.

Температурная зависимость интегральной (в пределах аппаратного контура монохроматора) интенсивности ГРР представлена на рис. 5.4. Начиная с T = 400K, наблюдалось резкое возрастание интенсивности ГРР с ростом

температуры, коррелирующее с ростом ионной проводимости σ₃₃ в этой области температур.

Известно, что в области собственной проводимости характер температурной зависимости проводимости определяется дефектами, рождающимися в кристаллической решетке за счет тепловой энергии. В кристаллах LB4 такими дефектами являются дефекты по Френкелю [46], которые образуются в литиевой подрешетке. В этом случае энергия активации проводимости включает как энергию рождения дефекта (Е_ф) так и энергию активации его движения (E_{ад}) : E_a = 0.5 E_ф + E_{ад}. При дальнейшем увеличении температуры проводимость определяется характеристиками разупорядочения соответствующей подрешетки и зависит только от энергии активации движения дефектов. Полагая, что в кристаллах Li₂B₄O₇ собственная проводимость имеет место в интервале температур 235 – 400 К, изменение наклона зависимости ln (σ_{33} T) = f (1/T) с ростом температуры при T = 390 K можно трактовать как переход к проводимости в сильно разупорядоченной литиевой подрешетке. Отсюда можно оценить энергию образования дефекта по Френкелю в литиевой подрешетке как $E_{\phi} = 2(E_a - E_{a\pi}) = 0.36$ эВ. Механизм ионной проводимости определяется соотношением между временем пребывания иона в узле решетки (τ_v) и временем пролета между узлами (τ_{np}). Оценка указанных времен в рамках теории диффузии невзаимодействующих частиц для литиевой подрешетки кристаллов LB4 дает значения $\tau_v = 4 \ 10^{-8} c$, $\tau_{np} = 4 \ 10^{-13}$ с, что соответствует прыжково-диффузионному механизму движения ионов лития [44].

В интенсивность гиперрэлеевского рассеяния света при любой температуре дают вклад как дефекты кристаллической решетки различного сорта, характеризуемые эффективной энергией активации (E_{ϕ}^{*}), так и прыжково-диффузионное движение ионов лития [44]. В этом случае $I_{\Gamma PP} \sim \exp(-E_{a}^{*}/kT)$.

82

Тогда наклон температурной зависимости интенсивности ГРР в координатах $\ln(I_{\Gamma PP}) = f(1/T)$ будет определяться величиной $E_a^* = 0.5 E_{\phi}^* + E_{aq}$. Полученные зависимости интенсивности ГРР в указанных координатах представлены на рис. 5.5. Как видно из рисунка в области высоких температур экспериментальные точки могут быть хорошо аппроксимированы прямой линией. Изменение наклона происходит вблизи температуры T = 400K. Величина E_a^* , полученная из измерений температурной зависимости интенсивности ГРР, оказалась равной 0.64 эВ. Полагая, что в исследованной области температур $E_{\phi}^* \approx E_{\phi} = 0.36$ эВ, получим значение $E_{aq} = 0.46$ эВ, что хорошо согласуется со значением $E_a = 0.36$ эВ, определенным по температурной зависимости проводимости.

Таким образом, в области температур выше T = 400К обнаружено возрастание интенсивности гиперрэлеевского рассеяния света при увеличении температуры. Из измерений температурной зависимости интенсивности гиперрэлеевского рассеяния света определена энергия активации движения ионов лития $E_{a,d} = 0.46$ эВ, которая близка к значению, определенному из измерений температурной зависимости проводимости $E_a = 0.36$ эВ.

5.3. Температурные зависимости интенсивности второй оптической гармоники в Li₂B₄O₇.

Кристаллы LB4 обладают отрицательным двупреломлением [35]. Показатели преломления слабо зависят от температуры ($\partial n/\partial T < 1 \cdot 10^{-5}$ K⁻¹ [37]), что исключает возможность реализации условий некритичного, 90⁰- фазового синхронизма для фундаментальной частоты излучения Nd:YAG лазера (1064,1 нм). Точечная группа симметрии кристалла (C_{4v}) допускает реализацию условий фазового синхронизма I типа (*oo-e*) [38] для взаимодействия двух обыкновенных волн основной гармоники с необыкновенной волной второй гармоники при угловой настройке синхронизма. Экспериментальные исследования показали, что среднее значение угла синхронизма θ_m составляет 29±2⁰. Значение θ_m для λ_1 =1064.1 нм, полученное по данным работы [3], составляет 32⁰. Расчетное значение при температуре 300 К, определенное по формуле [38]

$$\theta_{m} = \arcsin\{(n_{2}^{e}/n_{1}^{o}) \cdot [(n_{1}^{o^{2}} - n_{2}^{o^{2}})/(n_{2}^{e^{2}} - n_{2}^{o^{2}})]^{1/2}\},$$
(5.8)

составляет $\theta_m = 38^0$. При вычислении θ_m были использованы значения показателей преломления, полученные из уравнений Зельмейера [34]: *п*₁^{*o*}=1.5910, *п*₁^{*e*}=1,5429 для λ_1 =1064.1 нм, и *п*₂^{*o*}=1.6138, *п*₂^{*e*}=1.5564 для $\lambda_2 = 532.05$ нм. Различие расчетного и экспериментального значений θ_m может быть обусловлено неточностью аппроксимации значений n_1^o и n_1^e уравнениями [34], полученными для спектральной области 350-650 нм. При этом изменение показателя преломления на единицу в третьем десятичном разряде может привести к неточности определения θ_m в 1 угловой градус. Различие значений *θ*_{*m*}, полученных на различных образцах, может быть обусловлено различием оптических характеристик образцов (показателей преломления, дисперсии), выращенных в различных лабораториях. Таким образом, учитывая слабую показателей преломления, температурную зависимость исследование зависимостей интенсивности ВГ при распространении температурных возбуждающего излучения перпендикулярно оптической оси позволяет избежать нежелательного в данном случае влияния условий синхронизма. Зависимости исследовались в диапазоне температур 150 - 650 К при распространении возбуждающего излучения в направлении [010] и при поляризации возбуждающего излучения в направлениях [001] и [100]. При этом интенсивность второй гармоники определялась компонентами χ_{33} (рис.5.6,а) и χ₃₁ (рис.5.6,б) соответственно.



Рис.5.4. Температурная зависимость интенсивности 90⁰ гиперрэлеевского рассеяния.



Рис.5.5 Зависимость $ln I_{\Gamma PP} = f(1/T)$ в полулогарифмических координатах.

При нагревании наблюдались регулярные периодические осцилляции интенсивности второй гармоники (рис. 5.7). Среднее значение периода осцилляций составляло 62±3 К для компоненты χ_{33} , и 24±2 К для компоненты χ_{31} . Осцилляции интенсивности ВГ обусловлены температурной зависимостью величины $\Delta n = (n_2(2\omega) - n_1(\omega))$ и описываются выражением [131]:

$$I_{2}(2\omega) \propto I_{1}(\omega)^{2} d_{ijk}(2\omega)^{2} \frac{n_{2}}{(n_{2}+1)^{3}(n_{1}+1)^{3}(n_{2}+n_{1})(n_{2}-n_{1})^{2}} \sin^{2} \left[\frac{\pi(n_{2}-n_{1})L}{\lambda_{2}}\right], \quad (5.9)$$

где I_1 и I_2 – интенсивности возбуждающего излучения и второй гармоники, L – длина кристалла в направлении возбуждения, n_1 и n_2 – показатели преломления на частоте возбуждающего излучения и второй гармоники соответственно. Регулярность осцилляций свидетельствует о том что величина $\Delta n/\Delta T$ постоянна в диапазоне температур 300-650 K, что указывает на отсутствие фазовых переходов в этом диапазоне температур.



Рис.5.6 Экспериментальные геометрии для исследования интенсивности генерации ВГ на компонентах χ_{33} (а) и χ_{31} (б).

С использованием формулы (5.9) были получены оценки величины ∆*n*/∆Т:

$$\Delta n_{33} / \Delta T \equiv \Delta (n_2^{\ e} - n_1^{\ e}) / \Delta T = 0.9 \cdot 10^{-6} K^{-1},$$

$$\Delta n_{31} / \Delta T \equiv \Delta (n_2^{\ e} - n_1^{\ o}) / \Delta T = 2 \cdot 10^{-6} K^{-1}$$
(5.10)



Рис.5.7. Температурные осцилляции Мейкера для компонент d₃₃ (вверху) и d₃₁ (внизу) тензора нелинейной восприимчивости второго порядка в области температур 300 – 650 К.



Рис.5.8. Температурная зависимость интенсивности коллинеарной ВГ в области температур 170 – 300 К.

Как видно из (5.10), разница показателей преломления, определяющая величину волновой расстройки при генерации ВГ, изменяется с температурой незначительно, что свидетельствует о температурной стабильности генерации ВГ в кристаллах LB4.

При охлаждении от комнатных температур также наблюдались осцилляции интенсивности второй гармоники; однако в области температур 230 – 238 К регулярные осцилляции сменялись квазимонотонными слабоосциллирующими зависимостями (рис. 5.8). При этом наблюдались сбой фазы, изменение амплитуды и периода осцилляций, что характерно при наличии фазового перехода [75,130,132]. Температурная область наблюдаемых характеристик осцилляций интенсивности второй оптической гармоники коррелирует с температурной областью аномалий характеристик колебаний с участием ионов лития вблизи 235 К, что подтверждает сделанное ранее предположение о фазовом переходе при T_c=235 К. Природа различного характера осцилляций выше и ниже T_c может быть связана с изменением характера температурной зависимости двулучепреломления при T_c. Кроме того, возможной причиной наблюдаемого характера осцилляций ниже Т_с является замораживание дефектов по литию вследствие возникновении неравновесных условий при охлаждении ниже точки ФП. Это может приводить к пространственной неоднородности оптической нелинейности и исчезновению регулярных осцилляций типа Мейкера ниже T_c.

Заключение

Таким образом, в результате выполненных исследований колебательных спектров кристаллов $Li_2B_4O_7$ установлена связь между параметрами колебательных спектров этого кристалла и его нелинейно-оптическими и электрическими характеристиками. Показано, что оптические колебания в этом кристалле подразделяются на "внутренние" (движения частиц внутри

"внешние" решеточного каркаса) И (движения. соответствующие осцилляциями элементов каркаса как единого целого и литиевой подрешетки Особенности относительно неподвижного каркаса). такого строения рассматриваемых кристаллов в сочетании с нецентросимметричностью и прозрачностью в широкой области спектра предопределяют их высокую лучевую прочность и эффективность для процессов генерации оптических гармоник вынужденного комбинационного И рассеяния света. Обнаруженные аномалии квазиупругого рассеяния света однозначно Т=235 К свидетельствуют о существовании в этом кристалле вблизи фазового перехода, состоящего в разупорядочении положений ионов лития относительно жесткого каркаса кристаллической решетки. В результате этого перехода резко возрастает ионная проводимость, что открывает возможности для практических применений рассматриваемого кристалла в качестве твердого электролита. Установленные особенности угловых и температурных зависимостей гиперрэлевского рассеяния второй света И оптической гармоники подтверждают наличие в кристалле LB4 фазового перехода при 235 К и свидетельствуют о присутствии периодических полос роста в этом кристалле.

Полученные экспериментальные результаты об особенностях линейного и нелинейного рассеяния света в рассматриваемом кристалле представляются фазовых дальнейшего развития теории важными ДЛЯ переходов В кристаллических структурах и полезными для практического использования нелинейной кристалла тетрабората В оптике, акустике лития И оптоэлектронике.

90

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Chen C., Wu Y., Li R. The development of new NLO crystals in the borate series // J. Cryst. Growth.- 1990.- V.99,- P.790-798.
- Shiosaki T., Adachi M., Kawabata A. Growth and properties of piezoelectric lithium tetraborate crystal for BAW and SAW devices // IEEE Proc. (1986) P.455-464
- 3. Komatsu R., Sugawara T., Sassa K., Sarukura N., Liu Z.et al. Growth and ultraviolet application of Li₂B₄O₇ crystals: Generation of the fourth and fifth harmonics of Nd:Y₃Al₅O₁₂ lasers // Appl. Phys. Lett.- 1997.- V.70,- № 26,- P.3492-3494.
- 4. Naray-Szabo I. Inorganic crystal chemistry.- Akademiai Kiado, Budapest, 1969.
- 5. Zachariasen W.H. Crystal structure of lithium metaborate // Acta Cryst.- 1964.-V.17,- P.749-751.
- König H., Hoppe A. Zur Kenntnis von LiB₃O₅ // Z. Anorg. Allg. Chem.- 1978.-V.439,- P.71-79.
- Krogh-Moe J. The crystal structure of lithium diborate, Li₂O·2B₂O₃ // Acta Cryst. - 1962.-V.15, - P.190-193.
- 8. Шелег А.У., Зуб Е.М. Низкотемпературные рентгенографические исследования теплового расширения монокристаллов LiB₃O₅ // Кристаллография.- 1999.- Т.44, №5.- С.905-907.
- 9. Krogh-Moe J. Refinement of the crystal structure of lithium diborate, Li₂O·2B₂O₃ // Acta Cryst. 1968.-V.B24, P.179-181.
- 10.Natarajan M., Faggiani R., Brown I.D., Dilithium tetraborate, Li₂B₄O₇ // Cryst. Struct. Comm. 1979.-V.8, P.367-370.
- 11.Радаев С.Ф., Мурадян Л.А., Малахова Л.Ф., Бурак Я.В., Симонов В.И. Атомная структура и электронная плотность тетрабората лития Li₂B₄O₇ // Кристаллография. 1989.-Т.15, №6. С.1400-1407.
- 12.International tables for crystallography / Edited by T.Hahn, Kluwer academic publishers, Dordrecht-Boston-London, 1995.
- 13.Garrett J.D., Natarajan M.I., Greedan J.E. The Czochralski growth of LiBO₂ and Li₂B₄O₇ // J.Cryst.Growth.- 1977.- V.41.- P.225-227.
- 14.Зарецкий В.В., Бурак Я.В. Новый несоизмеримый кристалл Li₂B₄O₇ // ФТТ.-1989.-т.31,- №6.- С.80-84.
- 15.Борман К.Я., Бурак Я.В. Особенности теплового расширения Li₂B₄O₇ // Изв.АН, Неорг. Матер. 1990.-т.26,- №2.- С.440-442.

- 16.3уб Е.М. К вопросу о несоизмеримой фазе в кристалле Li₂B₄O₇ // ФТТ .-1997.-т.39,- №8.- С.1461-1463.
- 17.Bhalla A.S., Cross L.E., Whatmore R.W. Pyroelectric and piezoelectric properties of lithium tetraborate single crystal // Jap.J.Appl.Phys.- 1985.- T.24,- №24-2.- C.727-729.
- 18.Иванов Ю.Н., Бурак Я.В., Александров К.С. Исследование монокристаллического Li₂B₄O₇ методом ЯМР ⁷Li и ¹¹B // ФТТ.- 1990.- т.32,-№11.- С.3379-3383.
- 19.Каплун А.Б., Мешалкин А.Б. Исследование фазовых равновесий в системе Li₂O-B₂O₃ // Неорганические материалы.- 1999.- Т.35,- №11.- С.1349-1354.
- 20.Sastry B.S.R., Hummel F.A. Studies in lithium oxide systems: I; Li₂O· B₂O₃-B₂O₃ // J. Am. Ceram. Soc.- 1957.- V.41,- №1.- P.7-17.
- 21.Shuquing Z., Chaoen H., Hongwu Z. Crystal growth and properties of lithium triborate // J. Cryst. Growth.- 1990.- V.99,- P.805-810.
- 22.Fan S.-J., Wang W., Xiang J.-J., Xu J.-X.. Bridgman growth of Li₂B₄O₇ crystals // J. Cryst. Growth.- 1990.- V.99,- P.811-814.
- 23.Vezin V., Sugawara T., Komatsu R., Uda S. Characterization of defects in Li₂B₄O₇ crystals grown by Czochralski and Bridgman methods // Jpn. J. Appl. Phys.- 1997.- V.36,- P.5950-5953.
- 24.Komatsu R., Sugawara T., Sugihara T., Uda S. Mode of occurrence and cause of twinning in lithium tetraborate grown by Czochralski method // Jpn. J. Appl. Phys.- 1995.- V.34,- P.5467-5470.
- 25.Burak Ya.V. The peculiarity of twinning in Li₂B₄O₇ single crystals // J.Cryst.Growth.- 1998.- V.186.- P.302-304.
- 26.Кузнецов А.Ю., Кузнецов М.В., Огородников И.Н., Кружалов А.В., Маслов В.А. Рентгеноэлектронная спектроскопия нелинейных кристаллов LiB₃O₅ // Физика твердого тела.- 1994.- Т.36,- №3.- С.845-847
- 27.Chen C., Wu Y. New nonlinear optical crystal: LiB₃O₅ // J. Opt. Soc. Am. B.-1989.- V.6,- №4.- P.616-621.
- 28.Соболев А.Б., Кузнецов А.Ю., Огородников И.Н., Кружалов А.В. Кластерное моделирование электронного строения кристаллов LiB₃O₅ // Физика твердого тела.- 1994.- Т.36,- №5.- С.1517-1521.
- 29.Xu Y.-N., Ching W.Y. Electronic structure and optical properties of LiB₃O₅ // Phys. Rev. B.- 1990.- V.41,- №8.- P.5471-5474.
- 30. Wu B., Chen N., Chen C., Deng D., Xu Z. Highly efficient ultraviolet generation at 355 nm in LiB₃O₅ // Optics Lett.- 1989.- V.14,- №19.-P.1080-1081.
- 31.Бурак Я.В., Довгий Я.О., Китык И.В. Зонная структура и особенности химических связей в кристаллах Li₂B₄O₇ // Физика твердого тела.- 1989т.31,- №9,- С.275-278.

- 32.Антоняк О.Т., Бурак Я.В., Лысейко И.Т., Пидзырайло Н.С., Хапко З.А. Люминесценция кристаллов Li₂B₄O₇ // Оптика и спектроскопия.- 1986.т.61,- №3.- С.550-553.
- 33.Кузнецов А.Ю., Исаенко Л.И., Кружалов А.В., Огородников И.Н., Соболев А.Б. Электронная структура кристаллов тетрабората лития Li₂B₄O₇. Кластерные расчеты и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия // Физика твердого тела.- 1999.- Т.41,- №1.- С.57-59.
- 34.Бурак Я.В., Гицкайло Г.М., Лысейко И.Т., Пидзырайло Н.С., Стефанский И.В. Температурная зависимость показателя преломления кристаллов Li₂B₄O₇ // УФЖ.- 1987.- т.32,- №10.- С.1509-1510.
- 35.Бурак Я.В., Габа В.М., Лысейко И.Т., Романюк Н.А., Стаднюк В.И. и др. Температурные и спектральные зависимости показателей преломления монокристаллов тетрабората лития // УФЖ.- 1991.- т.36, №11.- С.1638-1642.
- 36.Furusawa S., Chikagawa O., Tange S., Ishidate T., Orihara H., Ishibashi Y., Miwa K. Second harmonic generation in Li₂B₄O₇ // J.Phys.Soc.Japan.- 1991.-T.60,- №8.- C.2691-2693.
- 37.Kwon T.Y., Ju J.J., Kim H.K., Cha J.W., Kim J.N. et al Linear opitcal properties and characteristics of critically phase-matched second harmonic generation of a Li₂B₄O₇ crystal grown by the Czochralski method // Materials Letters.- 1996.- V.27.- P.317-321.
- 38.Цернике Ф., Мидвинтер Дж. Прикладная нелинейная оптика: Пер. с англ.-М.: Мир, 1976.- 261с.
- 39.Petrov V., Rotermund A.F., Noack F., Komatsu R. et al. Vacuum ultraviolet application of Li₂B₄O₇ crystals: Generation of 100 fs pulses down to 170 nm // J.Appl.Phys.- 1998.- V.84,-№11.- P.5887-5892.
- 40.Bhalla A.S., Cross L.E., Whatmore R.W. Pyroelectric and piezoelectric properties of lithium tetraborate single crystal // Jap.J.Appl.Phys.- 1985.- T.24,- №24-2.- C.727-729.
- 41.Furusawa S., Tange S., Ishibashi Y., Miwa K. Dielectric properties of Lithium Diborate (Li₂B₄O₇) single crystal // J.Phys.Soc.Japan.- 1990.- T.59,- №7.- C.2532-2535.
- 42.Maeda M., Tachi H., Honda K., Suzuki I. Dielectric, elastic and piezoelectric properties of Li₂B₄O₇ single crystals in the temperature range from 4 K to 900 K // Jpn.J.Appl.Phys.- 1994.- V.33,- №4A.- P.1965-1969.
- 43. Алиев А.Э., Бурак Я.В., Лысейко И.Т. Электрофизические свойства нового суперионного кристалла Li₂B₄O₇ // Изв.АН, Неорг. матер..- 1990.- т.26,-С.1991-1993.
- 44. Физика суперионных проводников: Пер. с англ./ Х.У.Бейелер, Дж.Б.Бойс, П.Брюэш и др. Под ред. М.Б.Саламона.- Рига: Зинатне, 1982. 315с.
- 45. Алиев А.Э., Холманов И.Н., Хаббибулаев П.К. ТермоЭДС в суперионном проводнике Li₂B₄O₇ // Доклады АН, Физика.- 1999.- т.365,- №2.- С.178-180.

- 46.Button D.P., Mason L.S., Muller H.L., Uhlmann D.R. Structural disorder and enhanced ion transport in amorphous conductors // Solid State Ionics.- 1983.- V.9&10,- P.585-592.
- 47.Радаев С.Ф., Сорокин Н.И., Симонов В.И. Атомная структура и одномерная ионная проводимость трибората лития LiB₃O₅ // Физика твердого тела.-1991.- Т.33,- №12.- С.3597-3600.
- 48. Теханович Н.П., Шелег А.У., Бурак Я.В. Исследование теплоемкости кристаллов Li₂B₄O₇ // ФТТ.- 1990.-т.32,- №8.- С.2513-2515.
- 49. Алиев А.Э., Криворотов В.Ф., Хабибулаев П.К. Теплоемкость и теплопроводность суперионных проводников в суперионной фазе // ФТТ.-1997.- т.39,- №9.- С.1548-1553.
- 50.Шелег А.У., Декола Т.И., Теханович Н.П., Лугинец А.М. Теплоемкость кристаллов LiB₃O₅ в интервале температур 80-300 К // Физика твердого тела.- 1997.- Т.39,- №4.- С.624-625.
- 51.Bohaty L., Haussuhl S., Liebertz J. Electrooptical coefficients and temperature and pressure derivatives of the elastic constants of tetragonal Li₂B₄O₇ // Cryst. Res. Technol.- 1989.- V.24,- №11.- P.1159-1163
- 52.Сильверстова И.М., Сенющенков П.А., Ломонов В.А., Писаревский Ю.В. Аномалии температурных зависимостей упругих свойств тетрабората лития при термоциклировании // ФТТ .- 1989.- т.31,- №10.- С.311-313.
- 53.Алиев А.Э., Бурак Я.В., Воробьев В.В., Лысейко И.Т., Чарная Е.В. Затухание ультразвука в ионном проводнике ТБЛ // ФТТ.- 1990.- т.32,- №9.-С.2826-2828.
- 54.Sehery A.A., Somerford D.J. Low-temperature elastic anomalies in lithium tetraborate // J.Phys.:Condens.Matter .- 1989.-T.1,- C.2279-2281.
- 55. Алиев А.Э., Валетов Р.Р. Акустическая эмиссия в ионном проводнике Li₂B₄O₇// ФТТ.- 1992.- т.34,- №10.- С.3061-3065.
- 56.Пуле А., Матье Ж.-П. Колебательные спектры и симметрия кристаллов: Пер. с франц.- М.: Мир, 1973.- 488 с.
- 57.Pault G.L., Taylor W. Raman spectrum of Li₂B₄O₇// J.Phys.C.: Solid State Phys.-1982.-V.15,- P.1753-1764.
- 58.S.Furusawa, S.Tange, Y.Ishibashi, K.Miwa Raman scattering study of lithium diborate (Li₂B₄O₇) single crystal // J.Phys.Soc.Japan.-1990.- V.59,- №5.- P.1825-1830.
- 59.Берко Т.Й., Довгий Я.О., Кітик І.В., Бурак Я.В., Джала В.І., Мороз І.Э. Спектри комбінаційного розсіювання світла монокристалів тетраборату літію// УФЖ.- 1993.- т.38,- №1.- С.39-43.
- 60.Бурак Я.В., Довгий Я.О., Китык И.В. Продольно-поперечные расщепления фононных мод в кристаллах Li₂B₄O₇ // ЖПС.- 1990.- т.52,- №1.- С.126-128.

- 61.Адамів В.Т., Берко Т.К., Кітик І.В., Бурак Я.В., Джала В.І., Довгий Я.О., Мороз І.Є. Про фононні спектри монокристалів боратів // УФЖ.- 1992.т.37,- №3.- С.368-373.
- 62.Лебедев В.С., Лысов В.Д. Схема счета фотонов // Приборы и техника эксперимента.- 1975.- №6.- С.97-98.
- 63.Курочкин С.С. Системы КАМАК-ВЕКТОР. М.: Энергоатомиздат, 1981.-232с.
- 64.Потапович Ю.Н., Попов С.А., Вдовин А.В., Пастухов В.И. Аппаратное обеспечение ввода информации в ПЭВМ в установке по исследованию рассеяния света в кристаллах // Вестник Днепропетровского университета. Физика. Радиофизика.- Днепропетровск, 1994.- С.53-57.
- 65.Силин И.Н. Поиск максимума функции правдоподобия методом линеаризации. // Статистические методы в экспериментальной физике: Пер. с англ. М., Атомиздат, 1976. 335 с.
- 66.Горелик В.С. Об аномалиях спектральной интенсивности неупругого рассеяния света вблизи точки фазового перехода в кристаллах // Тр.ФИАН.- 1987.- Т.180.- С.180-183.
- 67. Жижин Г.Н., Маврин Б.Н., Шабанов В.Ф. Оптические колебательные спектры кристаллов.- М.: Наука, 1984. 232 с.
- 68.Kurosawa T. Polarization waves in solids // J. Phys. Soc. Jap.- 1961.- V.16,-№7,- P.1298-1308.
- 69.Белоусов М.В. Восстановление инфракрасного спектра диэлектрической проницаемости из спектров комбинационного рассеяния // Физика твердого тела.- 1973- т.15,- №4,- С.1206-1212.
- 70.Andermann G., Caron A., Rows D.A. Kramers-Kronig dispersion analysis of infrared reflectance bands // J. Opt. Soc. Am.- 1965.- V.55.- №10,- P.1210-1216.
- 71.Виноградов Е.А., Жижин Г.Н., Хаммадов И.И. и др. Дисперсия диэлектрической проницаемости молибдата гадолиния // Физика твердого тела. 1982- т.24,- №1,- С.103-107.
- 72.Дмитриев В.Д., Тарасов Л.В. Прикладная нелинейная оптика: Пер. с англ.-М.: Мир, 1976.- 261 с.
- 73.Freund I. Nonlinear diffraction // Phys. Rev. Lett.- 1968.- V.21,-N.19, P.1404-1406.
- 74.Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы: Пер. с англ.- М.: Мир, 1981.- 736 с.
- 75.Стефанович С.Ю., Веневцев Ю.Н. Использование метода генерации второй гармоники оптического излучения для выявления и изучения материалов с сегнето- и антисегнетоэлектрическими свойствами // Изв. АН СССР. Сер. Физическая.- 1977.- Т.41, №3.- С.537-547.
- 76.Келих С. Молекулярная нелинейная оптика: Пер. с польск./ Под ред. И.Л.Фабелинского.- М.: Наука, 1981.- 672с.

- 77.Moiseenko V.N., Vdovin A.V., Burak J.V. Optical testing of Li₂B₄O₇ crystals by light scattering // Proc. SPIE.- 1995.- V.2648.- P.523-529.
- 78.Moiseenko V.N., Vdovin A.V., Burak J.V. Studying the Raman scattering intensity fluctuations origin in Li₂B₄O₇ crystals under the temperature variation // Proceedings of the International autumn school-conference for young scientists "Solid State Physics: Fundamentals & Applications" (SSPFA'95).- Uzhgorod (Ukraine).- 1995.- P.43-44.
- 79. Тарасов Л.В. Введение в квантовую оптику. М.: Высш. шк. 1987. 304 с.
- 80.Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений: Пер. с англ.- М.: Мир, 1991.-536с.
- 81.Damen T.C., Porto S.P.S., Tell B. Raman effect in zinc oxide // Phys Rev., -1966.- V.142, №2. - P.570-574.
- 82.Porto S.P.S., Giordmaine J.A. and Damen T.C. Depolarization of Raman scattering in calcite // Phys. Rev.- 1966.- V.147,- P.608 611.
- 83.Моисеенко В.Н., Вдовин А. В., Бурак Я.В. Эффективность комбинационного рассеяния света в кристаллах Li₂B₄O₇ // Оптика и спектроскопия.- 1996.- Т.81, №4.- С.620-622.
- 84.Moiseenko V.N., Gorelik V.S., Burak J.V., Vdovin A.V. Raman scattering study of incommensurate Li₂B₄O₇ crystals // Proceedings of the XIVth International Conference on Raman Spectroscopy.- Hong Kong.- 1994.- P.361-362.
- 85.Колебательные спектры сложных окислов. Силикаты и их аналоги / А.Н.Лазарев, А.П.Миргородский, И.С.Игнатьев. Л.: Наука, 1975.- 296 с.
- 86.Heyns A.M., Range K.-J., Wildenauer M. The vibrational spectra of NbBO₄, TaBO₄, NaNb₃O₈ and NaTa₃O₈ // Spectrochimica Acta.- 1990.- V.46A,- P.1621-1628.
- 87.Ross S.D. The vibrational spectra of some minerals containing tetrahedrally coordinated boron // Spectrochimica Acta.- 1972.- V.28A,- P.1555-1561.
- 88. Лазарев А.Н. Колебательные спектры и строение силикатов.- Л.: Наука, 1968. 348 с.
- 89.Orel B., Klanjsek M., Moiseenko V., Volnyanskii M. et al. Isotopic impurity modes and polariton dispersion in Li₂GeO₃ crystals // Phys. Stat. Sol. (b).- 1985.-V.128,- P.53-67.
- 90.Rao C.N.R., Randhawa H.S., Reddy N.V.R., Chakravorty D. Vibrational spectra of alkali and alkaline earth metal complexes, oxide glasses and oxyanion salts // Spectrochimica Acta.- 1975.- V.31A,- P.1283-1291.
- 91.Gervais F. Infrared dispersion in several polar-mode crystals // Optics Commun.-1977.- V.22,- №1.- P.116-118.
- 92.Водопьянов Л.К., Виноградов Е.А., Виноградов В.С. Влияние примесей на колебательные спектры полупроводниковых соединений А^{II}В^{IV} // ФТТ.-1974.- т.16,- №3.- с.849-855.

- 93.Wang Y., Jiang Y.J., Zeng L.Z. LO-TO splitting in LBO single crystals // XIVth International Conference on Raman Spectroscopy, Hong Kong, 1994.
- 94.Gervais F. Effective charges in binary and ternary oxide compounds // Solid State Commun.- 1976.- V.18,- №2,- P.191-198.
- 95.Phillips J.C. Ionicity of the chemical bond in crystals // Rev.Mod.Phys.- 1970.-V.42,- №3,- P.317-356.
- 96.Levine B.F. Bond susceptibilities and ionicities in complex crystal structures // J. Chem. Phys.- 1973.- V.59,- №3,- P.1463-1486.
- 97.Jonston W.D., Jr. Nonlinear optical coefficients and the Raman scattering efficiency of LO and TO phonons in acentric insulating crystals // Phys. Rev. B.-1970.- V.1,- № 8,- P.3494 – 3503.
- 98.Kaminow I.P., Turner E.H. Temperature dependence of Raman scattering and electro-optic properties of CuCl // Phys. Rev. B.- 1972.- V.5,- № 4,- P.1564 1578.
- 99.Горелик В.С., Золотухин О.Г., Сущинский М.М. Эффективное сечение комбинационного рассеяния света И его связь нелинейными с коэффициентами монокристалле GaP Журнал В прикладной спектроскопии.- 1978.- т.28,- №3.- С.495-498.
- 100. Горелик В.С., Золотухин О.Г., Сущинский М.М. О связи комбинационного рассеяния света с электрооптическим эффектом в кристалле ниобата лития // Физика твердого тела.- 1980- т.22,- №4,- С.1024-1028.
- 101. Моисеенко В.Н., Горелик В.С. Особенности комбинационного рассеяния света в решеточно-активных диэлектрических кристаллах// Краткие сообщения по физике ФИАН СССР.- 1992.- №3,- С.20-24.
- 102. Горелик В.С., Сущинский М.М. Сечения комбинационного рассеяния света некоторых типичных кристаллов// Физика твердого тела.- 1969-Т.11,- №11,- С.3340-3342.
- 103. Моисеенко В.Н., Вдовин А.В., Горелик В.С., Бурак Я.В. О температурных аномалиях в спектрах комбинационного рассеяния света кристаллов Li₂B₄O₇// Краткие Сообщения по Физике ФИАН.- 2000, -№2.- С.3-8.
- 104. Moiseenko V.N., Vdovin A.V., Dergachov M.P. Raman scattering in lithium borate crystals // Proceedings of SPIE.- 2000.- V.4069.- P.36-42.
- 105. Moiseenko V.N., Vdovin A.V., Burak Ya.V. Light scattering peculiarities near the phase transition point in Li₂B₄O₇ crystals // Abstracts of the IVth Ukrainian-Polish Meeting on Phase Transitions and Ferroelectric Physics.-Dniepropetrovsk (Ukraine).- 1998.-P.61.
- 106. Toledano P., Toledano J.-C. Nonferroic phase transitions // Phys. Rev. B.-1982.- V.25,- №3.- P.1946-1964.

- 107. Moiseenko V.N., Vdovin A.V., Burak Ya.V. Nonlinear optical phenonena in Li₂B₄O₇ crystals // Abstracts of the International scientific conference "Optics of Crystals" (OC-2000).- Mozyr (Belarus).- 2000.-P.42-43.
- 108. Изюмов Ю.А., Сыромятников В.Н. Фазовые переходы и симметрия кристаллов.- М.: Наука, 1984.- 248 с.
- 109. Моисеенко В.Н., Вдовин А.В., Горелик В.С., Бурак Я.В. Особенности рассеяния света вблизи точки фазового перехода в кристаллах тетрабората лития // Краткие Сообщения по Физике ФИАН.- 1998.- №10.- С.30-34.
- 110. Christy A.G. Isosymmetric structural phase transitions: Phenomenology and examples // Acta Cryst.- 1995.- V.B51.- P.753-757.
- 111. Физика твердого тела: Энциклопедический словарь: в 2 кн./ Под ред. В.Г.Барьяхтара.- К.: Наукова думка, 1998.- кн. 2.- 652 с.
- 112. Моисеенко В.Н., Вдовин А.В., Дергачев М.П. Оптические явления в кристаллах боратов лития LiB₃O₅ и Li₂B₄O₇ // Вісник Дніпропетровського Університету. Фізика, радіоелектроника.- 1998.- Т.1,- №3.- С.153-158.
- 113. Moiseenko V.N., Vdovin A.V., Burak Ya.V. About an opportunity of phase transition in Li₂B₄O₇ pyroelectric crystals // Proceedings of the XVth International Conference on Raman Spectroscopy.- Pittsburgh (USA).- 1996.-P.1008-1009.
- 114. В.Л.Гинзбург, У.И.Голдберг, В.А.Головко и др. Рассеяние света вблизи точек фазовых переходов. М.: Наука, 1990. 414 с.
- 115. Брус А., Каули Р. Структурные фазовые переходы: Пер. с англ.- М.: Мир, 1984.- 408с.
- 116. Ма Ш. Современная теория критических явлений: Пер. с англ.- М.: Мир, 1980.- 304с.
- 117. Моисеенко В.Н., Вдовин А.В., Бурак Я.В. Температурные аномалии в спектрах комбинационного рассеяния света вблизи точки трансляционного фазового перехода в кристаллах Li₂B₄O₇ // Тезисы докладов XV Всероссийской конференции по физике сегнетоэлектриков (ВКС-XV).- Ростов-на-Дону (Россия).- 1999.-С.92.
- 118. Вдовін О.В., Моісеєнко В.М., Бурак Я.В. Про температурні аномалії у спектрах комбінаційного розсіяння світла кристалів Li₂B₄O₇ // Тези доповідей Першої Української школи-семінару з фізики сегнетоелектриків та споріднених матеріалів.- Львів (Україна).- 1999.- С.39.
- 119. Nak K.S., Sung H.C., Ae R.L., Jung N.K. Nuclear magnetic resonance of ⁷Li in Li₂B₄O₇ single crystals // New Physics (Korean Physical Society).- 1995.-V.35,- №5.- P.670-675.
- 120. Раков А.В. Исследование броуновского поворотного движения молекул веществ в конденсированном состоянии методами комбинационного

рассеяния и инфракрасного поглощения // Тр.ФИАН СССР.- 1964.- Т.27,- С.111-149.

- 121. Freund I., Kopf L. Long-range order in NH₄Cl // Phys. Rev. Lett.- 1970.-V.24,- №18.- P.1017-1021.
- 122. Харкац Ю.Н. Доменные состояния в твердых электролитах со структурным разупорядочением// Электрохимия.- 1978.- т.14,- №3, С.424-427.
- 123. Хабибуллаев П.К., Ферштат Л.Н., Алиев А.Э. Фазовые переходы и доменообразование в суперионных кристаллах // Доклады АН СССР.-1983.- Т.281,- №1-3.- С.320-323.
- 124. Кузьминов Ю.С. Сегнетоэлектрические кристаллы для управления лазерным излучением. М.: Наука, 1982. 400 с.
- 125. Витт А., Гейтос Х. Распределение примесей в монокристаллах. Часть II. Изучение слоистого распределения примесей в кристаллах InSb с помощью интерференционно-контрастной микроскопии // Проблемы роста кристаллов. М.: Мир. 1968. С.262-276.
- 126. Кузьминов Ю.С. Электрооптический и нелинейно-оптический кристалл ниобата лития. М.: Наука, 1987. 264 с.
- 127. Ballman A.A., Kurts S.K., Brown H. Some effects of melt stoichiometry on the optical properties of barium sodium niobate // Journal of Crystal Growth.-1971.- V.10,- P.185-189.
- 128. Леванюк А.П., Морозов А.И., Сигов А.С. Генерация второй гармоники в кристаллах с дефектами вблизи структурных фазовых переходов // Физика твердого тела.- 1986.- Т.28,- №2.- С.436-439.
- 129. Укше Е.А., Букун Н.Г. Твердые электролиты.- М.: Наука, 1977. 176 с.
- 130. van der Ziel J.P., Bloembergen N. Temperature dependence of optical harmonic generation in KH₂PO₄ ferroelectrics // Phys. Rev.- 1964.- V.135,- № 6A,- P.A1662 A1669.
- 131. Miller R.C. Nonlinear optical properties of ferroelectric crystals // J. Phys. Soc. Jap. 1970.- V.28, Suppl.1,- P.15-19.
- 132. Сальников В.Д., Стефанович С.Ю., Чечкин В.В., Томашпольский Ю.А., Веневцев Ю.Н. Свойства монокристаллов сегнетоэлектрика Pb₃Ge₂O₇ // Физика твердого тела.- 1974.- Т.16,- С.196-199.