

# Исследование структурного разупорядочения в кристаллах $YVO_4$ , $GdVO_4$ и $CaWO_4$ методом спектроскопии комбинационного рассеяния света

© Ю.К. Воронько, А.А. Соболев, В.Е. Шукшин, А.И. Загуменный, Ю.Д. Заварцев, С.А. Кутовой

Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук,  
Москва, Россия

E-mail: shukshinve@lst.gpi.ru, sobol@lst.gpi.ru

(Поступила в Редакцию 16 декабря 2008 г.)

Детально исследованы спектры комбинационного рассеяния света в широком интервале температур 14–800 К монокристаллов  $YVO_4$ ,  $GdVO_4$  и  $ZrSiO_4$  со структурой циркона, а также  $CaWO_4$  и  $BaWO_4$  со структурой шеелита. Обнаружено неоднородное расщепление линии колебания  $A_{1g}(v_2)$  в спектрах комбинационного рассеяния света  $YVO_4$ ,  $GdVO_4$  и линии  $A_g(v_1)$ -колебания в спектре  $CaWO_4$ . Показано, что контуры указанных линий могут быть разложены на две компоненты, интегральные интенсивности которых перераспределяются с температурой, а также зависят от сорта матрицы, в которых они регистрируются. Обнаруженное явление связывают с термоактивированными процессами разориентации тетраэдрических анионов в структурах циркона и шеелита.

Работа выполнена в рамках программы Президиума РАН „Поддержка молодых ученых“ и гранта № 07-02-00375 Российского фонда фундаментальных исследований.

PACS: 78.30.-j, 61.72.Dd

## 1. Введение

Монокристаллы ортованадатов иттрия и гадолиния со структурой циркона, активированные ионами редких земель, в настоящее время широко используют в качестве активных сред лазеров с диодной накачкой [1–3]. Кроме того, монокристаллы этих ванадатов, а также вольфраматов  $MWO_4$  ( $M$  — Ca, Sr, Ba) со структурой шеелита являются перспективными нелинейными средами для преобразования длины волны излучения в лазерах с ВКР-сдвигом [4–6]. Совершенство структуры перечисленных выше материалов является фактором, который может определить возможности использования их в качестве материалов квантовой электроники. Поскольку монокристаллы ортованадатов редкоземельных и вольфраматов щелочно-земельных металлов в основном синтезируются при высоких температурах из расплава, они могут содержать дефекты, вызванные термоактивными процессами. Наличие таких дефектов может приводить к неоднородному расщеплению и уширению спектральных линий редкоземельных активаторов, а также вызывать изменение формы линий комбинационного рассеяния света (КРС) в исследуемых материалах, что может отразиться на их лазерных характеристиках. Особенностью ванадатов со структурой циркона и вольфраматов со структурой шеелита является наличие в их кристаллических решетках  $[VO_4]$ - и  $[WO_4]$ -групп в виде изолированных тетраэдров [7,8]. Прочная ковалентная связь внутри таких группировок позволяет рассматривать их как отдельные структурные элементы, внутренние колебательные спектры которых несут информацию о строении и совершенстве решетки кристалла. Таким образом, спектры КРС внутренних колебаний упомяну-

тых выше тетраэдрических группировок являются индикаторами структурных изменений, в частности эффектов разупорядочения в решетке исследуемых материалов. В настоящей работе было проведено детальное исследование спектров КРС монокристаллов  $YVO_4$  и  $GdVO_4$ ,  $CaWO_4$  и  $BaWO_4$ , синтезированных из расплава а также природного  $ZrSiO_4$  в широком интервале температур 14–800 К с целью обнаружения и изучения эффектов структурного разупорядочения в этих материалах.

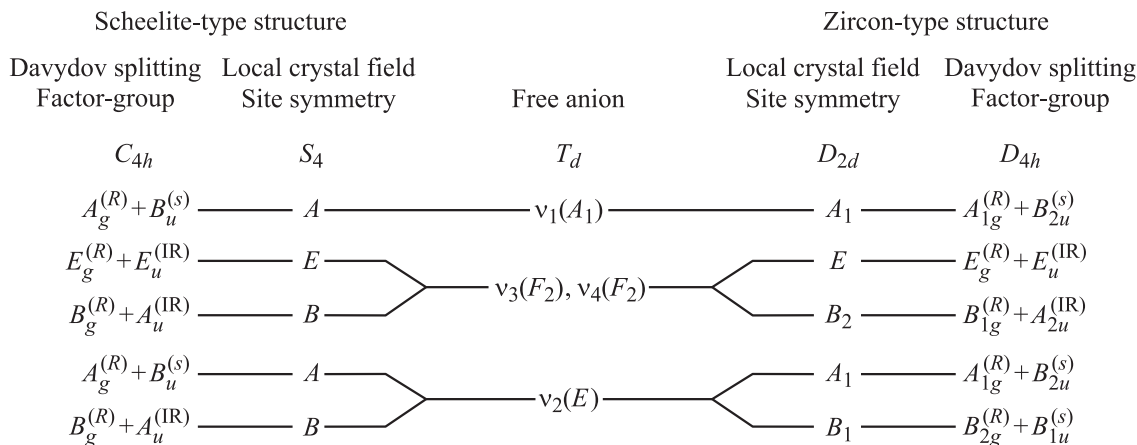
## 2. Объекты исследования и методика эксперимента

Для проведения исследований номинально чистые монокристаллы  $YVO_4$  и  $GdVO_4$  диаметром 24 мм и длиной 90 мм были выращены методом Чохральского из иридиевого тигля (диаметр 60 мм, высота 60 мм). Некоторые особенности выращивания кристаллов ванадатов обсуждаются в работах [9,10]. Измеренные оптические потери в кристаллах на длине волны 1064 нм составляли не более  $0.0012$ – $0.0015$   $cm^{-1}$ , что свидетельствовало о высоком оптическом качестве приготовленных для исследований образцов размером  $10 \times 10 \times 15$  мм.

Для сравнения особенностей спектров КРС  $YVO_4$  и  $GdVO_4$  со спектром КРС другого соединения со структурой циркона изучали природный кристалл  $ZrSiO_4$ .

Кристаллы  $CaWO_4$  и  $BaWO_4$  также выращивались методом Чохральского и ранее изучались в [4,11].

Исследования проводились в широком температурном диапазоне от 14 до 1000 К. В области температур 14–300 К возбуждение спектров КРС осуществлялось непрерывным излучением аргонового лазера ИЛ-120 с



**Рис. 1.** Схема расщепления колебаний свободного тетраэдрического аниона в структурах циркона и шеелита под действием локального кристаллического поля и давидовского расщепления.

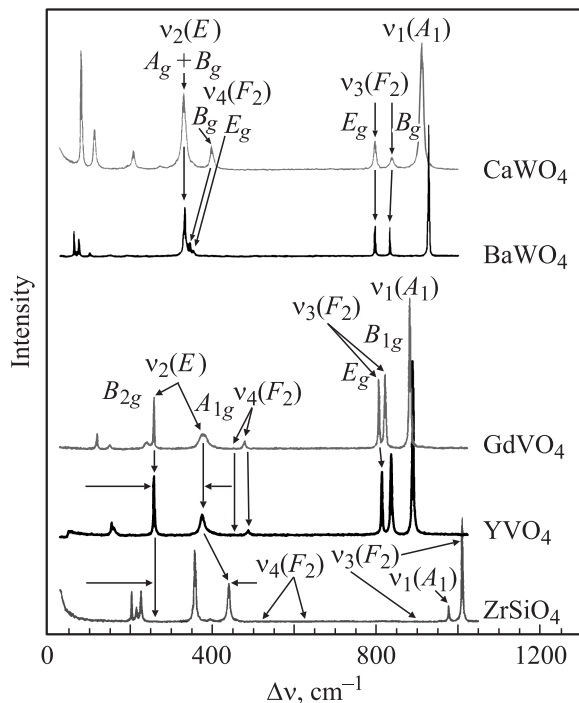
длиной волны 488 nm и средней мощностью излучения 1 W. В этом интервале температур использовался криостат „Leybold Hereus“ с контролируемым изменением температуры. В области температур 300–1000 K образцы нагревались в вертикальной трубчатой печи сопротивления из Pt–Rh30% проволоки. В этом случае возбуждение спектров КРС осуществлялось лазером на парах меди, работающих в импульсно-периодическом режиме (частота следования импульсов 15 kHz, длительность импульса 10 ns). Длина волны излучения 510.5 nm, средняя мощность 2 W. Регистрация спектров КРС проводилась с помощью монохроматора Спекс-Рамалог 1403 (Spex-Ramalog 1403) в режиме стробированного счета фотонов [12].

### 3. Экспериментальные результаты и обсуждение

Эффекты разупорядочения в кристаллах, в которых часть фрагментов с сильной ковалентной связью имеет способность к повороту относительно их регулярного положения в кристаллической решетке, ранее наблюдали в кристаллах нитратов [13,14]. В спектрах КРС эти эффекты проявлялись в виде дополнительной мультиплетности полос невырожденных колебаний и асимметричного искажения их формы. Однако корректная интерпретация таких особенностей линий в спектрах КРС возможна лишь для объектов, в которых проведена идентификация всех линий, разрешенных в спектрах КРС первого порядка. Такая детальная идентификация для кристаллов щелочно-земельных вольфраматов со структурой шеелита ранее была проведена в [5,15]. В то же время для редкоземельных ванадатов со структурой циркона число ранее наблюдаемых полос в спектрах КРС первого порядка оказалось меньше, чем предсказывала теория [16]. В этой связи предварительным этапом наших исследований являлось обнаружение „недостающих“ полос в спектрах КРС  $\text{YVO}_4$  и  $\text{GdVO}_4$  с це-

лью исключения их как возможной причины появления асимметрии контуров некоторых линий из-за эффектов разупорядочения.

Структуры шеелита и циркона, содержащие тетраэдрические анионы с сильной ковалентной связью, во многом схожи. Строение катионных подрешеток в обоих типах кристаллов одинаково, а преобразование решетки циркона в структуру шеелита может произойти в результате поворота на  $45^\circ$  тетраэдрических анионов вокруг их оси четвертого порядка. Этим объясняется наличие фазовых переходов циркон–шеелит в кристаллах  $\text{YVO}_4$  и  $\text{ZrSiO}_4$  при повышении давления [17,18]. Характер корреляции внутренних колебаний свободных  $[\text{VO}_4]$ - и  $[\text{WO}_4]$ -групп с учетом их локальной симметрии и фактор-группы кристалла для циркона и шеелита показан на рис. 1. Здесь также наблюдается значительное сходство. Оба типа структур имеют центр инверсии, что подразумевает раздельное наблюдение симметричных колебаний в спектрах КРС и антисимметричных в спектрах инфракрасного поглощения (ИК); кроме того, существуют неактивные в спектрах КРС моды, а также ИК-„молчащие моды“. Внутренние колебания свободного тетраэдрического аниона характеризуются четырьмя колебательными модами с симметрией  $\nu_1(A_1)$ ,  $\nu_3(F_2)$ ,  $\nu_4(F_2)$  и  $\nu_2(E)$  [15]. В спектрах КРС обеих структур симметричное  $\nu_1(A_1)$ -колебание должно наблюдаться в виде синглета, а  $\nu_2(E)$ -,  $\nu_3(F_2)$ - и  $\nu_4(F_2)$ -моды регистрироваться в виде дублетов. Это иллюстрируется на рис. 2 спектрами КРС  $\text{YVO}_4$ ,  $\text{GdVO}_4$ ,  $\text{ZrSiO}_4$ ,  $\text{CaWO}_4$  и  $\text{BaWO}_4$ . При сравнении спектров КРС соединений со структурой шеелита и циркона обращает внимание значительное расщепление  $\nu_2(E)$ -колебания свободного тетраэдрического аниона кристаллическим полем в соединениях со структурой циркона. В  $\text{ZrSiO}_4$  оно имеет величину около  $180 \text{ cm}^{-1}$ , а в ванадатах иттрия и гадолиния — около  $120 \text{ cm}^{-1}$ . Для сравнения в структуре шеелита (кристаллы  $\text{CaWO}_4$  и  $\text{BaWO}_4$ ) величина расщепления этого колебания кристаллическим полем составляет единицы  $\text{cm}^{-1}$  [5,15].



**Рис. 2.** Неполаризованные спектры КРС кристаллов  $\text{YVO}_4$ ,  $\text{GdVO}_4$ ,  $\text{ZrSiO}_4$ ,  $\text{CaWO}_4$  и  $\text{BaWO}_4$  при 300 К. Показано положение линий, получающихся при расщеплении колебаний тетраэдрического аниона кристаллическим полем.

Теоретико-групповой анализ колебаний в структуре циркона с пространственной группой  $D_{4h}^{19}$  и двумя формульными единицами в элементарной ячейке дает следующий спектр колебаний [16,19]:

$$\Gamma = 2A_{1g} + A_{2g} + 4B_{1g} + B_{2g} + 5E_g + A_{1u} + 4A_{2u} + B_{1u} + 2B_{2u} + 5E_u.$$

В спектрах комбинационного рассеяния активны колебательные моды

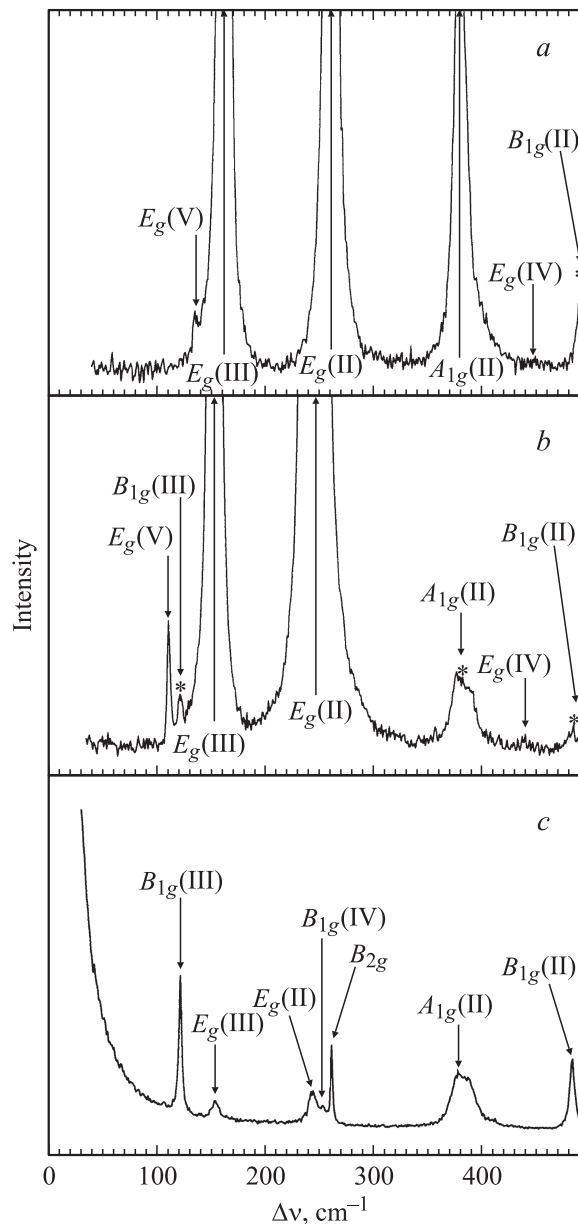
$$\Gamma^{\text{RS}} = 2A_{1g} + 4B_{1g} + B_{2g} + 5E_g.$$

Из них  $2A_{1g} + B_{2g} + 2B_{1g} + 2E_g$  являются внутренними колебаниями тетраэдрического аниона.

В работе [16] в спектрах КРС ортованадатов иттрия и гадолиния зарегистрировано соответственно 10 и 9 из 12 ожидаемых линий. Нами проведены эксперименты на совершенных и хорошо ориентированных монокристаллах  $\text{YVO}_4$  и  $\text{GdVO}_4$  в поляризованном свете, которые позволили идентифицировать полный набор из 12 линий в спектрах КРС этих кристаллов. Области частот, в которых были зарегистрированы недостающие линии, показаны на рис. 3, а–с. Эти недостающие полосы имели крайне малую интенсивность и наблюдались на склонах более интенсивных линий. Полученные экспериментальные данные представлены в таблице, в которой наряду с нашими результатами приведены данные работы [16].

Изучение спектров КРС  $\text{ZrSiO}_4$ ,  $\text{YVO}_4$  и  $\text{GdVO}_4$  с высоким разрешением в области температур 14–800 К

позволило зарегистрировать интересное поведение контура линии  $A_{1g}(\text{II})$ -колебания, которое является результатом расщепления кристаллическим полем внутреннего колебания  $\nu_2(E)$  свободного тетраэдрического аниона на компоненты  $A_{1g} + B_{2g}$  (рис. 4). Из этого рисунка видно, что  $A_{1g}(\text{II})$ -колебание в  $\text{ZrSiO}_4$  представлено во всем исследованном температурном интервале симметричной линией, которая хорошо аппроксимируется контуром лоренцевой формы. В то же время эта линия в спектрах КРС  $\text{YVO}_4$  и  $\text{GdVO}_4$  имеет асимметричный контур. Разложение этого контура свидетельствует о том, что

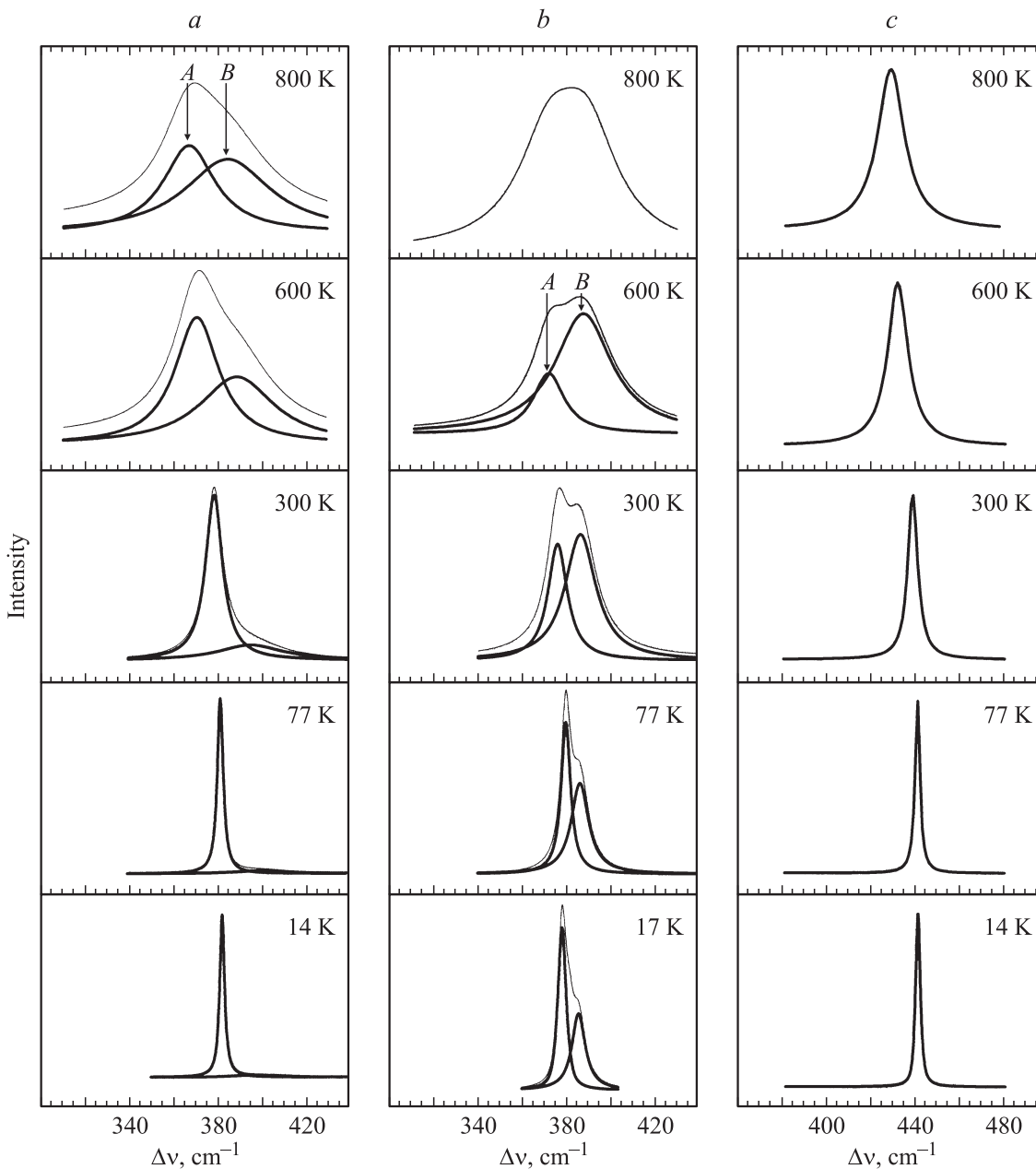


**Рис. 3.** Линии симметрии  $E_g$  (геометрия рассеяния  $X(ZY)\bar{X}$ ) в спектре КРС кристаллов  $\text{YVO}_4$  (а) и  $\text{GdVO}_4$  (б) и линии симметрии  $B_{1g}$  (геометрия рассеяния  $Z(XX)\bar{Z}$ ) в спектре КРС кристалла  $\text{GdVO}_4$  (с) при 300 К. Обозначения колебаний соответствуют принятым в работе [16]. Звездочкой обозначены линии, запрещенные в данной геометрии рассеяния.

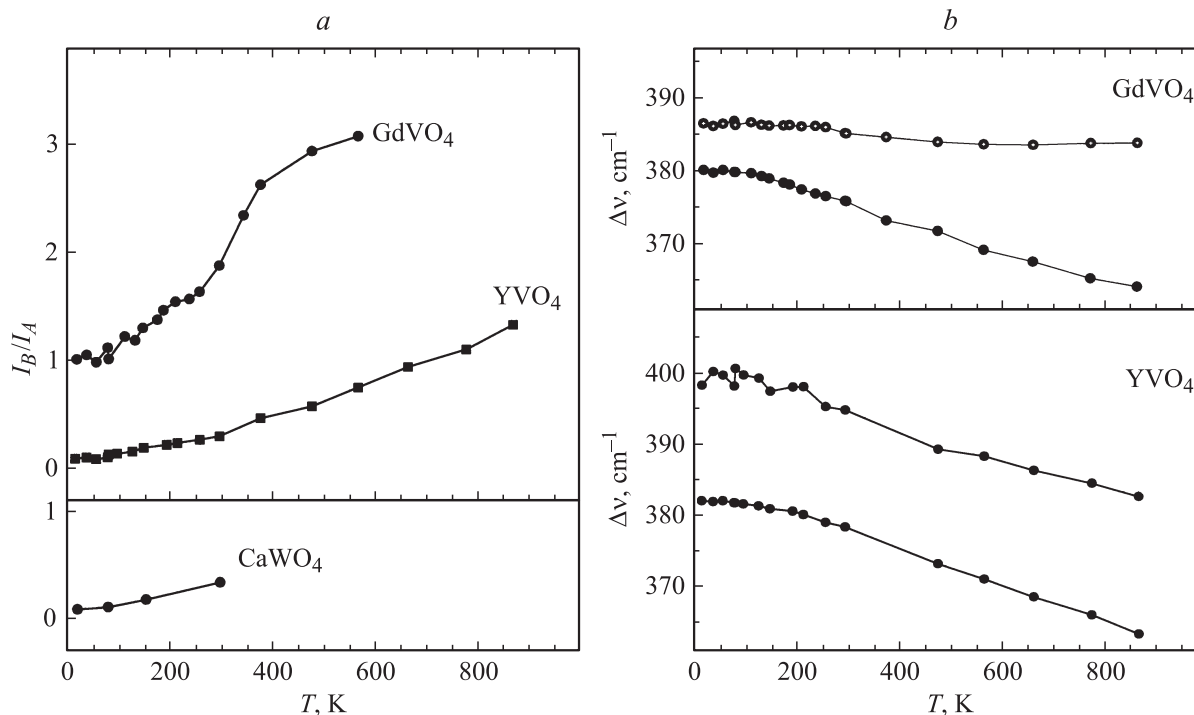
Частоты колебаний в спектрах КРС монокристаллов  $YVO_4$  и  $GdVO_4$  при 300 К

Кристалл	Внутренние колебания аниона $[VO_4]^{3-}$							Внешние колебания				
	$A_{1g}(I)$	$E_g(I)$	$B_{1g}(I)$	$B_{1g}(II)$	$E_g(IV)$	$A_{1g}(II)$	$B_{2g}$	$B_{1g}(IV)$	$E_g(II)$	$E_g(III)$	$B_{1g}(III)$	$E_g(V)$
$YVO_4$	891	839	817	490	–	379	260	265	260	164	156	–
	891	840	817	490	444	378 395	260	267	260	163	157	137
$GdVO_4$	884	825	809	483	–	380	261	–	246	156	123	–
	884	825	809	483	438	376 389	261	252	246	156	123	110

Примечание. Обозначение типов колебаний и значения частот в верхней строке взяты из работы [16], нижняя строка — данные наших экспериментов.



**Рис. 4.** Разложение на компоненты  $A$  и  $B$  линии колебания  $A_{1g}(\nu_2)$  в спектрах КРС кристаллов  $YVO_4$  ( $a$ ) и  $GdVO_4$  ( $b$ ), а также область спектра КРС соответствующего колебания в  $ZrSiO_4$  ( $c$ ) при различных температурах.



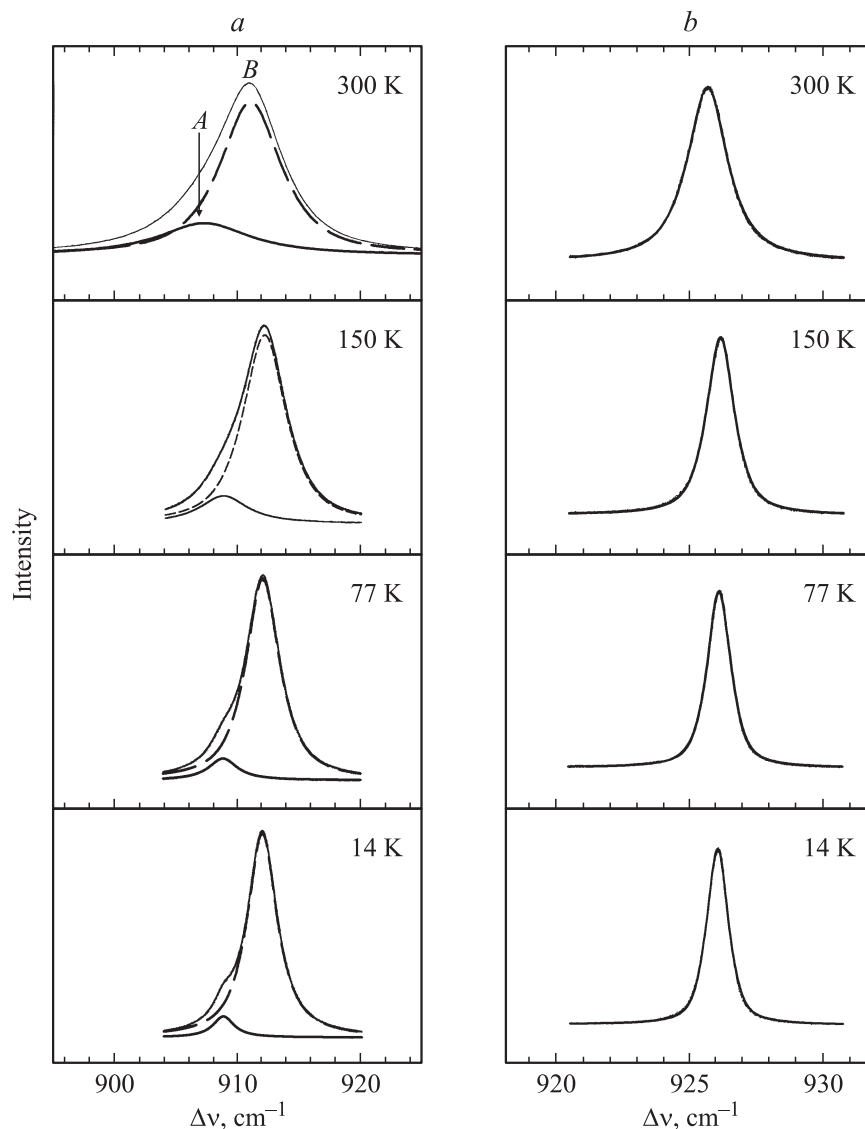
**Рис. 5.** Температурные зависимости отношений интегральных интенсивностей компонент  $B$  и  $A$  линий колебаний  $A_{1g}(\nu_2)$  в спектрах КРС  $YVO_4$  и  $GdVO_4$  и  $A_g(\nu_1)$  в спектре КРС  $CaWO_4$  (а) и сдвига частот компонент  $B$  и  $A$  линии колебания  $A_{1g}(\nu_2)$  в спектрах КРС  $YVO_4$  и  $GdVO_4$  (б).

он состоит из двух линий лоренцевой формы  $A$  и  $B$ . Поляризационные исследования в различных геометриях рассеяния показывают, что компоненты  $A$  и  $B$  соответствуют  $A_{1g}$ -симметрии и обе являются  $A_{1g}(\Pi)$ -колебаниями структуры циркона. Интенсивность высокочастотной  $B$ -компоненты в спектре КРС  $YVO_4$  близка к нулю в интервале 14–77 К и существенно растет с повышением температуры (рис. 4, а). Такое же температурное поведение компонент  $A$  и  $B$   $A_{1g}(\Pi)$ -колебания характерно и для спектра КРС  $GdVO_4$  (рис. 4, б). Отличие заключается в том, что интенсивность  $B$ -линии в спектре КРС  $GdVO_4$  не стремится к нулю при низких температурах и отношение интегральных интенсивностей  $I_B/I_A$  сохраняет заметную величину в интервале 14–77 К (рис. 4, б). При высоких температурах интегральные интенсивности компонент  $A$  и  $B$  выравниваются в спектре КРС  $YVO_4$ , тогда как в спектре КРС  $GdVO_4$  величина  $I_B$  существенно превышает  $I_A$  (рис. 4, б).

Обнаруженная выше асимметрия формы линии  $A_{1g}(\Pi)$ -колебания в спектрах КРС кристаллов  $YVO_4$  и  $GdVO_4$  не может быть связана с наличием дефектов, обусловленных потерей кислорода при синтезе и переходом ванадия в другое валентное состояние. Согласно [20], эти процессы происходят в ванадатных системах при температурах выше 1600 К в инертных атмосферах, требуют длительной временной экспозиции, и для восстановления исходного валентного состояния ванадия необходим длительный (несколько часов) отжиг в кислородной атмосфере. В наших экспериментах обра-

тимый температурный эффект перераспределения  $A$ - и  $B$ -компонент линии  $A_{1g}(\Pi)$  в спектрах КРС  $YVO_4$  и  $GdVO_4$  наблюдали при комнатной и более низких температурах при временных выдержках в десятки минут.

Обнаруженное нами явление может быть объяснено возможностью существования в молекулярных кристаллах помимо минимума потенциальной энергии кристаллической решетки с регулярно ориентированными молекулярными группами также промежуточных минимумов, обусловленных поворотом молекулярных единиц на некоторый, вполне определенный угол относительно их регулярных положений [13,14]. Эта концепция применялась для объяснения температурного изменения формы асимметричной линии валентного  $\nu_1$ -колебания тригонального  $[NO_3]$ -аниона в спектрах КРС нитратов щелочных и щелочно-земельных металлов [13,14]. Таким образом, обнаруженный нами эффект неоднородного уширения  $A_{1g}(\Pi)$ -линии может быть приписан наличию в структуре  $YVO_4$  и  $GdVO_4$  нерегулярных позиций тетраэдрического аниона  $[VO_4]$ . Поскольку окружение такого аниона в регулярных и нерегулярных положениях различно, спектральные линии его колебательного спектра смещены друг относительно друга, что проявляется в наличии  $A$ - и  $B$ -контуров для колебания  $A_{1g}(\Pi)$ . Учитывая, что частотный сдвиг между  $A$ - и  $B$ -линиями составляет величину 7–20 см<sup>-1</sup>, можно заключить, что локальные поля для  $[VO_4]$ -аниона в  $YVO_4$  и  $GdVO_4$  в регулярных и нерегулярных позициях различаются незначительно и для переориентации



**Рис. 6.** Разложение на компоненты  $A$  и  $B$  линии колебания  $A_g(v_1)$  в спектрах КРС кристалла  $CaWO_4$  ( $a$ ), а также область спектра КРС соответствующего колебания в  $BaWO_4$  ( $b$ ) при различных температурах.

аниона не требуется большой температурной активации. В этой связи процессы заселения нерегулярных позиций регистрируются уже при температурах ниже 77 К и иллюстрируются ростом с температурой относительной интенсивности  $B$ -компоненты. Соответственно интенсивность  $A$ -компоненты является индикатором относительной концентрации  $[VO_4]$ -анионов в регулярных положениях. В спектре КРС  $YVO_4$  при температуре ниже 77 К компонента  $B$  полностью вымораживается, что свидетельствует о переходе кристалла в упорядоченное состояние (рис. 4,  $a$ ). Температурная активация приводит к монотонному росту отношения интенсивностей  $I_B/I_A$  и разупорядочению кристаллической решетки  $YVO_4$  (рис. 4,  $a$ ). Зависимость величины  $I_B/I_A$  от температуры в спектре КРС  $GdVO_4$  носит более сложный характер (рис. 4,  $b$ ). Прежде всего величина  $I_B/I_A$  не обращается в нуль даже при 14 К и зависимость  $I_B/I_A(T)$  в спектре

КРС  $GdVO_4$  демонстрирует существенно более крутой характер в области 14–400 К, чем это имеет место для  $YVO_4$  (рис. 5,  $a$ ). Выше 400 К рост величины  $I_B/I_A$  в спектре КРС  $GdVO_4$  заметно замедляется. Эти факторы прежде всего свидетельствуют о существенно меньшей величине потенциального барьера  $\Delta U$  переориентации  $[VO_4]$ -аниона в  $GdVO_4$ , чем в  $YVO_4$ . Немонотонная зависимость  $I_B/I_A(T)$  в спектре КРС  $GdVO_4$  может быть объяснена тем, что величина  $\Delta U$  в структуре  $GdVO_4$  в отличие от  $YVO_4$  является температурно-зависимой. В пользу этого свидетельствует температурное поведение частотных сдвигов  $A$ - и  $B$ -компонент в рассматриваемых основах на рис. 5,  $b$ . В спектре КРС  $YVO_4$  зависимости положений  $A$ - и  $B$ -линий от температуры практически одинаковы, что обуславливает постоянство их разности (около  $20\text{ cm}^{-1}$ ) во всем исследованном температурном интервале. В то же время эта разность

существенно уменьшается по мере охлаждения с 20 до  $5\text{ см}^{-1}$  в спектре КРС  $\text{GdVO}_4$  (рис. 5, *b*). Отсутствие дополнительного расщепления линии КРС для  $A_{1g}(\text{II})$ -колебания в  $\text{ZrSiO}_4$  по меньшей мере до температуры 1000 К свидетельствует о значительной величине энергии переориентации  $[\text{SiO}_4]$ -аниона в решетке циркона. По-видимому, это обусловлено существенной долей ковалентности связи  $\text{Zr}-\text{O}$ , что затрудняет переориентацию  $[\text{SiO}_4]$ -аниона в рассматриваемом кристалле.

Регистрация эффектов разупорядочения в кристаллах со структурой циркона стала возможной благодаря аномально сильному влиянию локального кристаллического поля на величину расщепления  $\nu_2(E)$ -внутреннего колебания тетраэдрического аниона ( $120-180\text{ см}^{-1}$ ), что обеспечило высокую чувствительность спектра КРС в области частоты этого колебания к искажению структуры вблизи тетраэдрического аниона.

В кристаллах со структурой шеелита величина такого расщепления составляет единицы  $\text{см}^{-1}$  и не может служить индикатором разупорядочения в этой структуре с использованием спектров КРС. В кристаллах шеелита индикатором искажения окружения тетраэдрического аниона служит наиболее высокочастотное  $A_g$ -колебание, которое является результатом давидовского расщепления  $\nu_1(A_1)$ -свободного тетраэдрического аниона (рис. 2). В серии вольфраматов щелочно-земельных металлов наибольшая величина давидовского расщепления характерна для  $\text{CaWO}_4$  ( $60\text{ см}^{-1}$ ) и минимальна для  $\text{BaWO}_4$  ( $0-1\text{ см}^{-1}$ ) [2]. В этой связи эффект асимметрии контура полностью симметричного  $A_g(\nu_1)$ -колебания был обнаружен нами в спектре КРС именно в  $\text{CaWO}_4$  и не наблюдался в вольфрамате бария. Это явление иллюстрируется рис. 6, на котором приведены спектры КРС в области высоких частот  $\text{CaWO}_4$  и  $\text{BaWO}_4$  в температурном интервале 14–300 К. Подобно неоднородно расщепленному контуру линии  $A_{1g}(\text{II})(\nu_2)$ -колебания в структуре циркона, линия  $A_g(\nu_1)$  в спектре  $\text{CaWO}_4$  состоит из двух компонент *A* и *B*, причем с ростом температуры происходит перераспределение интегральных интенсивностей в сторону  $I_B$  (рис. 5, *a*). Для кристаллов  $\text{CaWO}_4$  зависимость  $I_B/I_A(T)$  удалось построить до 300 К, поскольку дальнейшее повышение температуры приводило к сильному уширению линии  $A_g(\nu_1)$ , контур которой становился симметричным и его разложение на две компоненты было невозможно.

#### 4. Заключение

Таким образом, наши исследования показывают, что эффекты разориентации молекулярных фрагментов под действием термоактивированных процессов свойственны не только таким легкоплавким кристаллам, как нитраты щелочных и щелочно-земельных металлов, но и ряду тугоплавких ванадатов и вольфрамату кальция. В  $\text{GdVO}_4$  и  $\text{CaWO}_4$  они проявляются уже при 77 К и более низких температурах, тогда как для  $\text{YVO}_4$

процесс разупорядочения становится значительным при температуре выше 600 К.

Поскольку эти материалы используются в квантовой электронике, процессы разупорядочения в них следует учитывать при интерпретации их оптических и лазерных свойств.

#### Список литературы

- [1] H.-D. Jiang, H.-J. Zhang, J.-Y. Wang, H.-R. Xia, X.-B. Hu, B. Teng, Ch.-Q. Zhang. *Opt. Commun.* **198**, 447 (2001).
- [2] T.T. Basiev, S.V. Vassiliev, V.A. Konjushkin, V.V. Osiko, A.I. Zagumennyi, Y.D. Zavartsev, S.A. Kutovoi, I.A. Shcherbakov. *Laser Phys. Lett.* **1**, 237 (2004).
- [3] S.A. Miller, H.H. Caspers, H.E. Rast. *Phys. Rev.* **168**, 964 (1968).
- [4] П.Г. Зверев, Т.Т. Басиев, А.А. Соболев, В.В. Скорняков, Л.И. Ивлева, Н.М. Полозков, В.В. Осико. *Квантовая электроника*. **30**, 55 (2000).
- [5] T.T. Basiev, A.A. Sobol, Yu.K. Voronko, P.G. Zverev. *Opt. Mater.* **15**, 205 (2000).
- [6] T.T. Basiev, P.G. Zverev, A.Ya. Karasik, S.V. Vassiliev, A.A. Sobol, D.S. Chunaev, V.A. Konjushkin, A.I. Zagumennyi, Y.D. Zavartsev, S.A. Kutovoi, V.V. Osiko, I.A. Shcherbakov. *Trends in optics and photonics* **94**, 298 (2004).
- [7] И.А. Бондарь, Н.В. Виноградова, Л.Н. Демьянец, Ж.А. Ежова, В.В. Илюхин, В.Ю. Кара-Ушанов, Л.Н. Комисарова, Е.В. Лазаревский, Б.Н. Литвин, П.П. Мельников, Д.А. Мурашов, В.П. Орловский, К.К. Палкина, М.А. Петрова, И.А. Розанов, Н.Н. Чудинова, А.А. Фогиев. *Соединения редкоземельных элементов. Силикаты, германаты, фосфаты, арсенаты, ванадаты*. Наука, М. (1983). 288 с.
- [8] R.W.G. Wyckoff. *Crystal structures*. Interscience Publ., Inc., N.Y. (1948). V. II. Ch. 8.
- [9] A.I. Zagumennyi, V.A. Mikhailov, V.I. Vlasov, A.A. Sirotkin, V.I. Podreshetnikov, Yu.L. Kalachev, S.A. Kutovoi, Yu.D. Zavartsev, I.A. Shcherbakov. *Laser Phys.* **13**, 1 (2003).
- [10] S.A. Kutovoi, A.I. Zagumennyi, Yu.D. Zavartsev. *Abstracts of the Fourteenth Int. Conf. on crystal growth (ICCG-14)*. Grenoble (2004). P. 564.
- [11] Г.В. Максимова, А.А. Соболев. *Неорган. материалы* **6**, 307 (1970).
- [12] Ю.К. Воронько, А.Б. Кудрявцев, В.В. Осико, А.А. Соболев. В сб.: *Рост кристаллов* / Под ред. Х.С. Багдасарова, Э.Л. Лубэ. Наука, М. (1988). Т. 16. С. 178.
- [13] С.В. Карпов, А.А. Шульгин. В сб.: *Колебания окисных решеток* / Под ред. А.Н. Лазарева, М.О. Буланина. Наука, Л. (1980). С. 228.
- [14] M.H. Brooker. *J. Chem. Phys.* **68**, 67 (1978).
- [15] S.P.S. Porto, J.F. Scott. *Phys. Rev.* **157**, 716 (1967).
- [16] R.J. Elliott, R.T. Harley, W. Hayes, S.R.P. Smith. *Proc. R. Soc. A* **328**, 217 (1972).
- [17] A. Jayaraman, G.A. Kourouklis, G.P. Espinosa, A.S. Cooper, L.G. Van Uitert. *J. Phys. Chem. Sol.* **48**, 755 (1987).
- [18] E. Knittle, Q. Williams. *Am. Mineral.* **78**, 245 (1993).
- [19] А.Н. Лазарев, А.П. Миргородский, Н.А. Маженов. В сб.: *Колебания окисных решеток* / Под ред. А.Н. Лазарева, М.О. Буланина. Наука, Л. (1980). С. 72.
- [20] Н.А. Ватолин, Э.А. Пастухов. *Дифракционные исследования строения высокотемпературных расплавов*. Наука, М. (1980). 188 с.