



МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр
«Кольский научный центр Российской академии наук»

**Институт химии и технологии редких элементов
и минерального сырья им. И.В. Тананаева
(ИХТРЭМС КНЦ РАН)**

М.Н. Палатников, Н.В. Сидоров,
О.В. Палатникова, И.В. Бирюкова

ДЕФЕКТНАЯ СТРУКТУРА КРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ ОДИНАРНОГО И ДВОЙНОГО ЛЕГИРОВАНИЯ

МОСКВА
2024

Рецензенты:

доктор физико-математических наук, профессор Криштоп Виктор Владимирович
доктор физико-математических наук, доцент Сюй Александр Вячеславович

М.Н. Палатников, Н.В. Сидоров, О.В. Палатникова, И.В. Бирюкова.
Дефектная структура кристаллов ниобата лития одинарного и двойного легирования / М.Н.Палатников, Н.В.Сидоров, О.В. Палатникова [и др.]; Минобрнауки России, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр «Кольский научный центр Российской академии наук». Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева (ИХТРЭМС КНЦ РАН). / М.: РАН, 2024. 332 с.

В монографии систематизированы результаты выполненных в ИХТРЭМС КНЦ РАН комплексных исследований, состояния дефектности (включая ростовые и нерегулярные доменные макро- и микроструктуры, а также периодические микро- и наноразмерные структуры) кристаллов ниобата лития одинарного и двойного легирования, полученные по разным технологиям. Значительное внимание уделено получению и исследованиям кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Tb}$ и $\text{LiNbO}_3\text{:Er}$, перспективных в качестве активно-нелинейных лазерных материалов с линией генерации, соответственно, в синей и зеленой областях спектра, а также кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$, $\text{LiNbO}_3\text{:Gd:Cu}$, $\text{LiNbO}_3\text{:B}$, $\text{LiNbO}_3\text{:Mg:B}$, $\text{LiNbO}_3\text{:Mg:Zn}$, перспективных в качестве материалов для преобразования и модуляции лазерного излучения. В настоящее время исследования, направленные на создание технологий оптически высокосовершенных монокристаллов ниобата лития, обладающих повышенной стойкостью к повреждению лазерным излучением ввиду их высокой практической значимости, очень обширны и быстро развиваются. Основная задача, которая ставилась при написании монографии – систематизировать научные результаты, полученные за последние годы в лаборатории материалов электронной техники ИХТРЭМС КНЦ РАН с тем, чтобы они стали отправной точкой для проведения новых углубленных исследований в области технологий уникального и практически значимого монокристалла ниобата лития.

Книга рекомендуется аспирантам, преподавателям ВУЗОВ, научным сотрудникам и специалистам в области структурной химии, физики конденсированного состояния, оптики, физического материаловедения и технологий получения монокристаллов ниобата лития.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
Глава 1. ВЫРАЩИВАНИЕ, КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ЗАВИСИМОСТИ СВОЙСТВ И КОНЦЕНТРАЦИОННЫЙ ПОРОГ В НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ $\text{LiNbO}_3\text{:Tb}$ ($[\text{Tb}] \approx 0.1 - 2.9 \text{ мас\%}$) И $\text{LiNbO}_3\text{:Er}$ ($[\text{Er}] \approx 0.08-2.71 \text{ мас\%}$)	12
1.1. Выращивание в едином технологическом цикле монокристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Tb}$ ($[\text{Tb}] \approx 0.1-2.9 \text{ мас\%}$) и $\text{LiNbO}_3\text{:Er}$ ($[\text{Er}] \approx 0.08-2.71 \text{ мас\%}$)	12
1.2. Коэффициенты распределения примесного элемента тербия и температура Кюри в кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:Tb}$	17
1.3. Рентгеноструктурные исследования особенностей дефектной структуры монокристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Tb}$ ($[\text{Tb}] \approx 0.1-2.9 \text{ мас\%}$) и $\text{LiNbO}_3\text{:Er}$ ($[\text{Er}] \approx 0.08-2.71 \text{ мас\%}$)	19
1.3.1. Особенности дефектной структуры монокристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Tb}$ ($[\text{Tb}] \approx 0.1-2.9 \text{ мас\%}$)	21
1.3.2. Особенности дефектной структуры монокристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Er}$ ($[\text{Er}] \approx 0.08-2.71 \text{ мас\%}$)	30
1.4. Фотоиндуцированное рассеяние света и лазерная коноскопия кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Tb}$ и $\text{LiNbO}_3\text{:Er}$	38
1.5. Макро- и микродоменная структура кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Tb}$ и $\text{LiNbO}_3\text{:Er}$	46
1.6. Оптические спектры кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Tb}$ и $\text{LiNbO}_3\text{:Er}$	49
1.7. Доменная структура кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Er}$ и $\text{LiNbO}_3\text{:Tb}$	52
Глава 2. ВЫРАЩИВАНИЕ, ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ, МАКРО- И МИКРОСТРУКТУРА МОНОКРИСТАЛЛОВ ОДИНАРНОГО И ДВОЙНОГО ЛЕГИРОВАНИЯ $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ И $\text{LiNbO}_3\text{:Cu:Gd}$	56
2.1. Выращивание монокристаллов одинарного и двойного легирования $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ (0.003 мас%), $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ (0.01 мас%), $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ (0.05 мас%), $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ (0.26 мас%) и $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ (0.07 мас%):Cu (0.57 мас%), $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ (0.076 мас%):Cu (0.041 мас%)	56
2.2. Фотоиндуцированное рассеяние света в кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ и $\text{LiNbO}_3\text{:Cu:Gd}$	60
2.3. Спектры комбинационного рассеяния света кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Cu:Gd}$	63
2.4. Спектры пропускания кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ и $\text{LiNbO}_3\text{:Cu:Gd}$	70
2.5. Лазерная коноскопия кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ и $\text{LiNbO}_3\text{:Cu:Gd}$	71
2.6. Макро- и микроструктура кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Cu:Gd}$ и $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$	75

Глава 3. ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ, ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРЫ И ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МОНОКРИСТАЛЛОВ LiNbO_3, ВЫРАЩЕННЫХ ИЗ РАСПЛАВА, ЛЕГИРОВАННОГО БОРОМ	82
3.1. Особенности локализации неметаллического иона бора в структуре кристалла LiNbO_3	82
3.2. Выращивание монокристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B}$	85
3.3. Коноскопические картины и фотоиндуцированное рассеяние света монокристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B}$	88
3.4. Полнопрофильный рентгеноструктурный анализ монокристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B}$	93
3.5. Расчет изобарно-изотермического потенциала образования боратов металлических примесей в расплаве ниобата лития в присутствии флюса B_2O_3	98
Глава 4. СТРУКТУРА, ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ МОНОКРИСТАЛЛОВ ДВОЙНОГО ЛЕГИРОВАНИЯ $\text{LiNbO}_3\text{:Mg:B}$ И ОДИНАРНОГО ЛЕГИРОВАНИЯ $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ РАЗНОГО ГЕНЕЗИСА	102
4.1. Физико-химические особенности строения и выращивание в едином технологическом цикле монокристаллов двойного легирования $\text{LiNbO}_3\text{:Mg:B}$ и монокристаллов одинарного легирования $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$	102
4.2. Исследование дефектной структуры кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$ методом полнопрофильного рентгеноструктурного анализа	113
4.3. Макро-, микроструктура кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$	122
4.4. Оптические характеристики кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$	128
4.4.1. Оптические спектры кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$	128
4.4.2. Фотоиндуцированное рассеяние света в кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$	130
4.4.3. Лазерная коноскопия кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$	132
Глава 5. ВЫРАЩИВАНИЕ, ДЕФЕКТНАЯ СТРУКТУРА И НЕКОТОРЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОМИНАЛЬНО ЧИСТЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ РАЗНОЙ СТЕХИОМЕТРИИ	140
5.1. Особенности дефектной структуры и свойства номинально чистых монокристаллов ниобата лития разной стехиометрии	140
5.2. Выращивание конгруэнтных и стехиометрических монокристаллов LiNbO_3 разного состояния дефектности и их исследование методами спектроскопии КРС и оптической микроскопии	143
5.3. Ростовые и технологические микро- и макродефекты в кристаллах ниобата лития	145

5.4. Формирование точечных и протяженных дефектов в кристалле LiNbO_3 , как в нестехиометрической фазе переменного состава и их проявление в спектрах КРС	148
5.5. Проявление дефектности структуры кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{kong}}$ разной добротности в спектрах КРС	153
5.6. Влияние дефектов на низкочастотные спектры КРС и квазиупругое рассеяние света в кристаллах ниобата лития	156
5.7. Аномалии в кристаллах ниобата лития в диапазоне температур 100–400 К и их проявление в спектрах КРС	166
5.8. Проявление дефектности монокристаллов LiNbO_3 $_{\text{3конг}}$, LiNbO_3 $_{\text{3стех}}$, LiNbO_3 $_{\text{3стех}}$:(6 мас% K_2O), LiNbO_3 :В, LiNbO_3 $_{\text{3конг}}$:Zn, LiNbO_3 :Mg в спектрах фотолюминесценции	175
Глава 6. ОСОБЕННОСТИ УПОРЯДОЧЕНИЯ СТРУКТУРНЫХ ЕДИНИЦ, СОСТОЯНИЕ ДЕФЕКТНОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ LiNbO_3 ОДИНАРНОГО И ДВОЙНОГО ЛЕГИРОВАНИЯ ГАДОЛИНИЕМ, МАГНИЕМ, ТЕРБИЕМ И ЦИНКОМ	181
6.1. Получение монокристаллов LiNbO_3 : Gd^{3+} (0.003 мас%): Mg^{2+} (0.65 мас%) и LiNbO_3 : Tb^{3+} (2.24 мас%), LiNbO_3 :Zn(0.04–5.19 мол% ZnO) и LiNbO_3 :Mg(0.19–5.29 мол% MgO)	181
6.2. Особенности структуры, состояние дефектности и оптические свойства монокристалла двойного легирования LiNbO_3 : Gd (0.003 мас%): Mg (0.65 мас%)	184
6.3. Спектры комбинационного рассеяния света первого и второго порядков кристаллов LiNbO_3 : Gd^{3+} (0.003 мас%): Mg^{2+} (0.65 мас%)	189
6.4. Оптические свойства и спектры КРС первого и второго порядка монокристалла LiNbO_3 :Tb в области концентрационного порога	198
Глава 7. ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ И АССОЦИИРОВАННЫЕ ДЕФЕКТЫ В ПСЕВДОИЛЬМЕНИТОВЫХ И ПЕРОВСКИТОВЫХ КИСЛОРОДНО-ПОЛИЭДРИЧЕСКИХ СТРУКТУРАХ	208
7.1. Особенности физических свойств и измерение высокотемпературной ионной проводимости номинально чистых кристаллов SrTiO_3 и кристаллов двойного легирования LiNbO_3 :Zn:Mg	208
7.2. Высокотемпературная ионная проводимость кристаллов одинарного легирования LiNbO_3 :Zn и кристаллов двойного легирования LiNbO_3 :Zn:Mg	211
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	218
ПРИЛОЖЕНИЕ	246

ВВЕДЕНИЕ

Ниобат лития (LiNbO_3) гетеродесмический кислородно-октаэдрический сегнетоэлектрик с очень высокими значениями температуры Кюри (≈ 1400 К) и спонтанной поляризации ($P_s = 5 \cdot 10^{-5}$ Кл/см²). Монокристалл LiNbO_3 обладает уникальным набором практически значимых физических характеристик: высокими электрооптическими и нелинейно-оптическими коэффициентами ($d_{33} \approx 38$ пм/В); возможностью получения лазерной генерации с самоудвоением частоты; эффектом фоторефракции и др., что делает его хорошо востребованным материалом для различных приложений в акусто- и оптоэлектронике, в интегральной, лазерной и нелинейной оптике, в голографии. Диапазон прозрачности монокристалла LiNbO_3 составляет 0.25–3.9 эВ. Диапазон применений монокристалла LiNbO_3 , как функционального нелинейно-оптического материала, чрезвычайно широк: преобразователи частоты лазерного и широкополосного излучения, параметрические генераторы света, оптические сенсоры, амплитудно-фазовые и фазовые модуляторы световых пучков, дефлекторы и т.д. При этом вследствие высокой конкуренции на мировом рынке, требования к качеству физических характеристик материалов на основе монокристалла LiNbO_3 постоянно возрастают. Важнейшим потребителем функциональных элементов на основе кристалла LiNbO_3 лития являются фирмы, производящие комплектующие для телекоммуникационного оборудования, для которых особенно важным является использование оптических материалов высокого качества с контролируемыми оптическими свойствами, в частности, с высокой оптической и композиционной однородностью и стойкостью к оптическому повреждению. Актуальной задачей, связанной с интенсивным развитием непрерывных волоконных лазеров, является разработка оптических элементов из кристалла ниобата лития, работающих в режиме квазисинхронизма. Разработка все новых оптических устройств и серьезная конкуренция на мировом рынке постоянно стимулируют фундаментальные и технологические исследования, направленные на получение монокристаллов LiNbO_3 с улучшенными или качественно новыми физическими характеристиками.

Монокристаллы LiNbO_3 конгруэнтного состава ($R = [\text{Li}]/[\text{Nb}] = 0.946$) давно и широко используются в качестве функциональных материалов различного назначения. В то же время, практическому применению монокристаллов с составом, отличным от конгруэнтного (включая стехиометрический ($R = 1.0$) и легированные кристаллы), серьезно мешают во многом нерешенные фундаментальные и технологические проблемы получения монокристаллов высокой композиционной однородности и оптического качества с заданными физическими характеристиками. Решение этих проблем требует детального изучения особенностей состояния их дефектной структуры в тесной взаимосвязи с развитием технологий подготовки прекурсоров, синтеза шихты и выращивания монокристаллов. Возможности существенного улучшения оптического качества и физических характеристик кристалла LiNbO_3 кроются в особенностях его глубо-

кодефектной кислородно-октаэдрической структуры, как нестехиометрической фазы переменного состава с широкой областью гомогенности на фазовой диаграмме. Монокристалл LiNbO_3 любого состава характеризуется очень развитой дефектной структурой, состояние которой зависит от многих трудно контролируемых структурных, физико-химических и технологических факторов. Роль структурных точечных и комплексных дефектов является определяющей в формировании нелинейно-оптических, фоторефрактивных и люминесцентных характеристик монокристалла LiNbO_3 . Изменяя состояние дефектности кристалла путем изменения стехиометрии (отношения $R = [\text{Li}]/[\text{Nb}]$) и путем изменения состава кристалла легированием, можно разрабатывать оптические материалы высокого качества с заданными характеристиками. Особенностью монокристаллов LiNbO_3 , легированных различными металлами в широком диапазоне концентраций, является наличие структурных концентрационных порогов, в которых скачком кардинально изменяются длины связей между атомами и механизм вхождения основных и легирующих катионов металлов в структуру. В области концентрационного порога наблюдаются хорошо выраженные аномалии многих физико-химических, оптических и структурных характеристик.

Разработке новых, стойких к оптическому повреждению материалов, на основе монокристаллов ниобата лития (LiNbO_3) разной стехиометрии, а также легированных «нефоторефрактивными» металлами Zn, Mg, In, Gd, Sc и др., в научной литературе уделяется очень большое внимание. В последние годы интерес исследователей направлен на монокристаллы двойного легирования «нефоторефрактивным» металлом и «фоторефрактивным» металлом, «нефоторефрактивным» металлом и неметаллическим элементом. Такие монокристаллы должны обладать повышенным оптическим качеством и высокой композиционной однородностью. При этом в них при определенных концентрациях легирующих элементов заметно понижен эффект фоторефракции. Изменение стехиометрии и легирование кристалла LiNbO_3 металлами, локализующимися в кислородных октаэдрах O_6 структуры, оказывает влияние на поляризуемость кислородно-октаэдрических кластеров MeO_6 (Me-основные, Li и Nb, или легирующие металлы), определяющих нелинейно-оптические и сегнетоэлектрические свойства кристалла. Легирование металлическими элементами (особенно при высоких уровнях легирования, близких к пороговым), приводит часто к существенному изменению состояния дефектности катионной подрешетки кристалла, к появлению в кристалле микрообластей, кластеров и других пространственных дефектов, заметно влияющих на качество оптических материалов. Легирование кристалла неметаллическими элементами способно влиять, прежде всего, на длины О-О связей в кластере MeO_6 . В этой связи актуальной задачей является обнаружение изменений структуры, возникающих при изменении отношения $R = [\text{Li}]/[\text{Nb}]$ и легировании, а также изменений состояния дефектности и композиционной однородности кристаллов LiNbO_3 , полученных по разным технологиям.

В настоящее время большой интерес в связи с потребностями в лазерах малой мощности вызывают легированные лантаноидами активно-нелинейные кристаллы LiNbO_3 , которые сочетают в себе активные (лазерные) свойства и

нелинейно-оптические свойства матрицы-основы. В таких кристаллах возможно осуществление процессов самопреобразования частоты лазерной генерации, когда в одном кристалле одновременно происходят лазерная генерация излучения на определенной частоте и нелинейно-оптическое преобразование этой частоты.

Монография состоит из семи глав и приложения, в которых систематизированы результаты исследований авторов монокристаллов LiNbO_3 различного состава (номинально чистых и легированных), полученных по разным технологиям, разрабатываемым в ИХТРЭМС КНЦ РАН в течение последних лет.

В главе 1 изложены исследования концентрационных зависимостей физических характеристик монокристаллов LiNbO_3 , легированных тербием и эрбием в широком диапазоне концентраций, включающем концентрационные пороги. Монокристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ перспективны в качестве активно-нелинейных лазерных материалов с линией генерации, соответственно, в синей и зеленой областях спектра. Приведены результаты исследования методом полнопрофильного анализа рентгенограмм (метод Ритвельда) зависимостей структурных характеристик кристаллов от концентрации легирующих элементов Tb и Er, проанализированы модели атомной структуры при изменении концентрации легирующих элементов Tb и Er. Обсуждаются результаты исследования оптических свойств и композиционной однородности кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ методами оптической спектроскопии, лазерной коноскопии и фотоиндуцированного рассеяния света (ФИРС). Подробно описаны ростовые и нерегулярные доменные макро- и микроструктуры, а также периодические наноразмерные структуры, обнаруженные методами оптической и атомно-силовой микроскопии. На основе проведенных исследований определены наиболее оптимальные составы нелинейно-оптических монокристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$, как материалов для генерации и преобразования лазерного излучения в синей и зеленой областях спектра, соответственно.

В главе 2 изложены результаты исследований процессов выращивания монокристаллов LiNbO_3 одинарного и двойного легирования $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}:\text{Cu}$, а также исследований их композиционной однородности и фоторефракции методами лазерной коноскопии, фотоиндуцированного рассеяния света, спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС), оптической спектроскопии и оптической микроскопии, направленные на улучшение оптического качества монокристаллов, оценки состояния их дефектности и стойкости к повреждению оптическим излучением. Особенностью кристаллов двойного легирования является то, что «нефоторефрактивный» металл Gd снижает эффект фоторефракции, а «фоторефрактивный» металл Cu, наоборот, увеличивает этот эффект. Обнаружен химический состав ($[\text{Gd}] = 0.076$ и $[\text{Cu}] = 0.041$ мас%) в четырехкомпонентной системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{CuO}-\text{Gd}_2\text{O}_3$, при котором может быть выращен кристалл $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}:\text{Gd}$ с высокой композиционной и оптической однородностью.

В главе 3 рассмотрены физико-химические особенности выращивания монокристаллов LiNbO_3 из расплавов, легированных неметаллическим элементом

бором. Приведены результаты исследований структуры кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}$, выращенных из шихты, синтезированной из смеси $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{B}-\text{Li}_2\text{CO}_3$ с использованием прекурсора $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{B}$ и методом прямого твердофазного легирования из шихты, синтезированной прокаливанием смеси $\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{Li}_2\text{CO}_3-\text{H}_3\text{BO}_3$. При этом концентрация бора в выращенных кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ находится на уровне следовых количеств ($\sim 10^{-5} - 10^{-4}$ мас%). Обсуждаются результаты исследований оптической однородности и фоторефрактивной чувствительности кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ в сравнении с кристаллами $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$ и $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$. Показано, что по сравнению с кристаллами конгруэнтного состава $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$ кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ имеют заметно пониженную концентрацию дефектов Nb_{Li} . Результаты рентгеноструктурного анализа косвенно подтверждают, что катионы B^{3+} локализуются в структуре кристалла LiNbO_3 в гранях вакантных тетраэдрических пустот O_4 , выполняющих роль «буфера» при искажении анионной подрешетки кристалла. Показана возможность химической очистки кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ от посторонних примесей путем образования в расплаве $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{B}_2\text{O}_3$ прочных боросодержащих соединений с катионами примесных металлов, которые, таким образом, выводятся из процесса кристаллизации.

В главе 4 приведены результаты исследований двух серий монокристаллов двойного легирования $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}:\text{B}$. Рассматриваются физико-химические особенности выращивания кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}:\text{B}$ с использованием шихты, полученной по разным технологиям. Структурные и физико-химические характеристики кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}:\text{B}$ сравниваются с характеристиками кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ разного генезиса и кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$. Установлены физико-химические и структурные причины различия коэффициентов распределения K_D магния при выращивании кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Mg}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ из шихты гомогенного и твердофазного легирования. Обсуждаются результаты исследований методами оптической спектроскопии, лазерной коноскопии и фотоиндуцированного рассеяния света, объясняющие влияния бора в расплаве на процесс роста кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Mg}$ разного генезиса, их микроструктуру, композиционную и оптическую однородность.

Глава 5 посвящена описанию исследований методами спектроскопии КРС, фото- и термолюминесценции состояния дефектности конгруэнтных и стехиометрических кристаллов LiNbO_3 различной акустической добротности, выращенных в существенно разных условиях. Приведены результаты исследований рэлеевского рассеяния на дефектах и показано, что процесс рассеяния хорошо описывается в модели взаимодействия квазигармонического осциллятора с затуханием и медленными движениями акустических мод на дефектах с характерным временем релаксации. Обсуждаются особенности затухания оптических фононов в образцах разной добротности. Приведены результаты исследований поляронной люминесценции в кристаллах LiNbO_3 разной стехиометрии и показано, что увеличение стехиометрии приводит к уменьшению поляронной люминесценции, а увеличение концентрации дефектов в виде ОН-групп (и, возможно, межузельных атомов водорода) – к усилению люминесценции. Обсуждаются причины различного аномального температурного поведения

интенсивностей линий в спектрах КРС и термолюминесценции конгруэнтного и стехиометрического кристаллов LiNbO_3 в диапазоне температур 100–440 К. Показано, что различия обусловлены разным типом преобладающих ловушек электронов в этих кристаллах и отличием в температурном поведении мелких и глубоких электронных ловушек.

В главе 6 приведены результаты комплексных исследований методами спектроскопии КРС, лазерной коноскопии, фотоиндуцированного рассеяния света и оптической спектроскопии оптических свойств монокристалла двойного легирования $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}^{3+}(0.003):\text{Mg}^{2+}(0.65 \text{ мас}\%)$ и монокристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}(2.24 \text{ мас}\%, \text{ пороговая концентрация})$. По спектрам КРС первого и второго порядков показано, что в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}^{3+}(0.003):\text{Mg}^{2+}(0.65 \text{ мас}\%)$ кислородно-октаэдрические кластеры MeO_6 ($\text{Me} - \text{Li, Nb, Gd, Mg}$) искажены незначительно по сравнению с номинально чистым конгруэнтным кристаллом, но величина $R = [\text{Li}]/[\text{Nb}]$ увеличена по сравнению с таковой для конгруэнтного кристалла, что свидетельствует о повышении стехиометрии кристалла LiNbO_3 при его двойном легировании магнием и гадолинием. Обсуждаются результаты исследований спектров КРС второго порядка, соответствующих обертоным процессам, кристаллов разного состава в диапазоне частот 1000–2000 см^{-1} и результаты исследований влияния особенностей дефектной структуры на рекомбинационные процессы, характер излучения и тушения люминесценции и процессы энергообмена. Показано, что тушение люминесценции в ближней ИК – области обусловлено концентрационным изменением электронной структуры центров свечения кристаллов и носит пороговый характер. Установлено, что более подвержены термолизу центры свечения сильно легированных кристаллов LiNbO_3 .

В главе 7 приведены результаты детальных исследований диэлектрических свойств и проводимости кристалла SrTiO_3 и кристаллов двойного легирования $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}:\text{Mg}$ в диапазоне температуры $\sim 300\text{--}900\text{ К}$. Показано, что при высоких величинах ионной проводимости и, соответственно, высокой концентрации дефектов, которая обеспечивает сильное междефектное взаимодействие, в ионных проводниках существует температурная область, в которой ассоциаты наряду с одиночными носителями определяют характер ионного транспорта. Причем эффект ассоциации дефектов при сравнительно высоких температурах и высокой ионной проводимости не зависит от конкретных особенностей структуры кристалла (перовскит или псевдоильменит) и от типа носителя заряда (O^{2-} или Li^+) и, вероятно, может быть распространен на любые структуры с ионной проводимостью. Обнаруженное явление важно для создания и оценки температурного интервала работоспособности ионных источников тока.

В приложении к монографии приведены результаты оригинальных исследований авторов в области изучения ростовой и технологической макро- и микродефектной структуры реальных кристаллов ниобата лития (LiNbO_3) различного химического состава. Количество и конфигурация дефектов зависит от физико-химических особенностей процесса кристаллизации, и, соответственно, от типа исходных компонентов, способа синтеза шихты, тепловых

и кинетических условий выращивания, а, в случае легированных кристаллов LiNbO_3 , и от способа легирования. Прослежена эволюция ростовой и технологической дефектной структуры кристаллов LiNbO_3 в результате послеростовой термической и электротермической обработки. Установлено, что такая обработка сопровождается отжигом или существенной трансформацией ростовой дефектной структуры (точечных и протяженных дефектов, дислокаций, макро- и микродоменов, макро- и микродоменных границ, блочной субструктуры, сегрегации примесей, включений второй фазы и т. п.) вплоть до полного исчезновения некоторых типов дефектов. При этом могут возникать новые типы (технологических) дефектов, количество и конфигурация которых определяется параметрами процессов термической и электротермической обработки, типом и концентрацией легирующих примесей, а также способом легирования. Поскольку химический состав кристаллов ниобата лития существеннейшим образом влияет на конфигурацию ростовой дефектной структуры, и, соответственно, на технологическую дефектную структуру кристаллов, в приложении основное внимание уделено дефектной структуре сильно легированных кристаллов ниобата лития.

Для данной работы, в которой выращиваются и исследуются кристаллы ниобата лития одинарного и двойного легирования разного состава, важна любая дополнительная сравнительная информация о механизмах роста кристаллов в зависимости от типа и концентрации примеси. Поэтому в приложении во многих случаях показана доменная структура as-grown кристаллов LiNbO_3 до проведения процедуры их поляризации с целью перевода в монокристаллическое состояние. Вид доменной структуры полидоменных as-grown кристаллов дает существенную дополнительную информацию о физико-химических характеристиках системы кристалл-расплав и механизмах кристаллизации. С этой точки зрения исследование монокристаллических кристаллов ниобата лития было бы нецелесообразно.

Авторы ни в коей мере не претендуют на полноту изложения исследований дефектной структуры и физических характеристик, представленных в монографии монокристаллов LiNbO_3 разного состава и технологий получения. В настоящее время такие исследования ввиду высокой практической значимости монокристаллов очень обширны и стремительно развиваются. Основная задача, которая ставилась при написании монографии – систематизировать научные результаты, полученные за последние годы в лаборатории материалов электронной техники ИХТРЭМС КНЦ РАН с тем, чтобы они стали отправной точкой для проведения новых более углубленных исследований в области технологий уникального монокристалла ниобата лития.

Авторы выражают глубокую благодарность сотрудникам лаборатории материалов электронной техники ИХТРЭМС КНЦ РАН к.ф.-м.н. Н.А. Тепляковой, к.ф.-м.н. М.В. Смирнову, к.ф.-м.н. А.В. Кадетовой, к.т.н. Р.А. Титову за плодотворное научное сотрудничество, предоставление данных по лазерной коноскопии, фотоиндуцированному рассеянию света, фотolumинесценции и рентгеноструктурному анализу некоторых представленных в монографии монокристаллов ниобата лития.

Глава 1

ВЫРАЩИВАНИЕ, КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ЗАВИСИМОСТИ СВОЙСТВ И КОНЦЕНТРАЦИОННЫЙ ПОРОГ В НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ

**$\text{LiNbO}_3\text{:Tb}([\text{Tb}] \approx 0.1\text{--}2.9 \text{ мас}\%)$
и $\text{LiNbO}_3\text{:Er}([\text{Er}] \approx 0.08\text{--}2.71 \text{ мас}\%)$**

1.1. ВЫРАЩИВАНИЕ В ЕДИНОМ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ ЦИКЛЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ

**$\text{LiNbO}_3\text{:Tb}([\text{Tb}] \approx 0.1\text{--}2.9 \text{ мас}\%)$
и $\text{LiNbO}_3\text{:Er}([\text{Er}] \approx 0.08\text{--}2.71 \text{ мас}\%)$**

Легированные лантаноидами активно-нелинейные кристаллы LiNbO_3 сочетают в себе активные (лазерные) свойства и нелинейно-оптические свойства матрицы-основы. В работе [1] при исследовании люминесцентных свойств нелинейно-оптических кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Tb}$ была показана возможность создания на их основе лазеров, излучающих в синей области видимого спектра, путем нелинейно-оптического преобразования при накачке излучением из ближней ИК-области. Лазер на кристалле $\text{LiNbO}_3\text{:Tb}$ может генерировать непрерывное синее излучение. На сегодняшний день существует немного материалов, способных генерировать излучение в синей области видимого спектра. Это газовые лазеры на азоте, которые могут быть только импульсными. Это полупроводниковые лазеры, которые сравнительно дешевы, но отличаются невысоким качеством оптического излучения из-за уширения и раздвоения линии генерации, а также изотопического эффекта. Непрерывное синее излучение высокого оптического качества генерируют газовые лазеры на парах кадмия. Но они дороги и неустойчивы в работе: нужно периодически «тренировать» трубку, со временем неизбежно ее старение и деградация, что приводит к необходимости замены. Непрерывные лазеры на кристалле $\text{LiNbO}_3\text{:Tb}$ по цене и качеству излучения могут занимать некоторое промежуточное положение между полупроводниковыми и газовыми лазерами на парах кадмия. При этом, в отличие от последних, они будут обладать большей устойчивостью и практически неограниченным сроком эксплуатации. Лазеры на кристалле $\text{LiNbO}_3\text{:Er}$ способны генерировать излучение в зеленой области спектра.

В настоящее время в литературе отсутствуют исследования композиционной однородности, структурных и оптических характеристик, выполнен-

ных в широком диапазоне концентраций легирующей добавки, включающей концентрационные пороги, необходимые для разработки технологий монокристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ заданного состава и высокого оптического качества. Для выявления концентрационных участков максимальной композиционной однородности с оптимальными физическими характеристиками такие исследования необходимо проводить с малым концентрационным шагом.

В данном разделе описаны особенности выращивания в едином технологическом цикле методом Чохральского серии из шести кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ в диапазоне концентраций легирующей добавки $0.1\text{--}2.89 \text{ мас\%}$ и семи кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ ($[\text{Er}] = 0.08\text{--}2.71 \text{ мас\%}$). Для определения составов монокристаллов наиболее высокого оптического качества и максимальной

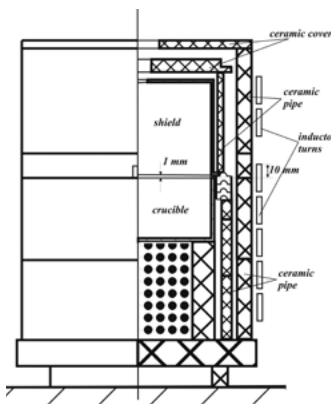
композиционной однородности были исследованы процессы их кристаллизации и концентрационные зависимости различных физико-химических, структурных и оптических характеристик, дефектной макро-, микро- и наноструктуры серии кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$. Кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ выращивались методом Чохральского в воздушной атмосфере из платиновых тиглей $\varnothing 75 \text{ мм}$ в условиях сравнительно малого ($\sim 2\text{--}4 \text{ град/см}$) осевого градиента в направлении полярной оси (z-срез) при скоростях вращения ($\sim 16\text{--}18 \text{ об/мин}$) и перемещения ($\sim 0.8 \text{ мм/час}$). При этом скорость приращения кристалла составляла $\sim 1.08\text{--}1.1 \text{ мм/час}$. Выращивание кристаллов производили на ростовой установке «Кристалл-2», снабженной системой автоматического контроля диаметра кристалла, (рис. 1.1а). Была использована конструкция теплового узла с двойным «утеплением» (рис. 1.1б), позволяющая создавать в объеме платинового экрана изотермическую зону для послеростового отжига кристаллов и выращивать кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ в условиях сравнительно малого температурного градиента на фронте кристаллизации, (рис. 1.1в). На рис. 1.1г показан вид as grown кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ в тигле после разборки конструкции теплового узла, на рис. 1.1д показаны кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ с малой и большой концентрацией примеси, а на рис. 1.1е – серия легированных кристаллов NL различного химического состава.

Для сравнения оптических и структурных характеристик выращенных кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ был использован в качестве эталона кристалл ниобата лития, состав которого близок к стехиометрическому ($\text{LiNbO}_{3\text{near stoich}}$), выращенный методом HTTSSG (High Temperature Top Seeded Solution Growth) из расплава конгруэнтного состава ($R = 0.946$) из под флюса K_2O (с добавкой в расплав, $5.8 \text{ мас\% K}_2\text{O}$) [2]. Выращивание кристалла проводили при малой скорости роста ($\sim < 0.25 \text{ мм/ч}$). Состав кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{near stoich}}$ соответствовал концентрации $[\text{Li}_2\text{O}] \approx 49.95 \text{ мол\%}$.

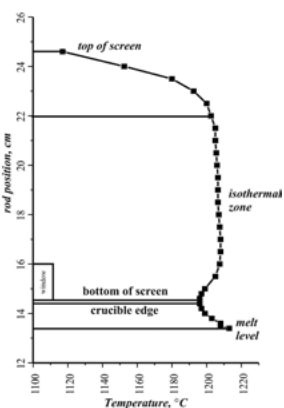
Дефектная структура кристаллов ниобата лития одинарного и двойного легирования



а



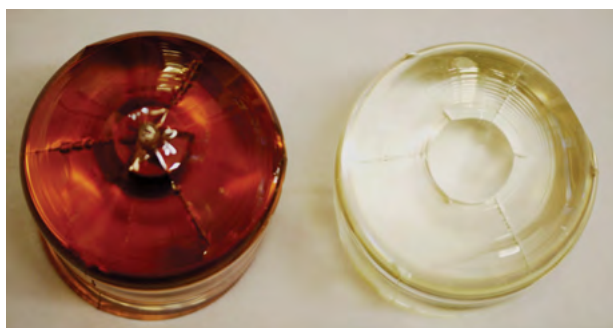
б



в



г



д



е

Рис. 1.1. Ростовая установка «Кристалл-2» для выращивания кристаллов ниобата лития методом Чохральского (а); конструкция теплового узла (б) и температурный градиент (в) при выращивании кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$; as-grown кристалл $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ (вид после разборки теплового узла) – (г); кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ с разной концентрацией примеси (д); легированные кристаллы LN различного состава и кристаллические затравки для выращивания кристаллов (е)

Для синтеза шихты использовался пентаоксид ниобия Nb_2O_5 марки А, выпущенный с использованием Технических условий № 1763-025-00545484-2000 на Соликамском магниевом заводе (Соликамск, Россия) и карбоната лития Li_2CO_3 высокой степени чистоты с концентрацией посторонних примесей на уровне $< 3 \cdot 10^{-4} \text{ мас\%}$.

Из этих исходных компонентов методом синтеза-грануляции была получена гранулированная шихта конгруэнтного состава ($[\text{Li}_2\text{O}] = 48.6 \text{ мол\%}$) с высокой насыпной плотностью ($\sim 3.4 \text{ г/см}^3$). Примесный состав шихты NL и выращенных кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$, определенный с помощью метода спектрального анализа, приведен в табл. 1.1.

Табл. 1.1. Примесный состав исходной шихты ниобата лития и исследованных кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$

Примесь	Концентрация примеси в шихте, мас%	Содержание примеси в кристалле, мас%
Mn, V, Mg, Sn, Cu	$< 1 \cdot 10^{-4}$	$< 2 \cdot 10^{-4}$
Pb, Ni, Cr	$< 1 \cdot 10^{-4}$	$< 2 \cdot 10^{-4}$
Co, Mo	$< 4 \cdot 10^{-4}$	$< 5 \cdot 10^{-4}$
Si, Fe	$< 5 \cdot 10^{-4}$	$< 5 \cdot 10^{-4}$
Ti	$< 3 \cdot 10^{-4}$	$< 5 \cdot 10^{-4}$
Al	$< 1 \cdot 10^{-3}$	$< 5 \cdot 10^{-4}$
Zr	$< 5 \cdot 10^{-4}$	$< 1 \cdot 10^{-3}$
Ca	$< 5 \cdot 10^{-4}$	$< 1 \cdot 10^{-3}$
Te, Sb	$< 5 \cdot 10^{-4}$	$< 5 \cdot 10^{-4}$
Bi	$< 4 \cdot 10^{-4}$	$< 5 \cdot 10^{-4}$

Процесс выращивания заканчивали при достижении веса кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Tb} \leq \sim 200\text{--}225 \text{ г}$. При этом кристаллизировалось порядка $\sim 20 \text{ \%}$ общей массы расплава. Параметры процесса роста каждого кристалла подбирались исходя из необходимости получения плоского фронта кристаллизации, что априори обеспечивает достаточно высокое структурное совершенство кристалла и достигается экспериментальным подбором следующих параметров: скорости вытягивания, скорости вращения штока и температурного градиента на фронте кристаллизации. Ростовые параметры при выращивании серии кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ с разной концентрацией примеси с условием получения плоского фронта кристаллизации изменялись незначительно. Приблизительный вес в процессе роста кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ определялся по показаниям датчика веса ростовой установки, точный вес кристалла определялся путем взвешивания выросшего кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ после отделения затравки от кристаллической були. Все выращенные кристаллы имели плоский фронт кристаллизации и близкие геометрические размеры: $\varnothing \approx 34\text{--}35 \text{ мм}$, длину цилиндрической части $L_y \approx 30\text{--}35 \text{ мм}$. Для получения серии кристаллов с различными концентрациями примеси легирование производили от меньшей концентрации к большей. Причем, примесь вводилась

в шихту в виде особо чистого оксида Tb_2O_3 и Er_2O_3 с концентрацией посторонних примесей на уровне $< 8 \cdot 10^{-4}$ мас% с последующим тщательным перемешиванием. Расплав перед началом роста кристалла выдерживался 7-8 часов в условиях перегрева на $120-150^\circ C$ относительно $T_{пл}$ ниобата лития для гомогенизации примеси в расплаве. После выращивания кристаллы $LiNbO_3:Tb$ и $LiNbO_3:Er$ отжигали при $1200^\circ C$ в ростовой установке в течение 10 часов и далее охлаждали со скоростью ~ 50 град/час. Длительный послеростовой отжиг в изотермической зоне (рис. 1b,c) под платиновым экраном требуется для гомогенизации состава легированного кристалла и снятия термических и механических напряжений. Всего было выращено 6 кристаллов $LiNbO_3:Tb$, табл. 1.2.

Табл. 1.2. Концентрация примеси в расплаве и кристаллах $LiNbO_3:Tb$ и коэффициент распределения примеси K_D

№ кристалла $LiNbO_3:Tb$	[Tb] в расплаве $LiNbO_3:Tb$, мас%	[Tb] в кристалле $LiNbO_3:Tb$, мас%	Коэффициент распределения, K_D
1	0.1	0.1	1.0
2	0.495	0.48	0.97
3	1.46	1.42	0.97
4	2.33	2.24	0.96
5	2.82	2.54	0.9
6	3.48	2.89	0.83

Концентрацию легирующей примеси в кристалле определяли путем анализа пластин, срезанных с верхней (конусной – C_θ) и нижней (торцевой – C_n) частей кристаллических буль методом атомно-эмиссионной спектроскопии (ICPS-9000 фирмы «Shimadzu», Япония).

Монодоменизация кристаллов проводилась посредством высокотемпературного электродиффузионного отжига, а именно: приложением постоянного электрического напряжения к полярным срезам кристалла в процессе его охлаждения со скоростью 20 град/час в температурном интервале $\sim 1210 - 890^\circ C$.

Для численной оценки системы расплав-кристалл использован коэффициент распределения (K_D). K_D является отношением концентрации примеси в твердой фазе ($C_{кр}$) к ее концентрации в жидкой фазе (C_p). Причем для оценки величины K_D мы брали только начальный момент кристаллизации.

Необходимыми условиями воспроизводимого проведения эксперимента является выращивание серий кристаллов в очень близких технологических режимах роста. Схема расчета добавок примеси состоит в следующем. Шихта с минимальной концентрацией легирующего элемента загружается в тигель и это значение принимается за концентрацию примеси в расплаве для выращивания первого кристалла (C_{pl}). Первый кристалл взвешивают, отрезают тонкую пластину от верхней и нижней частей кристалла и определяют в них концентрацию примеси $C_{\theta l}$ и C_{nl} . Для расчета K_D в качестве $C_{кр}$ берут концентрацию примеси в верхней части були, т.е. $C_{кр} = C_{\theta l}$. Коэффициент распределения при этом: $K_{Dl} = C_{\theta l} / C_p = C_{\theta l} / C_{pl}$. Догрузка шихты и примеси рассчитывается с ис-

пользованием веса кристалла и средней концентрации примеси в кристалле: $C_{\text{крср}} = (C_{\text{нл}} + C_{\text{вл}})/2$. После догрузки расплав имеет заданную концентрацию ($C_{\text{р2}}$). Далее повторяется та же последовательность действий. Во всех случаях нами определялся коэффициент распределения K_D в начальный момент выращивания кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$, когда содержание примеси в расплаве вблизи фронта кристаллизации максимально близко к расчетному. Таким образом, условия эксперимента позволяют корректно сравнивать результаты определения K_D в широком интервале концентраций примеси в расплаве. По такой методике были выращена серия из шести кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ и семи кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ с разными концентрациями легирующего элемента.

1.2. КОЭФФИЦИЕНТЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИМЕСНОГО ЭЛЕМЕНТА ТЕРБИЯ И ТЕМПЕРАТУРА КЮРИ В КРИСТАЛЛАХ $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$

В таблице 1.2 приведены коэффициенты распределения тербия при различных концентрациях его в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$. Видно, что зависимость коэффициента распределения тербия от концентрации примеси в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ $K_D(C_{\text{кр}})$ монотонна, величина K_D при $[\text{Tb}] = 0.1 \text{ мас\%}$ близка к 1 и почти не изменяется в диапазоне концентрации примеси $0.48\text{--}2.24 \text{ мас\%}$ ($K_D \approx 0.96\text{--}0.97$), а при $[\text{Tb}] > 2.24 \text{ мас\%}$ достаточно резко уменьшается до величины $K_D = 0.83$, табл. 1.2. Следует отметить, что близость K_D к единице и его слабое изменение при концентрациях $[\text{Tb}] \leq 2.24 \text{ мас\%}$ позволяют выращивать кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ с высокой композиционной и оптической однородностью. Это является необходимым условием их использования в качестве материалов для преобразования и генерации лазерного излучения.

Считается, что в области малых концентраций примеси при описании процесса кристаллизации все разнообразие фазовых диаграмм двухфазных систем можно свести к двум прямым, касательным к кривым ликвидуса и солидуса в точке плавления основного компонента. Эти прямые направлены вниз, если примесь понижает температуру плавления, и направлены вверх, если она ее повышает. Если примесь понижает температуру плавления, значения коэффициента распределения будут меньше единицы ($K_p < 1$). В противном случае, когда примесь повышает температуру плавления вещества, $K_p > 1$. Однако для всей исследованной концентрационной области примеси и значений коэффициента распределения (при $K_p \approx 1.0$ и $K_p < 1$) температура плавления кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ возрастает с ростом концентрации тербия в кристалле [3].

Это может быть связано с тем, что ниобат лития является конгруэнтно плавящейся промежуточной нестехиометрической фазой переменного состава, максимум на кривых ликвидуса и солидуса которых оказывается сильно сглаженным, что свидетельствует о диссоциации соединения в твердом и жидком состоянии. Характер зависимости температуры плавления и K_D от концентрации легирующего компонента свидетельствует о том, что система LiNbO_3 не

может рассматриваться как псевдобинарная. Изменение температуры плавления с ростом концентрации примеси в этом случае определяется не правилами для двойных систем, а формой поверхности солидуса тройной диаграммы. Причем, в общем случае, она может быть такой, что температура плавления будет закономерно повышаться с ростом концентрации примеси при $K_D \leq 1$.

Основные физические характеристики ниобата лития монотонно изменяются в пределах области гомогенности (в частности, температура Кюри (T_c) при увеличении отношения Li/Nb возрастает [4–6]), т.е. формально определяются в рамках существующих моделей дефектной структуры количеством катионных вакансий. Резонно полагать, что при легировании кристаллов LiNbO_3 вид концентрационных зависимостей свойств будет определяться валентностью примеси, позициями примесных катионов в решетке, которые, в конечном счете, определяют количество и позиции катионных вакансий. Вид таких зависимостей, в общем случае, может служить индикатором позиции примесных дефектов в решетке.

Наибольшее влияние на T_c оказывают катионные вакансии (в рамках рассматриваемой модели дефектной структуры – вакансии в литиевой подрешетке). Действительно, однозначная зависимость между концентрацией катионных вакансий и T_c четко прослеживается в номинально чистом ниобате лития – увеличение содержания Li_2O сопровождается понижением концентрации литиевых вакансий (вплоть до нуля при Li/Nb = 1 и идеальной структуре кристалла) с одновременным повышением T_c [3–7].

Подобная же ситуация реализуется при легировании конгруэнтного кристалла LiNbO_3 катионами Mg^{2+} и Zn^{2+} , локализующихся в литиевых положениях решетки: при повышении содержания примеси число литиевых вакансий падает, а температура Кюри возрастает [7–10]. Это, например, однозначно подтверждается концентрационной зависимостью температуры Кюри кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ [7].

Считается, что температура точки структурного фазового перехода в кристалле понижается с понижением степени его структурного совершенства [12]. Так, для номинально чистых кристаллов ниобата лития она уменьшается с уменьшением величины $R = [\text{Li}]/[\text{Nb}]$ [9]. При этом уменьшается степень заполнения литиевых позиций в структуре и катионная подрешетка кристалла заметно разупорядочивается [13]. С этой точки зрения основным фактором, влияющим на вид концентрационных зависимостей T_c в легированных кристаллах ниобата лития, должны быть позиции примесных катионов в структуре и их валентность, определяющие количество катионных вакансий катионной подрешетки. Если в структуре ниобата лития примесные катионы с $1 < Z < 3$ занимают преимущественно позиции катионов лития идеальной структуры, занятые ионами ниобия (т. е., вытесняют антиструктурные дефекты Nb_{Li}), то структура такого кристалла будет упорядочиваться, а температура Кюри повышаться, как мы и наблюдаем для кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ [4–7]. Наоборот, T_c будет понижаться, если примесь разупорядочивает структуру кристалла, замещая ионы лития и (или) ниобия в регулярных позициях. При

введении нескольких примесей в структуру или локализацией одной примеси в различных положениях решетки возможна компенсация упорядочивающего и разупорядочивающего механизмов, т. е. по отношению к T_c наблюдается аддитивность воздействия примеси [9].

В кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ имеется тенденция к уменьшению температуры Кюри с увеличением концентрации тербия, в то время как для кристаллов, легированных цинком, как было указано выше, при увеличении концентрации примеси она резко возрастает [7]. В рамках приведенных выше рассуждений для кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ это должно означать увеличение количества литиевых вакансий (V_{Li}) и, как следствие, общее уменьшение степени упорядочения структуры кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$.

В литературе рассматривается ситуация, когда редкоземельные катионы располагаются в кристаллической решетке в нескольких позициях [14–17]. Концентрационные зависимости температуры Кюри кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ имеют нелинейный характер: в области низких концентраций примеси наблюдается небольшой спад, за ним следует участок, на котором T_c почти не изменяется. При дальнейшем повышении концентрации тербия T_c снова незначительно уменьшается [7]. Это косвенно свидетельствует об изменении характера примесных центров при изменении концентрации легирующей добавки и возможность множественности неэквивалентных примесных центров в структуре кристаллов LiNbO_3 , легированных РЗЭ, что может быть связано с изменением ближайшего окружения и локализации примесного центра. Кроме того, в модели, приведенной в [15], рассматривается возможность изменения соотношения и характера примесных центров с изменением концентрации лантаноидов.

По-видимому, взаимосвязь температуры Кюри T_c с типом дефектной структуры является более сложной и определяется не только количеством и позициями катионных вакансий [3, 7]. Таким образом, при легировании тип дефектной структуры кристаллов и ее влияние на температуру Кюри зависит, по-видимому, от целой совокупности факторов. Это валентность примеси, ее позиции в катионной подрешетке, позиции катионных вакансий, взаимозамещения катионов базовой структуры и типа кластеров (неоднородностей плотности структуры), возникающих из-за неправильного (по сравнению с идеальной структурой) чередования основных и примесных катионов.

1.3. РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ОСОБЕННОСТЕЙ ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРЫ МОНОКРИСТАЛЛОВ $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ ($[\text{Tb}] \approx 0.1\text{--}2.9 \text{ мас\%}$ И $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ ($[\text{Er}] \approx 0.08\text{--}2.71 \text{ мас\%}$)

Тип примесных катионов, их положение в октаэдре и распределение по октаэдрам в значительной степени определяют структурные характеристики кристаллов LiNbO_3 , как на макро-, так и на микро- и наноуровне. При этом

исследование особенностей размещения катионов внутри октаэдрических пустот (имеются ввиду расстояния анион-катион и катион-катион) в сегнетоэлектриках кислородно-октаэдрического типа (в частности, в ниобате лития, легированном лантаноидами) представляет несомненный интерес, прежде всего, с точки зрения формирования сегнетоэлектрического состояния и нелинейно-оптических свойств кристаллов. Существует ряд экспериментальных методов, чувствительных к локальному окружению катиона (оптическая спектроскопия – абсорбция и люминесценция; SSS – site-selective spectroscopy), которые дают возможность определить количество неэквивалентных примесных центров и их симметрию, а также положение в структуре (RBS – Rutherford backscattering spectroscopy). Однако данные таких прямых экспериментальных методов, позволяющих исследовать положение основных и примесных катионов в структуре ниобата лития, а также их статистическое распределение по октаэдрам достаточно противоречивы [14–24]. В ряде работ предполагалось, что четырехвалентные примеси занимают в структуре положения ниобия, двухвалентные – лития, а трехвалентные – лития и ниобия, причем в последнем случае образуются соседние зарядокомпенсированные пары – $(M^{3+})_{Li}-(M^{3+})_{Nb}$ [18, 21, 22, 25]. Другие исследования располагают катионы с различными зарядами в положениях лития [18, 25, 26], по крайней мере, при низких концентрациях примеси. Так, в [16, 19, 23] указывалось на два спектроскопически неэквивалентных положения трехзарядного катиона Er^{3+} , близкого по электронному строению, электроотрицательности и ионному радиусу в октаэдрической координации к катиону тербия Tb^{3+} , в позиции лития [24].

В работе [15] указывалось на 6 спектроскопических положений катиона Er^{3+} . Причем модель, предложенная в последней работе, предполагает наличие катиона Er^{3+} как в позиции лития, так и в позиции ниобия. Предполагается также относительное перераспределение катионов по различным позициям (site redistribution) и увеличение дефицита лития (т. е. рост числа вакансий V_{Li}) с ростом концентрации легирующей добавки.

Таким образом, анализируя литературные данные, абсолютно однозначно можно констатировать только октаэдрическую координацию катионов Tb^{3+} и Er^{3+} , невозможность тетраэдрической координации, а также тригональную симметрию примесных центров (3с). Сложная эволюция структуры и изменение количества и характера неэквивалентных примесных центров при изменении концентрации легирующей добавки в кристаллах $LiNbO_3:Er$ были подтверждены нами при исследовании структурных характеристик методами полнопрофильного анализа (метод Ритвельда).

Основными этапами рентгеноструктурного анализа, проведенного для кристаллов $LiNbO_3:Tb$ и $LiNbO_3:Er$, являются: получение прецизионной дифракционной картины; выполнение фазового анализа; определение размеров и формы элементарной ячейки; уточнение координат и параметров теплового движения атомов; расчет коэффициентов заполнения позиций; установление моделей внедрения примесей в решетку кристаллов ниобата лития; анализ

искажений кислородной упаковки при внедрении примесей в решетку. Расчет профильных характеристик полученных рентгенограмм был выполнен с использованием метода Паули (разложения рентгенограмм на сумму интегральных интенсивностей). Для уточнения структурных характеристик: координат атомов, параметров теплового движения, коэффициентов заполнения позиций использован метод Ритвельда (полнопрофильный анализ). В основе метода Ритвельда лежит построение по заданной модели теоретической рентгенограммы и сравнение ее с экспериментальной рентгенограммой. При этом минимизируется функционал, представляющий собой сумму квадратов разностей экспериментальной и теоретически рассчитанной интенсивности рассеяния в каждой точке рентгенограммы. В данной работе для решения поставленных задач использовались два программных комплекса, в которых реализован полнопрофильный анализ рентгенограмм методом Ритвельда: MRIA [55] и FULL PROF [56].

Рентгенограммы исследуемых кристаллов регистрировались на дифрактометре ДРОН-6 (производство «SVETLANA», Санкт-Петербург, Россия) в монокроматическом $\text{CuK}\alpha$ -излучении (напряжение на трубке 35 кВ, ток 20 мА) в интервале углов рассеяния 2θ от 3 до 145° . Для прецизионных расчетов методом полнопрофильного анализа были сняты области отражений рентгенограммы с малым шагом по углам рассеяния. С этой целью рентгенограмма разбивается на области регистрации линий и фона. Области пиков регистрируются более детально, с шагом 0.02° , а области фонов с шагом 0.2° . В процессе регистрации рентгенограммы осуществлялся контроль за стабильностью регистрирующей схемы, кроме того, рентгенограмма снималась неоднократно. Точность в определении интенсивности в каждой точке дифракционной линии была не меньше 3%.

1.3.1. Особенности дефектной структуры монокристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}([\text{Tb}] \approx 0.1\text{--}2.9 \text{ мас}\%)$

На рисунке 1.2 приведены зависимости параметров и объема элементарной ячейки от концентрации примеси в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$. Результаты уточнения объема и периодов элементарной ячейки для всех исследуемых образцов приведены в табл. 1.3. В кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ параметр c с ростом концентрации примеси уменьшается, а объем элементарной ячейки и параметр a растут, (рис. 1.2 и табл. 1.3). При достижении концентрации тербия $2.24 \text{ мас}\%$ с дальнейшим ростом концентрации примеси параметр c начинает расти, а параметр a – уменьшаться, (рис. 1.2, табл. 1.3). В этой же области концентраций примеси наблюдается аномалия на концентрационной зависимости объема элементарной ячейки, (рис. 1.2а и табл. 1.3). Такое концентрационное поведение коэффициента распределения K_D (табл.1.2), объема и параметров элементарной ячейки кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$, по-видимому, обусловлено наличием концентрационного порога при достижении концентрации тербия $\sim 2.2\text{--}2.3 \text{ мас}\%$, (табл. 1.2 и 1.3, рис. 1.2).

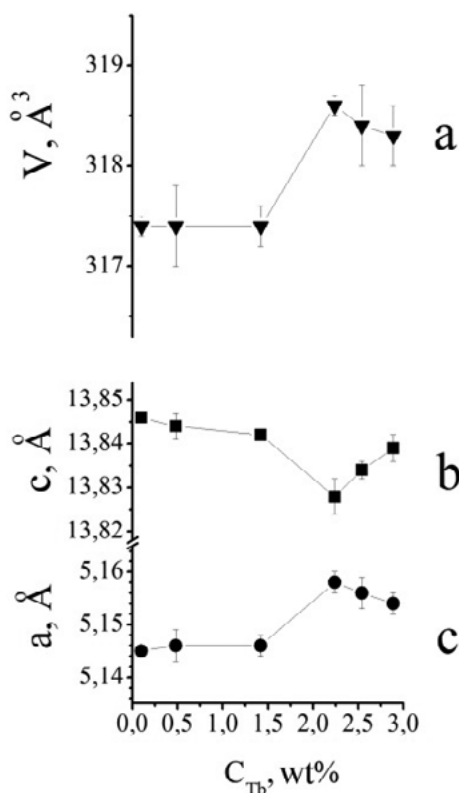


Рис. 1.2. Концентрационная зависимость объема и параметров элементарной ячейки кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Tb}$.

Табл. 1.3.* Объем и параметры элементарной ячейки кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Tb}$ и кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{near stoich}}$

$\text{LiNbO}_3\text{:Tb}$ номер	V , Å ³	a , Å	c , Å
1	317.4(1)	5.145(0)	13.846(0)
2	317.4(4)	5.146(3)	13.844(3)
3	317.4(2)	5.146(2)	13.842(0)
4	318.6(1)	5.158(2)	13.828(4)
5	318.4(4)	5.156(3)	13.834(2)
6	318.3(3)	5.154(2)	13.839(3)
$\text{LiNbO}_{3\text{near stoich}}$	317.1(0)	5.142(4)	13.844(2)

* В скобках указана погрешность измерений в последней значащей цифре.

Дополнительные экспериментальные подтверждения наличия концентрационного порога, впервые обнаруженного для серии кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Tb}$, (даны ниже).

Рентгенограммы всех исследованных образцов $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ качественно подобны и соответствуют рентгенограмме ниобата лития с пространственной группой симметрии $R3c$. При этом наблюдается лишь незначительное взаимное перераспределение интенсивности для отражений (204) и (116), (рис. 1.3).

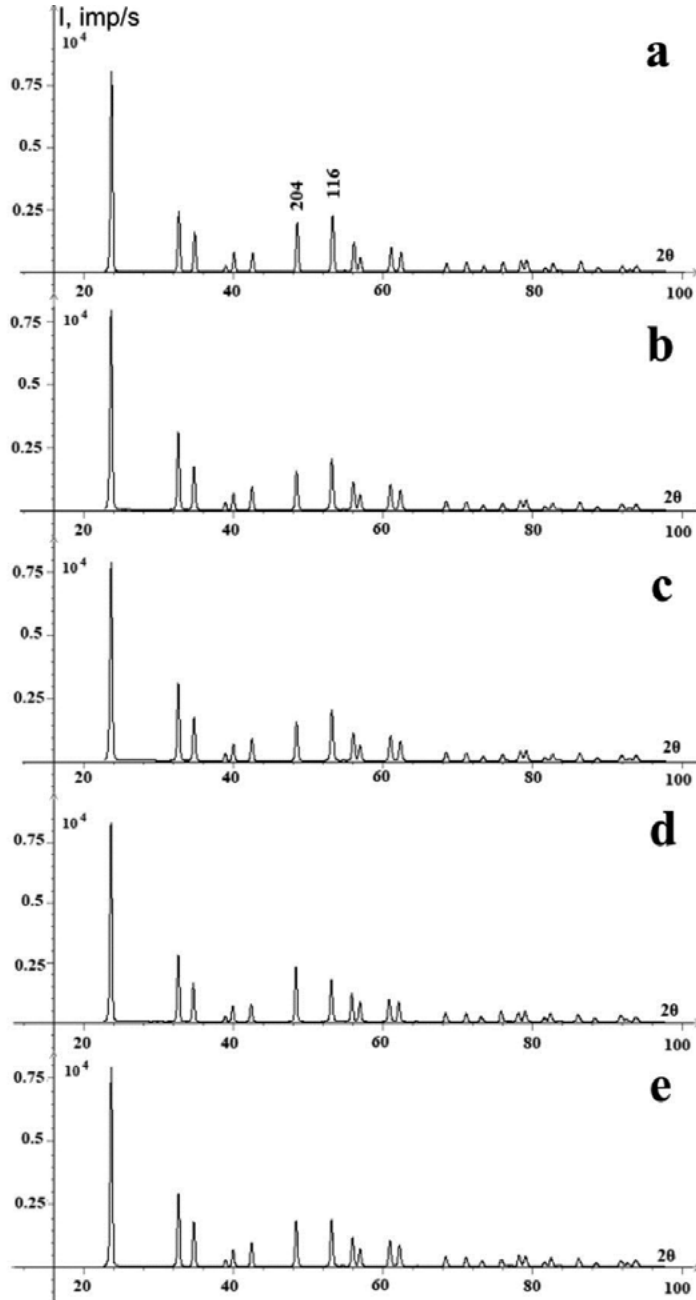


Рис. 1.3. Рентгенограммы порошковых образцов кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$: $[\text{Tb}] =$ (а) – 0.1; (б) – 0.48; (в) – 1.42; (г) 2.24; (д) 2.89 мас%

Сложная эволюция структуры кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ при изменении концентрации легирующей добавки была подтверждена, когда методами полнопрофильного анализа (метод Ритвельда) были исследованы их структурные характеристики. При уточнении структурных характеристик кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ методом Ритвельда были рассмотрены все известные из литературных данных модели собственных дефектов конгруэнтных кристаллов LiNbO_3 и существующие модели размещения атомов примеси при легировании. Критериями выбора той или иной модели служили значения факторов недоверности и устойчивость модели в ходе уточнения. При этом была подтверждена сложная эволюция структуры и изменение количества и характера неэквивалентных примесных и собственных дефектных центров при изменении концентрации легирующей добавки в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$. Образец $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ рассматривали как однофазный, считая, что нет интенсивных линий второй фазы, совпадающих по положениям с линиями ниобата лития. На первом этапе обработки рентгенограмм методом Ритвельда уточнялись периоды элементарной ячейки (одни из наиболее важных профильных параметров рентгенограмм), характеристики формы профилей дифракционных линий и параметры полинома фона.

После определения профильных параметров рентгенограммы уточнялись такие структурные характеристики кристаллов как координаты атомов, коэффициенты заполнения позиций. Результаты уточнения структурных характеристик исследованных кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ приведены в табл. 1.4.

Табл. 1.4. Уточненные значения координат атомов (x/a, y/b, z/c) и коэффициентов заполнения позиций G в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$

	G	x/a	y/b	z/c		G	x/a	y/b	z/c
Образец 6: $C_e = 2.89 \text{ мас\%}$ ($R_{\text{wp}}(\%)=5.63$, $R_p(\%)=5.31$)					Образец 4: $C_e = 2.24 \text{ мас\%}$ ($R_{\text{wp}}(\%)=7.46$, $R_p(\%)=6.74$)				
Nb	0.97	0	0	0	Nb	0.946	0	0	0
O	1.00	0.054	0.35	0.065	O	1.00	0.061	0.348	0.065
Li	0.95	0	0	0.28	Li	0.97	0	0	0.281
Nb_{Li}	0.014	0	0	0.266	$\text{Nb}_{\text{окт}}$	0.022	0	0	0.125
Tb_{Li}	0.01	0	0	0.265	Tb_{Li}	0.029	0	0	0.265
$\text{Tb}_{\text{окт}}$	0.015	0	0	0.125					
Образец 3: $C_e = 1.42 \text{ мас\%}$ ($R_{\text{wp}}(\%)=6.93$, $R_p(\%)=4.68$)					Образец 2: $C_e = 0.48 \text{ мас\%}$ ($R_{\text{wp}}(\%)=6.84$, $R_p(\%)=4.75$)				
Nb	0.965	0	0	0	Nb	0.964	0	0	0
O	1.00	0.051	0.350	0.063	O	1.00	0.051	0.350	0.063
Li	0.98	0	0	0.281	Li	0.98	0	0	0.280
$\text{Nb}_{\text{окт}}$	0.013	0	0	0.122	$\text{Nb}_{\text{окт}}$	0.013	0	0	0.12
Tb_{Li}	0.01	0	0	0.287	Tb_{Li}	0.006	0	0	0.289

Окончание таблицы 1.4

	G	x/a	y/b	z/c		G	x/a	y/b	z/c
Образец 1: $C_e = 0.1 \text{ мас\%}$ ($R_{\text{wp}}(\%)=8.04$, $R_p(\%)=8.61$)									
Nb	0.93	0	0	0					
O	1.00	0.057	0.349	0.066					
Li	0.96	0	0	0.282					
Nb _{окт}	0.022	0	0	0.158					
Tb _{Li}	0.004	0	0	0.29					

Значения периодов элементарной ячейки (рис. 1.2 и табл. 1.3) и координаты атомов (табл. 1.4) использовались в дальнейшем при расчете межатомных расстояний. Анализ изменения межатомных расстояний в области дефектов позволяет установить структурные искажения при легировании, а также оценить степень искажения решетки исследуемых кристаллов. Вид концентрационных зависимостей объема и периодов элементарной ячейки исследованных образцов свидетельствует о существенной перестройке дефектной структуры кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$, а также о наличии концентрационного порога в области концентраций примеси $\sim 2.2\text{--}2.3 \text{ мас\%}$.

Анализ данных, представленных в табл. 1.4 для кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$, позволяет отметить следующее:

1) во всех исследованных образцах $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ нет избыточного ниобия, но имеют место вакансии в позициях ниобия. Кроме того, в образцах $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ №№ 1 и 2 присутствуют и антиструктурные дефекты Nb_{Li}. При этом ниобий в образцах № 1–4 (то есть вплоть до концентрации Tb, равной 2.24 мас%) частично появляется в пустых октаэдрах;

2) в образцах № 1 – 4 катионы тербия входят только в позиции лития, причем с возрастанием концентрации Tb возрастает и заселенность позиций лития, достигая максимума при $\sim 2.24 \text{ мас\%}$, (образец № 4), а дефекты Nb_{Li} в образцах №№ 3 и 4 отсутствуют;

3) в образцах $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ № 5 и 6 с концентрацией примеси 2.54 и 2.89 мас% Tb вытесняет ниобий из пустых октаэдров в позиции лития (что вновь приводит к образованию дефектов Nb_{Li}), оставаясь, главным образом, также и в позициях лития. Такое перераспределение ниобия и тербия, сопровождающееся аномальным поведением объема и периодов решетки, свидетельствует о существенной перестройке структуры вблизи КП ($[\text{Tb}] \approx 2.2 - 2.3 \text{ мас\%}$), (рис. 1.2). Таким образом, результаты рентгеноструктурных исследований, в целом, подтверждают преимущественную локализацию тербия в позициях лития в структуре кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ и появление второй локализации при концентрации тербия $> 2.24 \text{ мас\%}$. Следовательно, легирование кристаллов LiNbO_3 тербием приводит к размещению примеси в позициях лития при всех ее концентрациях. Кроме того, при концентрациях тербия 2.54 и 2.89 мас% примесь дополнитель-

Дефектная структура кристаллов ниобата лития одинарного и двойного легирования

но размещается еще и в пустых октаэдрах. Причем, при вхождении атомов тербия или ниобия в пустой октаэдр должен возникать комплексный дефект типа: катион примеси – ниобиевая или литиевая вакансия.

Из уточненных значений координат атомов и периодов элементарной ячейки рассчитывались расстояния металл – кислород в октаэдрах, а также расстояния металл – металл вдоль полярной оси. Расчеты выполнены как для ниобия и лития в основных позициях, так и для случая дефектных позиций, когда примесь (Tb) и ниобий занимают позиции лития: Tb_{Li} и Nb_{Li} , соответственно. Кроме того, рассчитаны длины связей металл – кислород для случаев расположения ниобия и тербия в пустом октаэдре и длины связей в кристалле $LiNbO_3$ near stoich, табл. 1.5.

Табл. 1.5. Межатомные расстояния в кристаллах $LiNbO_3 \cdot Tb$ и кристалле $LiNbO_3$ near stoich

Пары атомов	$LiNbO_3$ near stoich	Номера образцов				
		1	2	3	4	6
		Концентрация Tb в кристалле				
C_b , мол%		0.1	0.48	1.42	2.24	2.89
Расстояния Nb-O в октаэдрах NbO_6 основного мотива						
Nb-O	2.093	2.077	2.112	2.111	2.084	2.093
Nb-O	1.842	1.902	1.898	1.898	1.888	1.905
Расстояния Li-O в октаэдрах LiO_6 основного мотива						
Li-O	2.246	2.239	2.230	2.229	2.241	2.249
Li-O	2.146	2.083	2.060	2.060	2.108	2.067
Расстояния R_{Li} -O в октаэдрах $Tb_{Li}O_6$						
Tb_{Li} -O	-	2.159	2.146	2.167	2.401	2.406
Tb_{Li} -O	-	2.123	2.103	2.092	2.050	2.008
Расстояния Nb_{Li} -O в октаэдрах $Nb_{Li}O_6$						
Nb_{Li} -O	2.263(3)	-	-	-	-	2.397
Nb_{Li} -O	2.076(7)	-	-	-	-	2.011
Расстояния между атомами металла в области основного мотива:						
вдоль полярной оси Nb-Li, Li- Nb'						
Nb- Li	3.869(7)	3.903	3.882	3.883	3.897	3.878
Li -Nb'	3.065(7)	3.020	3.040	3.038	3.035	3.042
Расстояния между атомами металла в области дефекта по примеси легирующей:						
вдоль полярной оси Nb- Tb_{Li} , Tb_{Li} -Nb';						
Nb - Tb_{Li}	-	4.015	4.001	3.970	3.664	3.667
Tb_{Li} - Nb'	-	2.908	2.921	2.951	3.250	3.252

Окончание таблицы 1.5

Пары атомов	LiNbO _{3near stoich}	Номера образцов				
		1	2	3	4	6
		Концентрация Tb в кристалле				
Расстояния между атомами металла в области дефекта по ниобию:						
вдоль полярной оси Nb-Nb _{Li} , Nb _{Li} -Nb’; и в диагональном направлении в ячейке: Nb ² - Nb _{Li²} , Nb _{Li²} -Nb’’						
Nb - Nb _{Li}	3.883(1)	-	-	-	-	3.678
Nb _{Li} - Nb’	3.051(1)	-	-	-	-	3.241
Расстояния между атомом внедрения (R _p) в пустом октаэдре и кислородом:						
R _p	-	Nb	Nb	Nb	Nb	Tb
R _p -O	-	2.090	1.861	1.873	1.856	1.876
R _p -O	-	2.240	2.461	2.443	2.483	2.447
вдоль полярной оси Nb-R _p , R _p -Li						
Nb-R _p	-	2.188	1.661	1.689	1.729	1.730
R _p -Li	-	1.828	2.221	2.194	2.150	2.152

На рисунке 1.4 представлены зависимости межионных расстояний металл-кислород в октаэдрах основного мотива NbO_6 от концентрации тербия в кристалле. Значения длинных и коротких расстояний практически не изменяются и лишь незначительно отличаются от таковых расстояний в кристалле $\text{LiNbO}_{3\text{near stoich}}$ (рис. 1.4 и табл. 1.5).

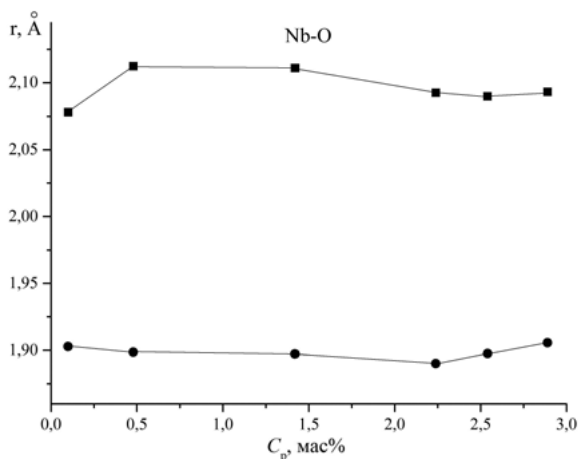


Рис. 1.4. Зависимости межионных расстояний Nb-O (длинных и коротких) от концентрации тербия в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$

В октаэдрах LiO_6 наблюдается аналогичная зависимость, длинные и короткие расстояния слабо изменяются при увеличении концентрации тербия в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ и почти совпадают с таковыми значениями для кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{near stoich}}$ (рис. 1.5 и табл. 1.5).

При вхождении тербия в позицию лития наблюдаются заметные изменения длин связей относительно соответствующих расстояний в октаэдре основного мотива LiO_6 (рис. 1.5). При

низких концентрациях тербия (до 1.42 мас%) октаэдры стремятся к более правильной форме. При этом сокращается разница между длинными и короткими межионными расстояниями: наименьшее различие 0.036 Å имеет место в образце, полученном при наименьшей концентрации тербия ~ 0.1 мас%. Увеличение концентрации тербия приводит к возрастанию этой разницы, так что в образце № 3 (1.42 мас% Tb) разница между короткими и длинными расстояниями составляет ~ 0.077 Å.

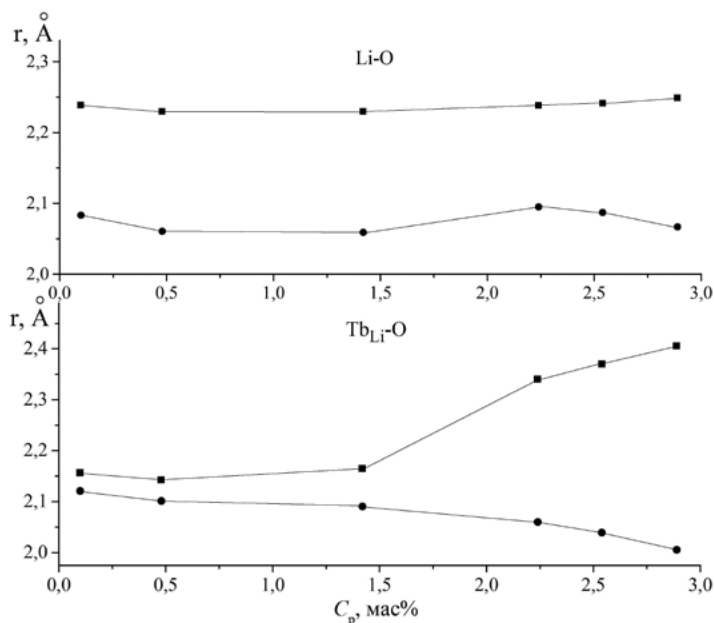


Рис. 1.5. Зависимости межионных расстояний Li-O и Tb_{Li}-O в соответствующих октаэдрах от концентрации тербия в кристалле LiNbO₃:Tb

При высоких концентрациях примеси в образцах LiNbO₃:Tb №№ 4–6 (2.24, 2.54 и 2.89 мас%) наблюдается резкое изменение длин связей в октаэдре Tb_{Li}O₆ по сравнению с образцами LiNbO₃:Tb №№ 1–3 и с данными для кристалла LiNbO_{3near stoich} (табл. 1.5). Значения коротких межионных расстояний уменьшаются на ~ 0.06 Å, а значения длинных увеличиваются на ~ 0.16 Å по сравнению с соответствующими расстояниями в октаэдре основного мотива LiO₆ (рис. 1.5). Разница между короткими и длинными расстояниями достигает значения ~ 0.35 Å в образце № 4 (2.24 мас%) и ~ 0.4 Å в образце № 6 (2.89 мас%), (рис. 1.5). Можно сделать вывод, что при увеличении концентрации тербия степень искажения октаэдров Tb_{Li}O₆ возрастает, достигая максимума в образце LiNbO₃:Tb № 6.

В образце № 6 часть атомов ниобия занимает позиции лития в литиевом октаэдре. Характер изменения длин связей между кислородом и ниобием в данном образце (при внедрении ниобия в литиевый октаэдр) такой же, как и при внедрении тербия в позицию лития, при высоких концентрациях примеси

(образцы №№ 4–6). Таким образом, видно, что изменения длин связей в октаэдрах, наблюдающиеся в области точечных дефектов (Tb_{Li} , Nb_{Li}), выражены более резко, чем изменения в области основного структурного мотива, (табл. 1.5, рис. 1.4).

На рисунке 1.6 представлены зависимости расстояний металл–металл вдоль полярной оси от концентрации тербия в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$. В структуре LiNbO_3 вдоль полярной оси чередуются длинные и короткие расстояния Nb–Li, Li–Nb, (рис. 1.6).

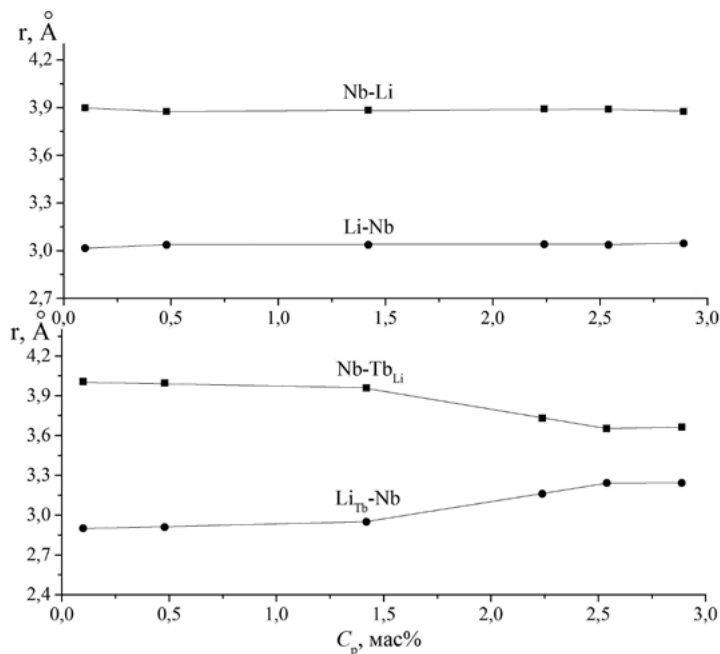


Рис. 1.6. Зависимости межатомных расстояний металл–металл вдоль полярной оси от концентрации тербия в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$: а – основной мотив структуры LiNbO_3 ; б – область дефекта Tb_{Li}

В целом при увеличении концентрации тербия в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ изменение коротких и длинных расстояний вдоль полярной оси слабо выражены: расстояния почти не изменяются и близки к таковым расстояниям в кристалле $\text{LiNbO}_{3\text{near stoich}}$ (рис. 1.8 и табл. 1.5).

На рисунке 1.6 представлены также зависимости межатомных расстояний металл–металл вдоль полярной оси в области дефекта Tb_{Li} . В образцах $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ №№ 1–3 короткие расстояния Nb – Tb_{Li} вдоль полярной оси уменьшаются, а длинные расстояния между катионами увеличиваются по сравнению с таковыми значениями в кристалле $\text{LiNbO}_{3\text{near stoich}}$. В области высоких концентраций (образцы №№ 4–6) наблюдается обратная тенденция: короткие расстояния вдоль полярной оси незначительно уменьшаются, а длинные незначительно увеличиваются, (рис. 1.6 и табл. 1.5).

Таким образом, легирование ниобата лития тербием приводит к размещению примеси в позициях лития при всех ее концентрациях. При концентрациях тербия 2.54 и 2.89 мас% примесь размещается дополнительно еще и в пустых октаэдрах. Установлено, что изменения связей металл–кислород в октаэдрах, а также металл – металл вдоль полярной оси, наблюдающиеся в области дефектов Tb_{Li} , выражены более резко, чем изменения в области основного мотива структуры $LiNbO_3$.

1.3.2. Особенности дефектной структуры монокристаллов $LiNbO_3:Er$ ($[Er] \approx 0.08\text{--}2.71$ мас%)

На рисунке 1.7 приведены зависимости объема и параметров элементарной ячейки от концентрации примеси в кристаллах $LiNbO_3:Er$.

В исследованном диапазоне концентраций эрбия объем элементарной ячейки кристаллов $LiNbO_3:Er$ при увеличении концентрации примеси возрастает вплоть до концентрации 2.48 мас%, при концентрации примеси 2.66 мас% он уменьшается, а при концентрации примеси 2.7 мас% вновь возрастает, (рис. 1.7). При этом, параметр c с увеличением концентрации примеси уменьшается, а параметр a растет, (рис. 1.7 б, с). В то же время, при концентрации эрбия > 2.48 мас% с дальнейшим ростом концентрации примеси на концентрационной зависимости параметров c и a наблюдается аномалия в виде резкого минимума, (рис. 1.7 б, с). Такое концентрационное поведение параметров элементарной ячейки кристалла $LiNbO_3:Er$, по-видимому, обусловлено наличием концентрационного порога при достижении концентрации эрбия $\sim 2.4\text{--}2.5$ мас%.

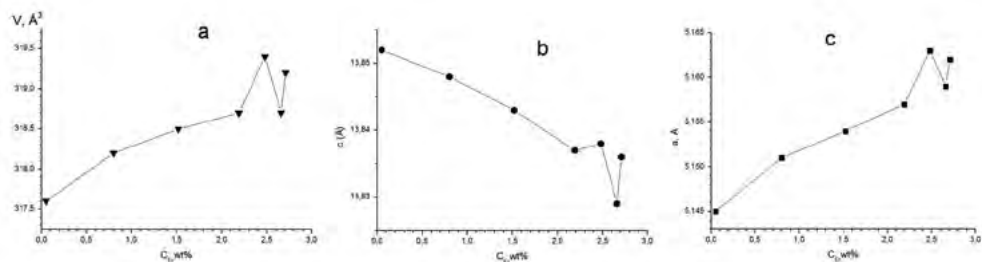


Рис. 1.7. Концентрационные зависимости объема и параметров элементарной ячейки кристаллов $LiNbO_3:Er$

Следует также отметить, что для «послепороговых» кристаллов $LiNbO_3:Er$ ($[Er] > \sim 2.5$ мас%) наблюдается существенное уменьшение коэффициента распределения K_D и приближение его к единице, (табл. 1.6). Следовательно, такие кристаллы $LiNbO_3:Er$ ($[Er] > \sim 2.5$ мас%) будут иметь более высокую композиционную и оптическую однородность, чем кристаллы с меньшим содержанием эрбия ($[Er] < \sim 2.5\text{--}2.6$ мас%), поскольку для них коэффициент распределения K_D заметно выше единицы, (табл. 1.6). Таким образом, кристаллы $LiNbO_3:Er$ ($[Er] > \sim 2.5$ мас%), с точки зрения оптической и композиционной однородности, более подходят для создания оптических устройств с нелинейно-оптическим преобразованием излучения, чем кристаллы с малой концентрацией эрбия.

Табл. 1.6. Концентрация примеси, объем и параметры элементарной ячейки кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ и кристалла NSLN, коэффициент распределения K_D в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$

Номер образца		1	2	3	4	5	6	7
$\text{LiNbO}_3:\text{Er}$	$C_p, \text{мас\%}$	0.08	0.8	1.52	2.19	2.48	2.66	2.71
	$a, \text{\AA}$	5.145(8)	5.151(5)	5.154(4)	5.157(6)	5.163(1)	5.159(2)	5.162(0)
	$c, \text{\AA}$	13.852(6)	13.848(8)	13.843(5)	13.837(6)	13.838(7)	13.829(2)	13.836(4)
	$V, \text{\AA}^3$	317.6(6)	318.2(8)	318.5(7)	318.7(8)	319.4(8)	318.7(8)	319.2(9)
	K_D	1.65	1.42	1.35	1.15	1.08	1.04	1.01

Сложная эволюция структуры и изменение количества и характера неэквивалентных примесных центров при изменении концентрации легирующей добавки в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ были подтверждены при исследовании структурных характеристик методами полнопрофильного анализа (метод Ритвелда). Рентгенограммы всех исследуемых образцов $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ качественно подобны и соответствуют рентгенограмме ниобата лития с пространственной группой симметрии $R3c$. Однако, как и в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$, наблюдается незначительное взаимное перераспределение интенсивностей для отражений (204) и (116).

После уточнения профильных параметров рентгенограммы, к которым относятся и периоды элементарной ячейки, уточнялись структурные характеристики кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$: характеристики формы профилей дифракционных линий, параметры полинома фона, координаты атомов, коэффициенты заполнения позиций. Значения периодов элементарной ячейки (табл. 1.6) и координаты атомов (табл. 1.7) использовались в дальнейшем при расчете межатомных расстояний, (табл. 1.8). Анализ изменения межатомных расстояний в области дефектов позволяет установить структурные искажения при легировании, а также оценить степень упорядочения подрешетки исследуемых кристаллов.

Табл. 1.7. Уточненные значения координат атомов (x/a , y/b , z/c) и коэффициентов заполнения позиций G в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$

	G	x/a	y/b	z/c		G	x/a	y/b	z/c
Образец 7: $C_p = 2.71 \text{ мас\%}$ ($R_{wp}(\%) = 5.59$, $R_p(\%) = 5.16$)					Образец 6: $C_p = 2.66 \text{ мас\%}$ ($R_{wp}(\%) = 5.65$, $R_p(\%) = 5.93$)				
Nb	0.97	0	0	0	Nb	0.967	0	0	0
O	1.00	0.0521	0.3493	0.0647	O	1.00	0.0500	0.3529	0.0644
Li	0.9	0	0	0.2805	Li	0.96	0	0	0.2802
Nb_{Li}	0.01	0	0	0.2665	Nb_{Li}	0.0125	0	0	0.2798
Er_{Li}	0.02	0	0	0.2702	Er_{Li}	0.025	0	0	0.2650
$\text{Er}_{\text{окт}}$	0.011	0	0	0.1270	$\text{Er}_{\text{окт}}$	0.006	0	0	0.1405

	G	x/a	y/b	z/c		G	x/a	y/b	z/c
Образец 5: $C_e = 2.48 \text{ мас}\%$ ($R_{wp}(\%) = 11.30$, $R_p(\%) = 7.86$)					Образец 4: $C_e = 2.19 \text{ мас}\%$ ($R_{wp}(\%) = 7.51$, $R_p(\%) = 6.59$)				
Nb	0.931	0	0	0	Nb	0.94	0	0	0
O	1.00	0.0481	0.3371	0.0653	O	1.00	0.0622	0.3452	0.0652
Li	0.97	0	0	0.2737	Li	0.89	0	0	0.2816
Er _{Li}	0.01	0	0	0.2680	Nb _{Li}	0.01	0	0	0.2733
Er _{окт}	0.017	0	0	0.1392	Nb _{окт}	0.02	0	0	0.124
					Er _{Li}	0.021	0	0	0.281
Образец 2: $C_a = 0.8 \text{ мас}\%$ ($R_{wp}(\%) = 7.08$, $R_p(\%) = 5.30$)					Образец 1: $C_a = 0.08 \text{ мас}\%$ ($R_{wp}(\%) = 6.30$, $R_p(\%) = 6.94$)				
Nb	0.924	0	0	0	Nb	0.957	0	0	0
O	1.00	0.0580	0.3421	0.064	O	1.00	0.0484	0.351	0.0644
Li	0.98	0	0	0.2799	Li	0.99	0	0	0.2805
Nb _{окт}	0.016	0	0	0.125	Nb _{окт}	0.018	0	0	0.158
Er _{Li}	0.0134	0	0	0.2895	Er _{Li}	0.001	0	0	0.2710

Анализ результатов уточнения структурных характеристик, исследованных кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Er}$, приведенных в таблицах 1.6 и 1.7, позволяет отметить следующее:

1) во всех исследованных кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:Er}$ эрбий занимает позиции лития. Однако при высоких концентрациях примеси (2.48, 2.66, 2.71 мас%, образцы № 5–7) часть катионов эрбия занимают пустой октаэдр. При этом в образцах $\text{LiNbO}_3\text{:Er}$ № 6 и 7 с максимальными концентрациями эрбия заселенность эрбием литиевых позиций заметно выше, чем заселенность пустых октаэдров. В образце же $\text{LiNbO}_3\text{:Er}$ № 5 (2.48 мас%) – наоборот. В то же время, следует отметить, что в образце № 5, в отличие от образцов № 6 и 7, нет антиструктурных дефектов Nb_{Li} – ниобия в позиции лития;

2) во всех исследованных образцах $\text{LiNbO}_3\text{:Er}$ присутствуют вакансии ниобия Nb_v ;

3) в образцах № 1–4 часть катионов Nb^{5+} (коэффициент заселённости $G \sim 0.02$) занимает пустые октаэдры. При дальнейшем увеличении концентрации (образцы № 5–7) часть пустых октаэдров заселяется эрбием. При этом атомов ниобия в пустых октаэдрах нет;

4) антиструктурный дефект Nb_{Li} наблюдается в образцах № 1–3 с тенденцией к уменьшению концентрации дефектов по мере увеличения концентрации примеси, в образцах № 4, 6, 7 с коэффициентом заселенности $G \sim 0.01$, а в образце № 5 антиструктурные дефекты Nb_{Li} отсутствуют. Таким образом, в образцах № 6, 7 вновь появляются дефекты Nb_{Li} , по-видимому, вследствие вытеснения ниобия эрбием из пустых октаэдров.

Из уточненных значений координат атомов и периодов элементарной ячейки рассчитывались расстояния металл – кислород в октаэдрах, а также расстояния металл – металл вдоль полярной оси в решетке. Расчеты выполнены как для ниобия и лития в основных позициях, так и для случая дефектов: Er_{Li} и Nb_{Li} , соответственно. Кроме того, рассчитаны длины связей металл – кислород для случаев расположения катионов ниобия и эрбия в пустом октаэдре (R_p), (табл. 1.8).

Из данных таблицы 1.8 следует, что значения длинных расстояний кислород-металл в октаэдрах NbO_6 незначительно отличаются от таковых в кристалле $\text{LiNbO}_{3\text{near stoich}}$. Наиболее заметное отклонение значения длинного расстояния кислород-металл наблюдается в образце № 5 (2.48 мас%) относительно как соответствующих расстояний в остальных исследованных кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$, так и в кристалле $\text{LiNbO}_{3\text{near stoich}}$ (табл.1.8).

На рисунке 1.8 представлены зависимости межионных расстояний металл-кислород в октаэдрах NbO_6 от концентрации эрбия в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$. В области высоких концентраций (образцы № 6, 7), а также при самой низкой концентрации 0.08 мас% (образец № 1) значения коротких расстояний кислород-металл в октаэдрах NbO_6 возрастают на $\sim 0.07\text{\AA}$ по сравнению с таковыми для кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{near stoich}}$ (рис. 1.8, табл. 1.8).

Табл. 1.8. Рассчитанные межатомные расстояния для кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ и кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{near stoich}}$

Пары атомов	$\text{LiNbO}_{3\text{near stoich}}$	Номера образцов					
		1	2	4	5	6	7
		Концентрация Er в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$					
$C_B, \text{ мас\%}$		0.08	0.8	2.19	2.48	2.66	2.71
Расстояния Nb-O в октаэдрах NbO_6 основного мотива							
Nb-O	2.093	2.101	2.111	2.087	2.127	2.095	2.098
Nb-O	1.842	1.916	1.859	1.875	1.864	1.925	1.908
Расстояния Li-O в октаэдрах LiO_6 основного мотива							
Li-O	2.246	2.246	2.254	2.237	2.355	2.243	2.249
Li-O	2.146	2.039	2.107	2.125	2.043	2.045	2.065
Расстояния $\text{Er}_{\text{Li}}\text{-O}$ в октаэдрах $\text{Er}_{\text{Li}}\text{O}_6$							
$\text{Er}_{\text{Li}}\text{-O}$	-	2.343	2.160	2.243	2.414	2.400	2.354
$\text{Er}_{\text{Li}}\text{-O}$	-	1.999	2.154	2.122	2.022	1.985	2.022
Расстояния $\text{Nb}_{\text{Li}}\text{-O}$ в октаэдрах $\text{Nb}_{\text{Li}}\text{O}_6$							
$\text{Nb}_{\text{Li}}\text{-O}$	2.263(3)	-	-	2.321	-	2.247	2.393
$\text{Nb}_{\text{Li}}\text{-O}$	2.076(7)	-	-	2.090	-	2.044	2.009

Пары атомов	LiNbO _{3near stoich}	Номера образцов					
		1	2	4	5	6	7
		Концентрация Er в кристалле LiNbO ₃ :Er					
Расстояния между атомами металла в области основного мотива:							
вдоль полярной оси Nb-Li, Li- Nb'							
Nb- Li	3.869(7)	3.885	3.876	3.896	3.787	3.875	3.881
Li -Nb'	3.065(7)	3.041	3.048	3.022	3.132	3.040	3.037
Расстояния между атомами металла в области дефекта по примеси легирующей:							
вдоль полярной оси Nb-Er _{Li} , Er _{Li} -Nb'							
Nb -Er _{Li}	-	3.754	4.009	3.888	3.709	3.665	3.738
Er _{Li} - Nb'	-	3.172	2.915	3.030	3.210	3.250	3.180
Расстояния между атомами металла в области дефекта по ниобию:							
вдоль полярной оси Nb-Nb _{Li} , Nb _{Li} -Nb'; и в диагональном направлении в ячейке: Nb'- Nb _{Li''} , Nb _{Li''} -Nb''							
Nb - Nb _{Li}	3.883(1)	-	-	3.782	-	3.869	3.687
Nb _{Li} - Nb'	3.051(1)	-	-	3.147	-	3.045	3.231
Расстояния между атомом внедрения (R _p) и кислородом в пустом октаэдре:							
R _p	-	Nb	Nb	Nb	Er	Er	Er
R _p -O	-	2.134	1.839	1.834	1.925	2.005	1.892
R _p -O	-	2.171	2.473	2.500	2.343	2.300	2.426
вдоль полярной оси Nb-R _p , R _p -Li							
Nb-R _p	-	2.189	1.731	1.716	1.926	1.943	1.757
R _p -Li	-	1.697	2.145	2.181	1.861	1.932	2.124

Соотношения между расстояниями длинных и коротких связей определяют степень искажения октаэдров. При высоких концентрациях примеси в кристалле $\text{LiNbO}_3\text{:Er}$ (образцы № 6 и 7) наблюдается сокращение разницы между значениями длинных и коротких расстояний (на $\sim 0.18 \text{ \AA}$) в ниобиевом октаэдре, то есть форма октаэдра NbO_6 стремится к более правильной. При этом наибольшее различие между короткими и длинными межатомными расстояниями $\sim 0.27 \text{ \AA}$ имеет место в образце № 5 (2.48 мас%). В кристалле $\text{LiNbO}_{3\text{near stoich}}$ данное различие составляет $\sim 0.25 \text{ \AA}$.

На рисунке 1.9 представлены зависимости межионных расстояний кислород-металл в октаэдрах LiO_6 и $\text{Er}_{\text{Li}}\text{O}_6$ (эрбий занимает позиции Li) от концентрации эрбия в кристалле $\text{LiNbO}_3\text{:Er}$.

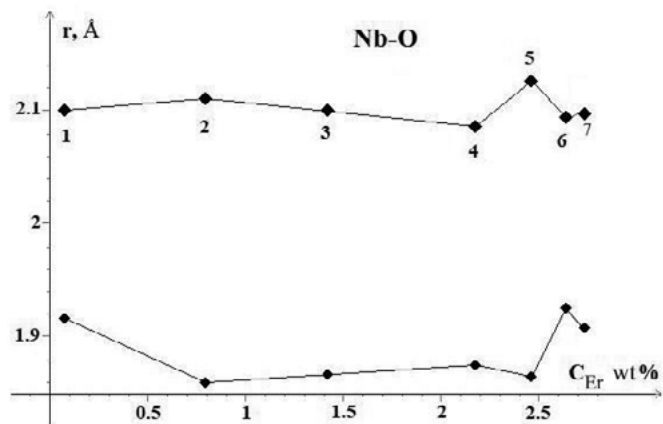


Рис. 1.8. Зависимости межионных расстояний Nb-O (длинных и коротких) от концентрации примеси в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$. На графике указаны номера образцов кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$

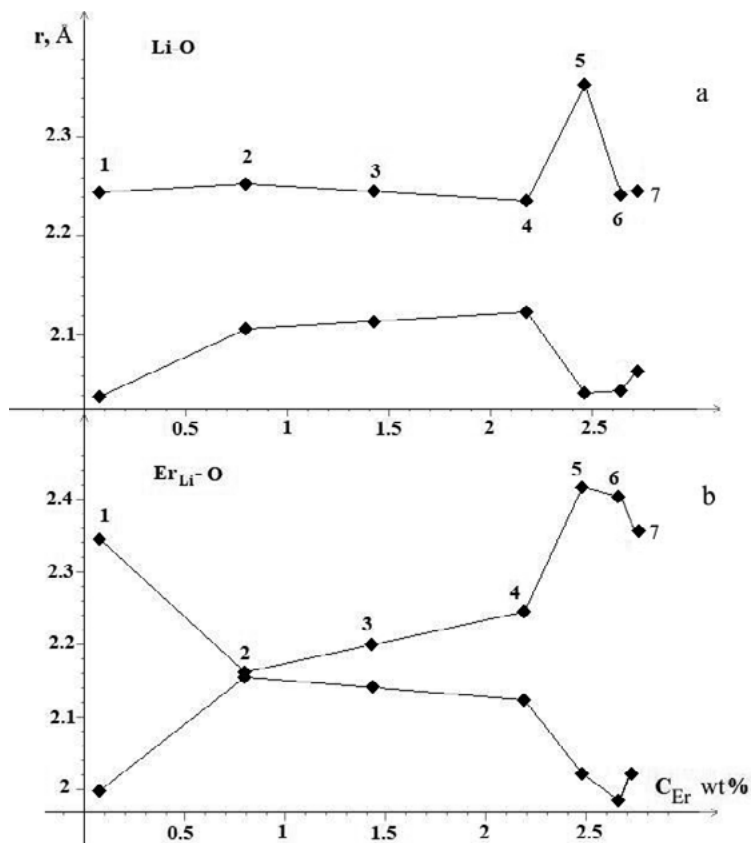


Рис. 1.9. Зависимости межионных расстояний Li-O и $\text{Er}_{\text{Li}}\text{-O}$ (длинных и коротких) в соответствующих октаэдрах от концентрации эрбия в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$.
Указаны номера образцов кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$

В целом во всех образцах $\text{LiNbO}_3\text{:Er}$, кроме образца № 5 (2.48 мас%), при увеличении концентрации эрбия значения длинных связей в октаэдрах LiO_6 основного мотива незначительно отличаются от таковых в кристалле $\text{LiNbO}_{3\text{near stoich}}$ (табл. 1.8). При концентрации эрбия 2.48 мас% (образец № 5) длинные расстояния резко увеличиваются до $\sim 2.35 \text{ \AA}$ и достигают максимума. Также в образце № 5 наблюдается наибольшая разница между короткими и длинными расстояниями $\sim 0.31 \text{ \AA}$. В кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:Er}$ с концентрациями эрбия 0.8 и 2.19 мас% (образцы № 2 и 4) наблюдается наименьшая разница между короткими и длинными расстояниями кислород-металл в октаэдре LiO_6 , что говорит об их меньшем искажении, (табл. 1.8, рис. 1.9а).

При внедрении эрбия в позицию лития (Er_{Li}) меняется концентрационное поведение длинных и коротких связей в октаэдре ErO_6 по сравнению с таковыми значениями в октаэдре основного мотива LiO_6 , (рис. 1.9). В образце № 1 с концентрацией эрбия 0.08 мас% при внедрении примеси в октаэдр короткие связи уменьшаются, а длинные увеличиваются по сравнению с таковыми в октаэдре LiO_6 , а, следовательно, и увеличивается степень искажения октаэдра. Подобная тенденция изменения длин связей между кислородом и металлом при внедрении примеси в литиевый октаэдр наблюдается и в остальных исследуемых образцах, за исключением образца $\text{LiNbO}_3\text{:Er}$ № 2. В образце № 2 длинные расстояния уменьшаются, а короткие увеличиваются, в результате чего форма октаэдра ErO_6 стремится к правильной, при этом короткие и длинные расстояния практически равны, разница между ними составляет всего $0.006 \text{ \AA}$, (рис. 1.9б, табл.1.8).

В образцах № 4, 6, 7 с концентрацией эрбия 2.19, 2.66 и 2.71 мас% часть катионов ниобия занимает позиции лития в литиевом октаэдре, образуя дефекты Nb_{Li} . Характер изменения длин связей между кислородом и металлом в данных образцах при внедрении ниобия в литиевый октаэдр такой же, как и при внедрении эрбия в вакантную позицию лития: длинные расстояния увеличиваются, а короткие уменьшаются по сравнению с таковыми в октаэдре основного мотива LiO_6 , (табл. 1.8).

Таким образом, видно, что изменения длин связей в октаэдрах, наблюдающиеся в области дефектов (Er_{Li} , Nb_{Li}), выражены более резко, чем изменения в области основного мотива структуры, (табл. 1.8 и рис. 1.9).

При концентрациях эрбия 2.48 мас% и выше эрбий размещается дополнительно еще и в пустых октаэдрах, при более низких концентрациях часть пустых октаэдров заселена ниобием, (табл. 1.7). Во всех образцах $\text{LiNbO}_3\text{:Er}$, кроме образца № 1, в области такого дефекта форма октаэдров сильно искажена. При вхождении атомов эрбия или ниобия в пустой октаэдр должен возникать комплексный дефект типа: катион примеси плюс ниобиевая (Nb_{V}) или литиевая вакансия (Li_{V}).

На рисунке 1.10 представлены зависимости расстояний металл–металл вдоль полярной оси от концентрации эрбия в исследуемых кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:Er}$. В структуре ниобата лития вдоль полярной оси чередуются длинные и короткие расстояния Nb-Li, Li-Nb, (рис. 1.10).

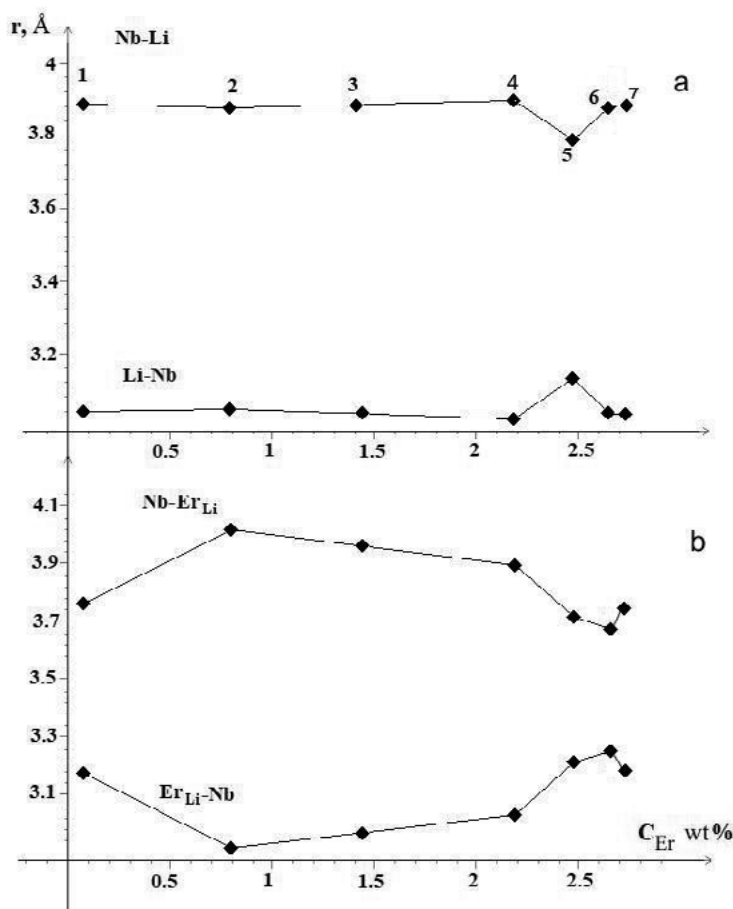


Рис. 1.10. Зависимости межатомных расстояний металл–металл вдоль полярной оси от концентрации эрбия в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$: а – основной мотив; б – область дефекта Er_{Li} . Указаны номера образцов кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$

В целом при увеличении концентрации эрбия в исследуемых образцах $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ изменение коротких и длинных расстояний вдоль полярной оси не сильно выражены, расстояния практически не изменяются и равны таковым значениям в кристалле $\text{LiNbO}_{3\text{near stoich}}$ (рис. 1.10а). Небольшое отклонение длин связей вдоль полярной оси по сравнению с данными для кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{near stoich}}$ наблюдается в образце № 5 с концентрацией эрбия 2.48 мас%: длинные расстояния вдоль полярной оси (Nb-Li) уменьшаются на 0.08 Å, а короткие (Li-Nb) увеличиваются на 0.07 Å, (рис. 1.10а).

На рисунке 1.10б представлены зависимости расстояний вдоль полярной оси в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ между катионами Er^{3+} и Nb^{5+} при внедрении эрбия в позицию лития. При таком замещении во всех образцах $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$, кроме образца № 2, наблюдается уменьшение длинных связей и увеличение коротких по сравнению с таковыми для основного мотива структуры, (рис. 1.10). При этом наиболее заметные изменения происходят в образцах с высоким содержа-

нием эрбия. Наибольшее различие между короткими и длинными межатомными расстояниями ($\sim 1.1\text{\AA}$) имеет место в образце № 2 (0.8 мас%). В кристалле $\text{LiNbO}_{3\text{near stoich}}$ данное различие составляет $\sim 0.8\text{\AA}$.

Таким образом, легирование кристалла LiNbO_3 эрбием приводит к размещению примеси в регулярных позициях лития при всех исследованных концентрациях. При $[\text{Er}] \geq 2.48$ мас% эрбий размещается дополнительно еще и в пустых октаэдрах. Изменения связей металл–кислород в октаэдрах, а также металл – металл вдоль полярной оси, наблюдающиеся в области дефектов Er_{Li} и Nb_{Li} , выражены гораздо более резко, чем изменения в области основного мотива структуры кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$.

1.4. ФОТОИНДУЦИРОВАННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА И ЛАЗЕРНАЯ КОНОСКОПИЯ КРИСТАЛЛОВ $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$

Для регистрации фотоиндуцированного рассеяния света (ФИРС) и коноскопических картин в широко расходящихся пучках лазерного излучения из кристаллов вырезались образцы в виде параллелепипедов размерами $6 \times 7 \times 8$ мм³, ребра которых по направлению совпадали с основными кристаллофизическими осями (x, y, z). Грани параллелепипедов тщательно полировались. В экспериментах по исследованию ФИРС и лазерной коноскопии был использован лазер Nd:YAG (MLL-100, Changchun New Industries Optoelectronics, China) с длиной волны $\lambda = 532$ нм и мощностью до $I \sim 6.29$ Вт/см². Мощность лазерного излучения, попадающего на образец, регистрировалась с помощью измерителя мощности Carl Zeiss LM-2.

При исследовании ФИРС исследуемый образец ставился на пути хода лазерного луча таким образом, чтобы волновой вектор световой волны был направлен вдоль оси Y, по нормали к входной грани кристалла, а вектор напряженности электрического поля световой волны $\vec{E}$ параллелен оси Z, совпадающий с направлением полярной оси кристалла ниобата лития P_s . В такой геометрии рассеяния эффект фоторефракции для кристалла LiNbO_3 проявляется наиболее ярко. Схема установки представлена на рис. 1.11.

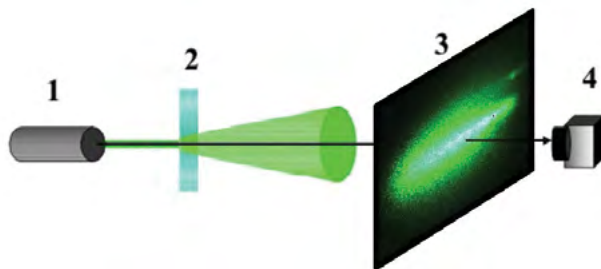


Рис. 1.11. Схема установки для проведения эксперимента по фотоиндуцированному рассеянию света: 1 – Nd:YAG laser (MLL-100), 2 – монокристалл, 3 – полупрозрачный экран, 4 – цифровая камера

Рассеянное кристаллом излучение падало на полупрозрачный экран. Линейные размеры экрана составляли 5065 см. На экране имелась метрическая линейка, при помощи которой определялся геометрический размер индикатрисы ФИРС. Исходя из геометрии эксперимента (a – максимальный угол рассеянного излучения в положительном направлении полярной оси кристалла, b – расстояние от крайней освещенной точки на экране до кристалла), по формуле рассчитывался угол рассеяния θ . Поскольку форма индикатрисы рассеянного излучения может быть различной и многослойной, то за крайнюю точку на картине ФИРС, по которой определяется угол рассеяния, принимали точку, в которой интенсивность рассеянного излучения падает на порядок. Расстояние между образцом и экраном подбиралось опытным путем таким образом, чтобы при максимальном раскрытии индикатрисы ФИРС картина не выходила за границы полупрозрачной мембраны. Непосредственно за экраном на штативе была установлена цифровая фотокамера SONY NEX-F3, которая регистрировала фоторефрактивное рассеяние с разрешением 49123264 пиксела. При исследовании динамики раскрытия во времени спекл-структуры индикатрисы ФИРС регистрация изображения осуществлялась с интервалом в 2 секунды с момента включения лазера. Полученные изображения обрабатывались на компьютере с помощью программ Microsoft Office Image Manager и GIMP 2.6.12.

В исследовании оптических свойств, оптической и структурной однородности кристаллов, важную роль играет поляризационно-оптический метод [29]. Если между поляризатором и анализатором помещен анизотропный кристалл, то при прохождении сходящихся (или расходящихся) лучей света через такую систему возникает интерференционная (коноскопическая) картина, которая несет значительную информацию о свойствах кристалла. Каждому направлению падающего излучения в кристалле соответствуют два преломленных световых луча (обыкновенный и необыкновенный), распространяющихся с разными скоростями. Направления колебаний световых векторов этих лучей взаимно ортогональны. После прохождения через кристалл обыкновенный и необыкновенный лучи приобретают некоторую разность фаз. Обычно коноскопические картины монокристаллов получают с использованием поляризационного микроскопа. Для оптически неактивных одноосных кристаллов (т.е. для кристаллов тетрагональной, гексагональной или тригональной сингоний), вырезанных перпендикулярно оптической оси, коноскопическая картина линейно-поляризованного излучения состоит из концентрических колец-изохром с центром в выходе оптической оси, на которые накладывается характерное распределение интенсивности – светлый и темный «мальтийские кресты». Их ветви, состоящие из двух изогир, пересекаются в центре поля зрения и расширяются к его краям, (рис. 1.3а). Ориентация «мальтийского креста» совпадает с ориентацией оси пропускания поляризатора, а интенсивность зависит от угла между осями пропускания поляризатора и анализатора. При этом наблюдается светлый крест, когда эти направления совпадают, и черный, когда они ортогональны.

Однако небольшой масштаб и низкое разрешение коноскопической картины, получаемой в поляризационном микроскопе, малый размер кристаллов,

узкое поле зрения, связанное с небольшой угловой апертурой светового пучка, существенно ограничивают возможности использования традиционного коноскопического метода. Лазерная коноскопия использует схемы наблюдения коноскопических картин в сильно расходящихся пучках лазерного излучения, в которых перед кристаллом, расположенным между поляризатором и анализатором, помещают рассеиватель [29]. Это существенно расширяет функциональные возможности коноскопического метода. В методе лазерной коноскопии, в отличие от коноскопических фигур, получаемых с помощью поляризационного микроскопа, значительный размер изображения позволяет выполнить детальный анализ особенностей структурных искажений в кристаллах как в центре поля зрения, так и на периферийной области коноскопических картин, что актуально для обнаружения и исследования структурных и ростовых искажений, микронеоднородностей, неизбежно присутствующих, особенно в легированных кристаллах, вследствие неравномерного вхождения легирующей примеси в структуру, а также искажений, возникающих под действием лазерного луча в фоторефрактивных кристаллах.

С появлением лазеров стало возможным получать коноскопические картины большого масштаба, используя оптическую систему, в которой через анизотропный кристалл, помещенный между поляризатором и анализатором, пропускают расходящееся излучение лазера [29]. Назначение анализатора состоит в том, чтобы выделить световые колебания по одному направлению и тем самым обеспечить условие интерференции. Поляризатор нужен для того, чтобы сделать картину интерференции стационарной во времени. Полученное на экране изображение регистрируется цифровой фотокамерой и выводится на компьютер. В поляризационном микроскопе получить сильно расходящийся (сходящийся) пучок лучей достаточно трудно, тогда как при наблюдении в тонких кристаллических пластинках необходимы пучки с угловой апертурой порядка $100\text{--}120^\circ$. Если же угловая апертура составляет $20\text{--}30^\circ$, то в поле зрения наблюдается только часть картины, например, одна интерференционная полоса. Создать сильно расходящийся широкоапертурный пучок света можно, если направить лазерный луч на рассеиватель, например, матовое стекло. В этом случае система, состоящая из поляризатора, рассеивателя, кристалла, анализатора, фокусирующего объектива и экрана, позволяет получать коноскопические картины значительных размеров (0.5 м). Кроме того, используя компьютер и управляющие оптические системы задавать практически любую структуру световых лучей, падающих на поверхность кристалла.

Схема установки для получения коноскопических картин больших размеров, примененной в данной работе, изображена на рис. 1.126. Излучение лазера 1, пройдя через поляризатор 2, падает на матовое стекло 3 (рассеиватель). Исследуемый кристалл 4 ориентируется в схеме таким образом, чтобы плоскость главного сечения составляла 45° с направлениями пропускания поляризатора 2 и анализатора 5. За полупрозрачным экраном 6 размещается цифровая фотокамера 7 для фотографирования коноскопических картин и их обработки на компьютере.

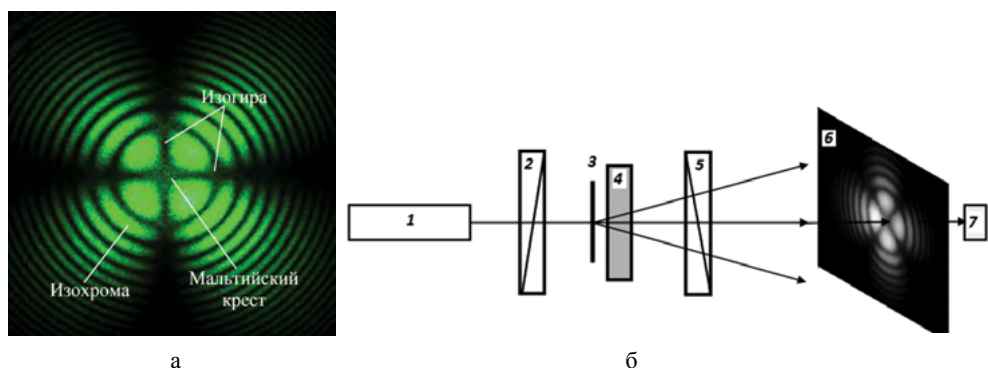


Рис. 1.12. Исследование кристаллов ниобата лития методом лазерной коноскопии:

(а) – фотография коноскопической картины кристаллической пластины LiNbO_3 ; (б) – схема экспериментальной установки: 1 – лазер на иттрий-алюминиевом гранате (frequency doubled YAG:Nd); 2 – поляризатор; 3 – рассеиватель; 4 – образец; 5 – анализатор; 6 – полупрозрачный экран; 7 – цифровая фотокамера

Достоинством данного способа является то, что сильно расходящийся пучок света получается достаточно просто, с помощью рассеивающей среды, при этом падающий пучок света можно сфокусировать на рассеивателе или на поверхности кристалла, в результате чего на экране появится крупномасштабная коноскопическая картина. В последнем случае можно получить коноскопические картины, соответствующие различным областям кристалла. При этом существующее рассеянное излучение высвечивает коноскопическую картину, а лазерный луч, не рассеянный кристаллом, создает на экране реперную точку, относительно которой удобно регистрировать изменения в коноскопической картине при физическом воздействии на кристалл.

В наших исследованиях при проведении коноскопического эксперимента кристаллический образец устанавливался на подвижной двухкоординатной оптической подставке, что позволяло просканировать всю плоскость входной грани лазерным лучом и получить множество коноскопических картин, соответствующих различным участкам поперечного сечения исследуемого образца. Ось лазерного пучка совпадала с оптической осью кристалла и составляла перпендикуляр к его входной грани. В пластинах, вырезанных из одноосного кристалла параллельно оптической оси, коноскопическая картина состоит из изохром, представляющих собой две системы гипербол с взаимно перпендикулярными осями. Вид изохром зависит от направления распространения излучения, и от толщины кристаллической пластинки, наличия в ней структурных и ростовых искажений, микронеоднородностей и других аномалий. Изменение длины волны λ падающего излучения приводит к изменению размера и числа изохром на коноскопической картине – их количество растет по мере уменьшения длины волны падающего света.

Несмотря на то, что тербий является окрашивающей примесью, его введение в кристалл LiNbO_3 вплоть до концентрации $[\text{Tb}] \leq 2.24 \text{ мас\%}$ подавляет проявление фоторефрактивного эффекта, что проявляется в том, что не про-

исходит деструкции лазерного луча при его прохождении через кристалл, (рис. 1.13(1,2)). В этом смысле, по фоторефрактивным свойствам кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ № 1–4 ($[\text{Tb}] \leq 2.24 \text{ мас}\%$) близки к сильно легированным кристаллам $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, в которых также отсутствует деструкция лазерного луча [30–33].

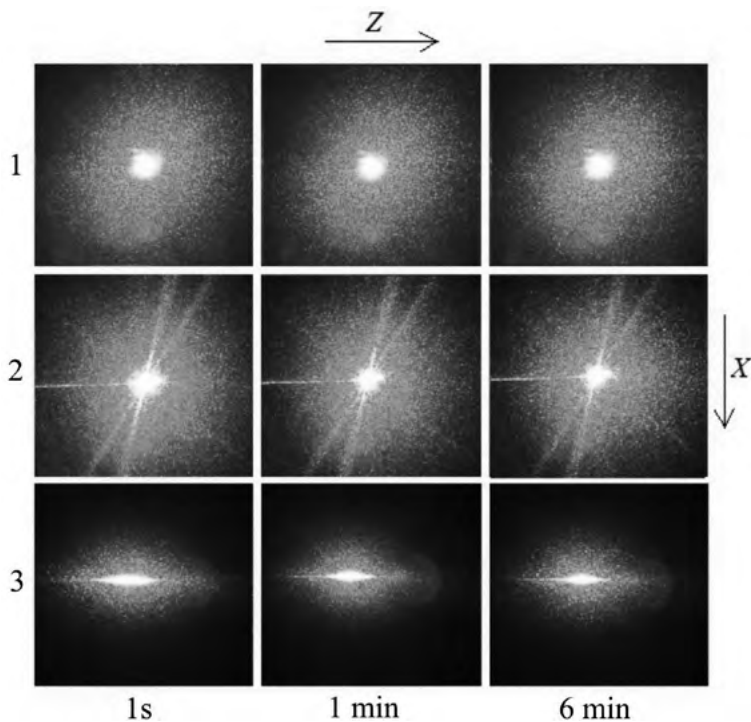


Рис. 1.13. Картины ФИРС кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$: $[\text{Tb}] = 0.48$ (1), 1.42 (2), 2.54 (3) мас%. $\lambda = 532 \text{ нм}$. $P = 160 \text{ мВт}$. $T = 300\text{К}$

Временные зависимости картин ФИРС для трех кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$, полученные при мощности возбуждающего лазерного излучения ($I_0 = 532 \text{ нм}$) 160 мВт , представлены на рис. 1.13. Из рисунка 1.13(1,2) видно, что картины ФИРС для кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ с малой концентрацией примеси ($[\text{Tb}] \leq 2.24 \text{ мас}\%$) практически не изменяются во времени. Для этих кристаллов (так же, как для сильно легированных кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ [30–33]), даже при достаточно высокой мощности возбуждающего излучения фоторефрактивный отклик отсутствует, индикатриса ФИРС не раскрывается, а наблюдается только круговое рассеяние на статических структурных дефектах. При этом картина рассеяния кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ ($[\text{Tb}] \leq 2.24 \text{ мас}\%$) сохраняет форму на протяжении всего эксперимента, (рис. 1.13(1,2)).

Исследования ФИРС однозначно подтверждают наличие концентрационного порога для кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ в области концентраций примеси $\sim 2.2 - 2.3 \text{ мас}\%$. Так, для кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ с большей концентрацией примеси (№ 5 и 6 ($[\text{Tb}] = 2.54$ и $2.89 \text{ мас}\%$)) при облучении лазерным излучением

мощностью 160 мВт наблюдается раскрытие индикатрисы ФИРС (угол раскрытия $\varphi = 27^\circ$), то есть происходит деструкция лазерного луча в кристалле, (рис. 1.13(3)). Для кристаллов же $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ № 5 и 6 характерен сильный фоторефрактивный отклик и наблюдается раскрытие индикатрисы ФИРС с появлением спекл-структуры, (рис. 1.13(3)). В отличие от кругового рассеяния, наблюдавшегося для кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ № 1–4 (рис. 1.13(1, 2)), здесь (для кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ № 6 картина ФИРС не приведена) наблюдается рассеяние света на дефектах, наведенных лазерным излучением, (рис. 1.13(3)). Причем показатель преломления в пространственной области расположения этих дефектов изменен под действием лазерного излучения. Рассеянный свет ФИРС интерферирует с возбуждающим лазерным излучением, формируя сложную картину минимумов и максимумов интенсивности (спекл-структуру), вид которой определяется строением кристалла и особенностями его дефектной структуры. Для кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ № 5 и 6 наблюдается трехслойная спекл-структура картины ФИРС, (рис. 1.13(3)). Таким образом, для кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ с концентрациями примеси $[\text{Tb}] > 2.24 \text{ мас\%}$ наблюдается отчетливое понижение оптической стойкости и, соответственно, деструкция лазерного луча в кристалле, то есть фоторефрактивный отклик, (рис. 1.13(3)). Следует отметить, что раскрытие индикатрисы ФИРС в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ № 5 и 6 происходит за время меньшее секунды и в дальнейшем картина не изменяется во времени, (рис. 1.13(3)). В то же время, в ранее исследованных авторами «допороговых» кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ раскрытие индикатрисы происходило во времени и картина ФИРС изменялась в течении от нескольких десятков секунд до нескольких минут [10,11], (рис. 1.14(1)).

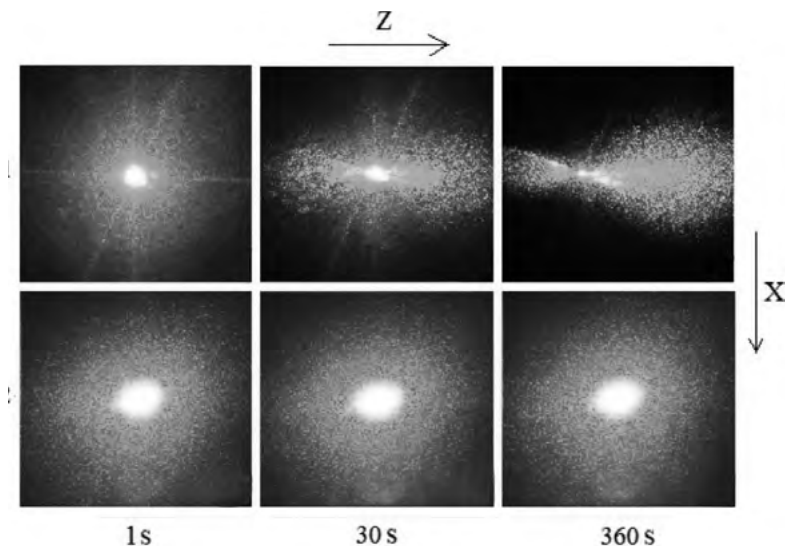


Рис. 1.14. Картины ФИРС кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$: (1) – «допороговый» кристалл $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$: $[\text{Zn}] = 1.45 \text{ мас\%}$; (2) – «послепороговый» кристалл $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$: $[\text{Zn}] = 2.65 \text{ мас\%}$. $\lambda = 532 \text{ нм}$, $P = 160 \text{ мВт}$. Для получения картин ФИРС использованы кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, исследовавшиеся в работах [10, 11, 14]

Кроме того, для кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (а также при легировании некоторыми другими нефоторефрактивными катионами: In^{3+} , Sc^{3+}) наибольшее повышение оптической стойкости (снижение фоторефрактивного отклика). Соответственно, отсутствие деструкции лазерного луча наблюдается при приближении к пороговым значениям концентрации примеси или их превышении, когда существенно изменяются структура расплава и механизм вхождения легирующих катионов в структуру кристалла ниобата лития [3, 33-35], (рис. 1.14(2)). Например, для кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ концентрационный порог находится вблизи $[\text{Zn}] = 2.35 \text{ мас\%}$ и для кристаллов с малой концентрацией примеси оптическая стойкость не велика и наблюдается явная деструкция лазерного луча, (рис. 1.14(1)). В то же время, для «послепороговых» кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ ($[\text{Zn}] = 2.65 \text{ мас\%}$) деструкция лазерного луча не проявляется, (рис. 1.14(2)).

Для кристаллов же $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ картина обратная. При малых концентрациях примеси в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ оптическая стойкость велика и деструкция лазерного луча отсутствует, (рис. 1.13(1,2)). После превышения пороговых значений концентрации примеси ($[\text{Tb}] > 2.24 \text{ мас\%}$) наблюдается отчетливый фоторефрактивный отклик, то есть деструкция лазерного луча в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$, (рис. 1.13(3)). По-видимому, такие принципиальные различия связаны с разными микроскопическими механизмами фоторефракции, обусловленными разным электронным строением щелочно-земельных (Zn, Mg) и редкоземельных элементов и, соответственно, разным строением запрещенной зоны легированного кристалла ниобата лития. Объяснение этого экспериментального факта требует проведения дальнейших расширенных исследований.

Существенно большее круговое рассеяния лазерного луча в первый момент облучения в «послепороговом» кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ ($[\text{Zn}] = 2.65 \text{ мас\%}$) по сравнению с «допороговым» кристаллом $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ ($[\text{Zn}] = 1.45 \text{ мас\%}$) (рис. 1.14) обусловлено скачкообразным уменьшением коэффициента распределения цинка в области концентрационного порога ($\Delta C = 0.12 \text{ мас\%}$, $\Delta K_D = 0.1$) [31]. Последнее приводит к заметному понижению композиционной и оптической однородности кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ вследствие неоднородного вхождения примеси в растущий кристалл и, соответственно, к увеличению рассеяния лазерного луча на статических структурных дефектах, (рис. 1.14(2)). Резкое понижение коэффициента распределения K_D для «послепороговых» кристаллов происходит и в системе $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ ($\Delta C = 0.65 \text{ мас\%}$, $\Delta K_D = 0.13$), табл. 1.2.

Необходимо отметить, что ввиду достаточно резкого уменьшения коэффициента распределения K_D (табл. 2 и [11]) выше концентрационного порога ($[\text{Tb}] > 2.24 \text{ мас\%}$ и $[\text{Zn}] > 2.35 \text{ мас\%}$), из расплавов разного состава («допороговых» и «послепороговых») могут быть, в принципе, получены кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ с однородной концентрацией легирующей примеси, по крайней мере, в конусной части кристалла [31].

Коноскопические картины «допорогового» кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ № 2 (рис. 1.16 (1)) отвечают практически идеальным коноскопическим картинам одноосного оптически неактивного кристалла.

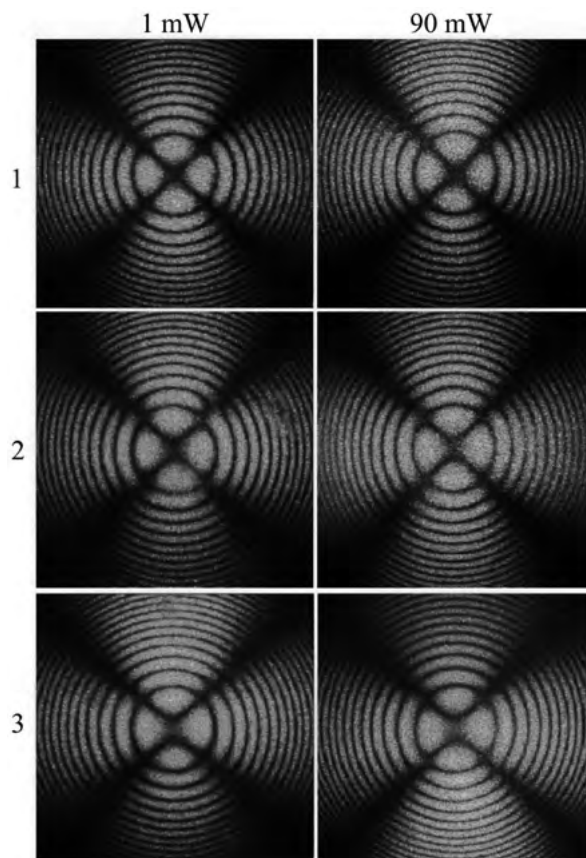


Рис. 1.15. Коноскопические картины кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$: $[\text{Tb}] = 0.48$ (1), 1.42 (2), 2.54 (3) мас%. $\lambda = 532 \text{ нм}$. $P = 1$ и 90 мВт . $T = 300\text{К}$

Именно такой вид картин свидетельствует о высокой оптической однородности образцов и хорошем оптическом качестве кристалла. Имеются лишь незначительные аномалии в области верхней левой ветви «мальтийского креста». При увеличении мощности лазерного излучения до 90 мВт дополнительных искажений коноскопической картины не обнаружено, что связано с отсутствием фоторефрактивного отклика для «допорогового» кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ № 2 ($[\text{Tb}] = 0.48 \text{ мас\%}$), (рис. 1.13(1) и рис. 1.15(1)). С повышением концентрации тербия коноскопические картины «допорогового» кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ № 3 (рис. 1.15(2)) несколько более дефектные. А именно: «мальтийский крест» незначительно вытянут в вертикальном направлении, соответствующем направлению деформации оптической индикатрисы кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ № 3. При этом разрывы в центре креста отсутствуют, а круговая форма изохром лишь незначительно искажается, и они приобретают форму эллипсов при соотношении малой и большой полуосей $0.98:1$. Такие аномалии коноскопической картины соответствуют весьма незначительному проявлению аномальной оптической двуосности в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ № 3.

При увеличении концентрации примеси выше концентрационного фазового перехода ($> \sim 2.2\text{--}2.3 \text{ мас}\%$) для «послепорогового» кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ № 5 на коноскопических картинах присутствуют более существенные дефекты. Заметные признаки аномальной оптической двуосности заключаются в расхождении фрагментов «мальтийского креста» в вертикальном направлении с просветлением в центре креста, (рис. 1.15(3)). При этом углы между ветвями «мальтийского креста» отличны от 90° . Изохромы приобретают форму эллипсов при соотношении малой и большой полуосей $0.9:1$. В области нижней левой ветви «мальтийского креста» наблюдается дополнительная система интерференционных полос на фоне основной коноскопической картины кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ № 5. На верхней и нижней правой ветвях «мальтийского креста» также имеются аномалии. Подобные искажения коноскопических картин, по-видимому, связаны с заметной структурной неоднородностью кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ № 5 из-за неравномерного вхождения легирующего компонента в процессе роста. Последнее обусловлено неравномерным вхождением примеси в кристалл $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ вследствие существенного уменьшения коэффициента распределения примеси K_D в «послепороговых» кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$, (табл. 1.2). Для кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ № 6 искажения коноскопической картины выражены еще сильнее (на рис. 1.16 не показано).

Таким образом, для создания лазеров с нелинейно-оптическим преобразованием излучения накачки можно рекомендовать «допороговые» кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ с концентрацией тербия $< \sim 2.2\text{--}2.3 \text{ мас}\%$. Во-первых, для этих кристаллов коэффициент распределения K_D близок к единице, что позволяет выращивать кристаллы с высокой композиционной однородностью, (табл. 1.2). Во-вторых, вследствие высокой композиционной однородности «допороговые» кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ обладают достаточно высокой оптической однородностью, а также высокой стойкостью к оптическому повреждению, (рис. 1.14(1,2) и рис. 1.15(1,2)).

1.5. МАКРО- И МИКРОДОМЕННАЯ СТРУКТУРА КРИСТАЛЛОВ $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$

Исследования макро- и микродоменной структуры кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ проводились с помощью системы анализа изображения «Thixomet», включающей оптический микроскоп Axio Observer.D1m фирмы «Carl Zeiss», состыкованный через цифровую видеокамеру с компьютером, оснащенным программой «ThixometPRO». Кристаллические пластины $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ различной ориентации предварительно шлифовались, полировались и подвергались избирательному травлению при комнатной температуре в течение 20 часов в смеси минеральных кислот $\text{HF}:\text{HNO}_3 = 1:3$. Для изучения периодических наноразмерных структур фрактального типа, связанных с регулярными доменными структурами (РДС), применяли атомно-силовые микроскопы CMM-2000 и Nano-R.

При исследовании макро-, микро- и наноструктуры as-grown кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ видно, что в нестационарных условиях роста за счет кратковременных периодических осцилляций температуры вблизи границы кристалл – расплав и изменения скорости роста в пограничном слое, в результате периодической модуляции концентрации легирующей примеси Tb создается соответствующий пространственный заряд и неравномерное внутреннее поле, ведущее к образованию в кристаллах с высокой концентрацией примеси (№ 4–6) доменов противоположной поляризации [39]. Типичные изображения регулярной доменной структуры (РДС) в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ (№ 4–6) Y-среза, полученные с использованием оптической микроскопии, показаны на рис. 1.16 а,б. Из рисунка 1.16 а,б видно, что шаг периодической доменной структуры уменьшается с ростом концентрации примеси и составляет для образца № 4 ~112 мкм, а для образца № 6 ~76 мкм. В то же время, для образцов кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ с меньшей концентрацией примеси (№ 1–3) вместо РДС наблюдаются отдельные неупорядоченные домены с нечеткими границами, (рис. 1.16 в, г). Такая разница в характере доменной структуры образцов № 1–3 и № 4–6 косвенно подтверждает наличие при концентрациях примеси 2.2–2.3 мас% концентрационного порога, в области которого обычно происходит заметное изменение как структуры расплава, так и механизмов кристаллизации.

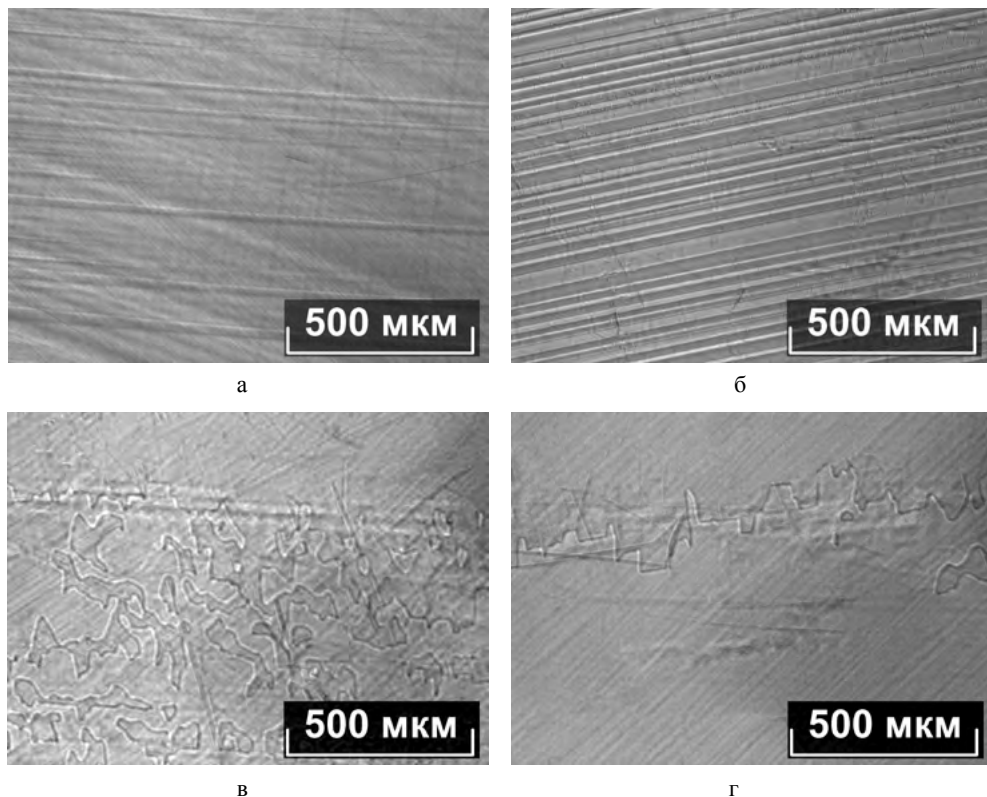


Рис. 1.16. Микроструктура кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ различного состава, Y-срез: образец № 4 (а); образец № 6 (б); образец № 3 (в); образец № 2 (г)

При исследовании образцов кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ полярного среза (z-среза) взаимно противоположное кристаллографическое направление доменов разного знака позволяет при травлении получить более четкую картину сегнетоэлектрической доменной структуры, чем для неполярного среза (y-срез), (рис. 1.17).

Для всех исследованных образцов: «допороговых» (№ 1–3), «порогового» (№ 4) и «послепороговых» (№ 5–6) кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ на пластинах, вырезанных перпендикулярно оси роста, расположение доменов разного знака, по-видимому, повторяет форму изотермы на границе раздела фаз и достаточно сложно. Расположение доменов (полос роста) определяется преобладанием то свободной, то вынужденной конвекции, возникающей в нестабильных ростовых условиях, соотношением тепловых потоков от расплава, стенок тигля и экрана, теплотой, выделяемой при кристаллизации, и теплоотводящего потока через кристалл. Границы этих доменов размыты и изрезаны, (рис. 1. 17).

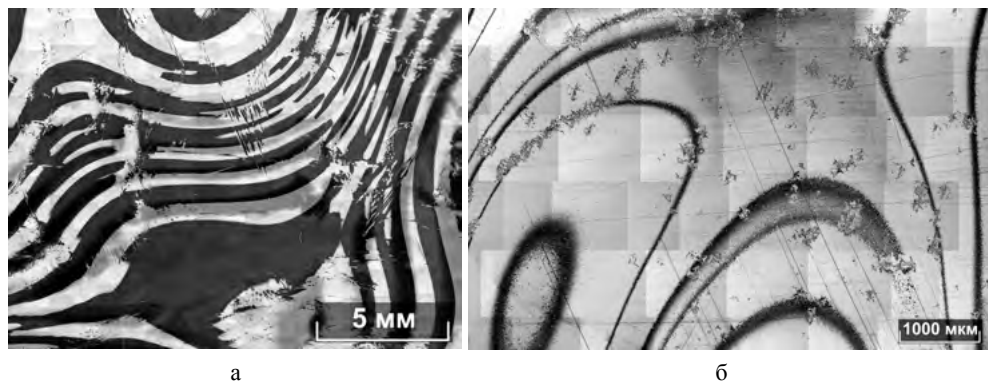


Рис. 1.17. Микроструктура кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ различного состава, Z-срез: образец № 5 (а); образец № 2 (б).

Методами атомно-силовой микроскопии в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ на отрицательных доменных стенках РДС образцов № 4–6 (рис. 1.17) после травления выявляются периодические наноразмерные структуры с шагом от ~ 7 до 70 нм. Причем периодическое разбиение происходит как в направлении параллельном (рис. 1.18а), так и в направлении перпендикулярном (рис. 1.18б) полярной оси кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ и, вероятно, не ограничивается областью масштабов ~ 7 до 70 нм, которую позволяют выявлять используемые нами аппаратура и методы атомно-силовой микроскопии, (рис. 1.18).

Очевидно, что образование таких периодических наноструктур так прямо не связано с ростовыми процессами, как это имеет место для РДС, формирующихся на основе вращательных полос роста. По-видимому, появление подобных структур обусловлено упорядочением полярных кластеров, образующихся на основе расположенных вдоль полярной оси комплексов собственных и примесных дефектов. Такие структуры, конечно, не являются доменными в общепринятом смысле. Но границы между их отдельными



Рис. 1.18. Периодические наноразмерные структуры фрактального типа на отрицательной доменной стенке РДС в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ № 5 ($[\text{Tb}] = 2.54 \text{ мас\%}$): (а) – перпендикулярно оси z , (б) – параллельно оси z

элементами, по-видимому, обладают зарядом, по крайней мере, в неравновесных условиях (например, в условиях химического травления или нагрева кристалла). В противном случае они не проявлялись бы столь отчетливо в процессе травления кристалла.

Как показывают модельные расчеты [37], кластеры в структуре ниобата лития могут формироваться вблизи собственных и примесных дефектов (типа Nb_{Li} и Tb_{Li}) и образовывать упорядоченные подрешетки дефектов с шагом в несколько периодов трансляции, т.е. $\sim 1\text{--}2 \text{ нм}$. Таким образом, в легированных лантаноидами кристаллах LiNbO_3 , выращенных в условиях далеких от термодинамического равновесия, наряду с регистрируемыми методами атомно-силовой микроскопии периодическими микро- и наноструктурами в области масштабов $\sim 7 \text{ нм} \text{--} 70 \text{ мкм}$, могут, по-видимому, формироваться еще и упорядоченные подрешетки кластерных дефектов с шагом $1\text{--}2 \text{ нм}$.

1.6. ОПТИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ КРИСТАЛЛОВ $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$

Спектры оптического поглощения (пропускания) исследовались с использованием спектрофотометра СФ-УВИ-256 производства «ЛОМО» (Санкт-Петербург, Россия). Для исследования использовались тщательно полированные кристаллические пластины $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ Z-ориентации толщиной $\sim 1 \text{ мм}$. На рисунке 1.19 показаны фрагмент спектра оптического поглощения $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$, полученный в работе [1], а также спектры поглощения и пропускания выращенных в ИХТРЭМС КНЦ РАН серии монокристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ разного состава. Элемент тербий является окрашивающей примесью и кристалл $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ имеет полосу поглощения в видимой области спектра вблизи $\sim 486 \text{ нм}$ [1].

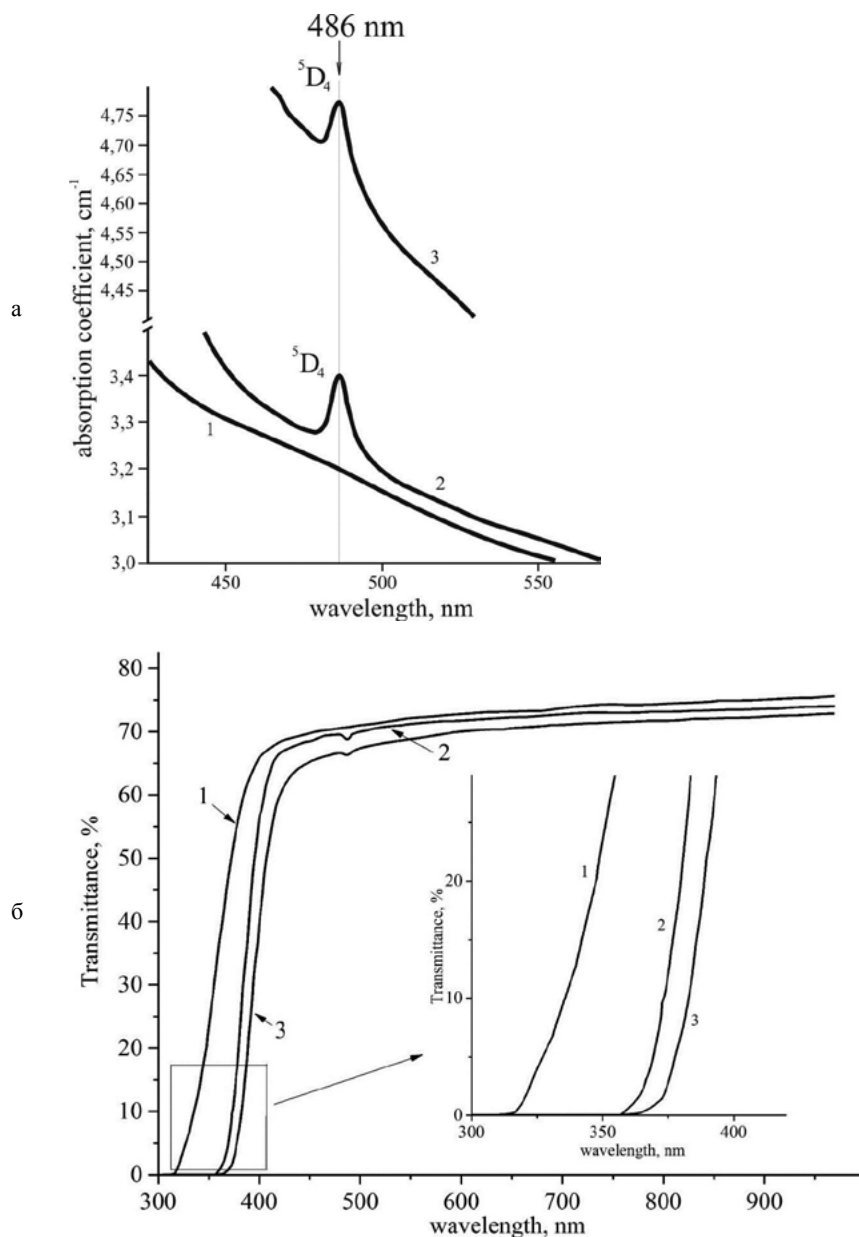


Рис. 1.19. Спектры (а) – поглощения (при 486 нм происходит переход с основного мультиплета 7F_6 к мультиплету 5D_4), (б) – пропускания монокристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$: $[\text{Tb}] = 0.1$ (1), 2.24 (2), 2.89 (3) мас%. На вставке – край поглощения кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$: 331 (1), 377 (2), 384 (3) нм. $T = 300\text{K}$

Повышение концентрации тербия в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ закономерно приводит к увеличению коэффициента поглощения и уменьшению коэффициента пропускания в полосе при ~ 486 нм, а также во всем видимом диапазоне длин волн (рис. 1.19). Коэффициент пропускания при длине волны 486 нм (длине

волны полосы поглощения), что соответствует низшей точке обратного пика, составляет для кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ № 1–6: 71, 70.5, 69.6, 68.7, 66.4, 66.1, соответственно. При выходе кривой пропускания на плато (550 нм, рис. 1.19б) коэффициент пропускания кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ № 1–6 составляет: 72, 71.7, 71.3, 71, 69, 68.8 %, соответственно. Обращает внимание, что уменьшение коэффициента пропускания с увеличением концентрации примеси происходит для «послепороговых» кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ № 5 и 6 гораздо более резко. Это также подтверждает наличие концентрационного порога вблизи концентрации примеси 2.2–2.3 мас% и косвенно свидетельствует о существенной перестройке дефектной структуры в «послепороговых» кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$. Кроме того, увеличение концентрации тербия приводит к заметному сдвигу края поглощения в область длинных волн, (рис. 1.19б, вставка). Положение фундаментального края поглощения составляет для кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ № 1–6: 331, 342, 364, 377, 380 и 384 нм, соответственно. То есть, при увеличении концентрации примеси фундаментальный край поглощения сдвигается в область длинных волн по зависимости близкой к линейной, которая не имеет каких-либо аномалий в области концентрационного порога ($[\text{Tb}] \approx 2.2\text{--}2.3 \text{ мас\%}$). Закономерности изменения оптического поглощения кристаллов при изменении концентрации примеси заметно отличается от поведения кристаллов ниобата лития, легированных щелочно-земельными примесями (Zn, Mg). Так, например, для кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ с увеличением концентрации примеси фундаментальный край поглощения сдвигается в область коротких волн вплоть до концентрации цинка, соответствующей основному концентрационному порогу ($[\text{Zn}] = 2.35 \text{ мас\%}$ в кристалле), (рис. 1.20). Для «послепорогового» кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ ($[\text{Zn}] = 2.65 \text{ мас\%}$) фундаментальный край поглощения сдвигается в область длинных волн, (рис. 1.20, вставка). Таким образом, для кристаллов ниобата лития, легированных щелочно-земельными примесями, концентрационная зависимость фундаментального края поглощения испытывает аномалию в области концентрационного порога.

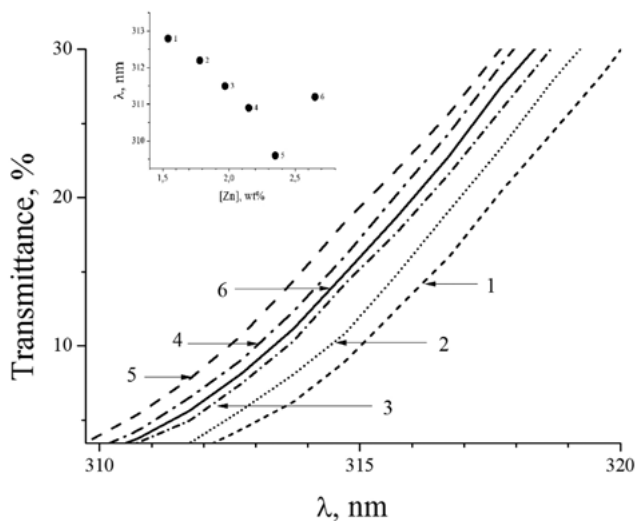


Рис. 1.20. Фрагменты спектра пропускания кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$: $[\text{Zn}] = 1.54$ (1), 1.8 (2), 1.97 (3), 2.15(4), 2.35 (5) 2.65 (6) мас%. На вставке продемонстрирована зависимость значения края фундаментального поглощения от концентрации Zn в кристалле. Для получения спектров пропускания использованы кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, исследовавшиеся в работах ([10,11,14])

1.7. ДОМЕННАЯ СТРУКТУРА КРИСТАЛЛОВ $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ И $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$

Важную информацию о механизмах роста сегнетоэлектрических кристаллов, о механизмах кристаллизации, о физико-химических характеристиках системы кристалл-расплав, могут дать исследования их доменной структуры. Доменная структура as-grown кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ исследовалась нами до проведения процедуры их поляризации с целью перевода в монодоменное состояние.

На рисунке 1.21 приведены фотографии доменной структуры кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ различного состава. При исследовании на более высоком масштабном уровне макро-, микро- и наноструктуры as-grown кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ видно, что за счет кратковременных периодических осцилляций температуры вблизи границы кристалл – расплав и изменения скорости роста в пограничном слое, в результате периодической модуляции концентрации легирующей примеси Er создается соответствующий пространственный заряд и неравномерное внутреннее поле, ведущее к образованию, по крайней мере, в кристаллах с высокой концентрацией примеси (№ 5–7) регулярных доменов противоположной поляризации, то есть регулярных доменных структур (РДС). Типичное изображение РДС в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ (№ 5–7) с высокой концентрацией примеси, полученное с использованием оптической микроскопии, показано на рис. 1.21а.

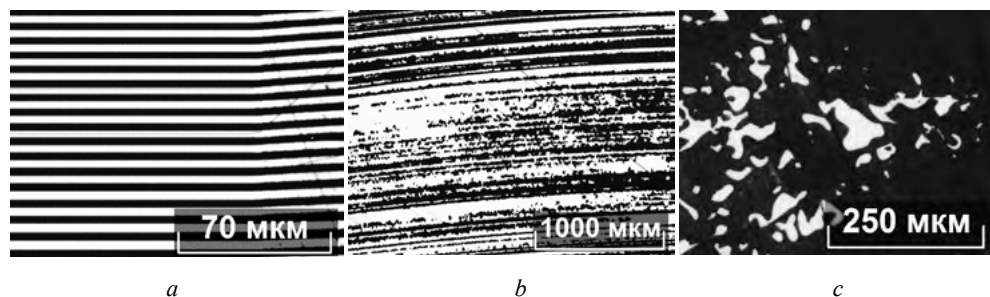


Рис. 1.21. Доменная структура кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ различного состава, у-срез: образец № 5 (а); образец № 4 (b); образец № 3 (с). Изображения получены с использованием системы анализа изображений «Thixomet»

Из рисунка 1.21а видно, что шаг периодической доменной структуры кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ № 5 составляет (~ 8 мкм). Шаг РДС с увеличением концентрации примеси незначительно возрастает и для кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ № 7 составляет ~ 10 мкм (на рис. 1.21 не показано). В то же время, для кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ с меньшей концентрацией примеси (№ 1–3) вместо РДС наблюдаются отдельные неупорядоченные домены с нечеткими границами, (рис. 1.21с). Для образца кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ № 4 наблюдается некоторое промежуточное состояние доменной структуры – частично регулярная доменная структура, (рис. 1.21б).

Такая разница в характере доменной структуры кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ до (кристаллы № 1–3), вблизи области концентрационного порога (кристалл № 4) и после КП (кристаллы № 5–7), а также концентрационное поведение объема

и параметров элементарной ячейки (рис. 1.17, табл. 6), изменение характера дефектной структуры и аномалии концентрационных зависимостей межзонных расстояний (табл. 1.7 и 1.8, рис. 1.8–1.10) подтверждают наличие при концентрациях примеси $\sim 2.4\text{--}2.5 \text{ мас\%}$ КП. Важно учитывать, что в области которого концентрационного порога обычно происходит заметное изменение как структуры расплава и механизмов кристаллизации, так и изменение состояния дефектной структуры кристалла.

При исследовании образцов кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ полярного среза (z-среза) взаимно противоположное кристаллографическое направление доменов разного знака позволяет при травлении получить очень четкую картину концентрической доменной структуры, закрепленной полосами роста, (рис. 1.22).

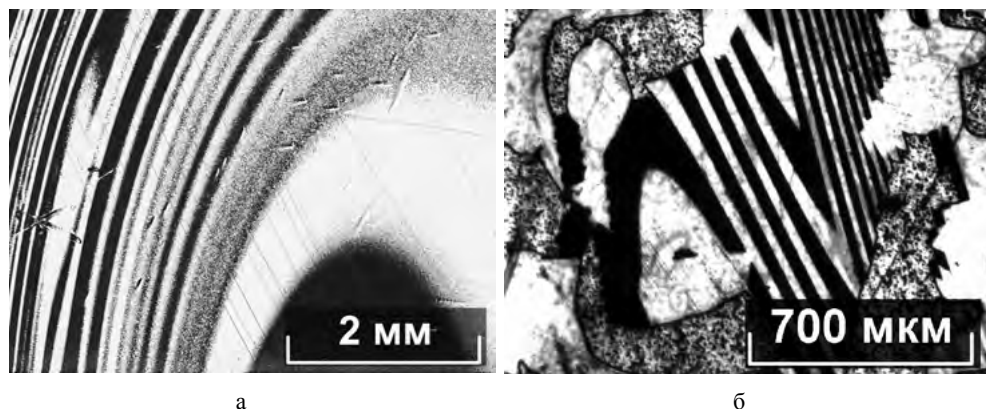


Рис. 1.22. Типичная доменная структура кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ различного состава, z-срезы: образец № 3 (а); образец № 6 (б). Изображения получены с использованием системы анализа изображений «Thixomet»

Для образцов как «допороговых» (№ 1–4), так и «порогового» (№ 5) и «послепороговых» (№ 6 и 7) кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ на пластинах, вырезанных перпендикулярно оси роста, расположение доменов разного знака, по-видимому, как и для кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$, повторяет форму изотермы на границе раздела фаз и достаточно сложно. Расположение доменов, связанных с полосами роста, определяется преобладанием то свободной, то вынужденной конвекции, возникающей в нестабильных ростовых условиях. Кроме того, по-видимому, оно определяется соотношением тепловых потоков от расплава, стенок тигля и платинового экрана, а также теплотой, выделяемой при кристаллизации и теплоотводящим потоком через кристалл. Границы этих доменов могут быть заметно изрезаны, (рис. 1.22б).

Методами атомно-силовой микроскопии в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ № 5–7 на отрицательных доменных стенках РДС (рис. 1.23а,б) после травления выявляются периодические наноразмерные структуры с шагом от ~ 7 до 70 нм.

По-видимому, появление подобных структур обусловлено упорядочением полярных кластеров, образующихся на основе комплексов собственных и примесных дефектов [38].

Периодическое разбиение кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$, как и в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$, по-видимому, не ограничивается областью масштабов $\sim 7\text{--}70$ нм, которую позволяют выявлять используемые нами аппаратура и методы атомно-силовой микроскопии, (рис. 1.23). Как и в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$, полярные кластеры в структуре кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ могут формироваться вблизи собственных и примесных дефектов (типа Nb_{Li} и Er_{Li}) и образовывать упорядоченные подрешетки дефектов с шагом в несколько периодов трансляции.

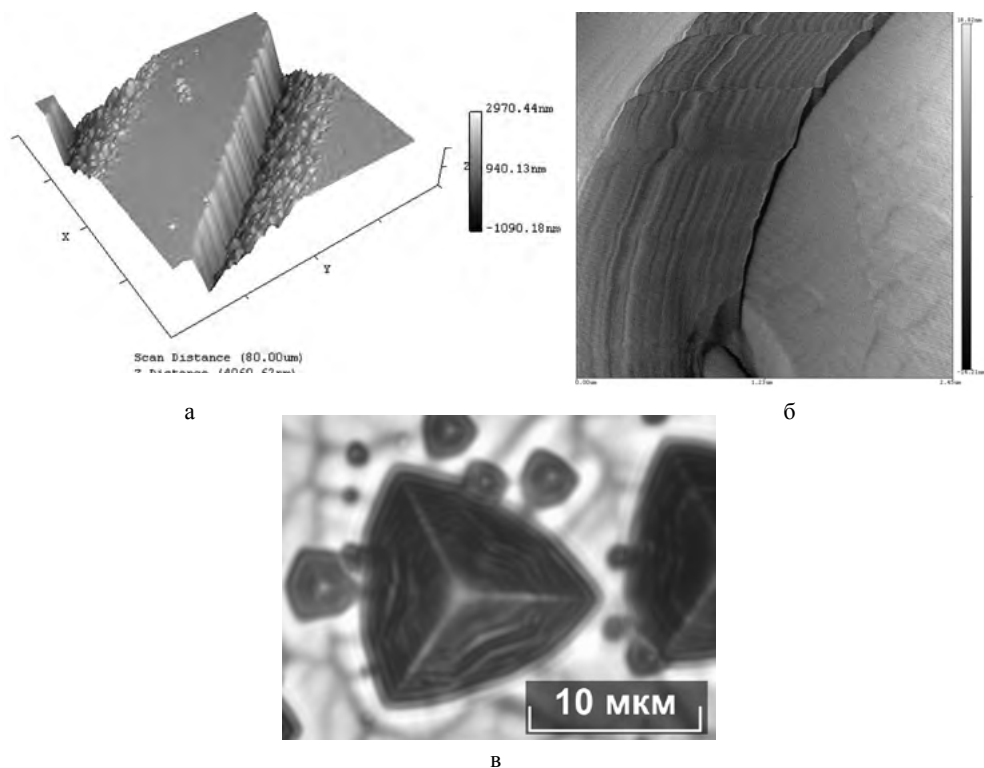


Рис. 1.23. Периодические наноразмерные структуры фрактального типа на отрицательной доменной стенке РДС (а), проявление периодической наноструктуры на доменной стенке непериодического макродомена (б) и наноструктура треугольного микродомена (в) в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ № 6 ($[\text{Er}] = 2.66$ мас%). Изображение (а) получено с использованием атомно-силового микроскопа СММ-2000, изображения (б) получено с использованием атомно-силового микроскопа Nano-R, изображение (в) получено с помощью оптического микроскопа

Таким образом, в легированных лантаноидами кристаллах LiNbO_3 могут, по-видимому, формироваться еще и упорядоченные подрешетки кластерных дефектов с шагом $\sim 1\text{--}2$ нм.

Таким образом, комплексные исследования процессов кристаллизации и концентрационных зависимостей оптических и структурных характеристик, выращенных по одинаковой методике в едином технологическом цикле серии из шести кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ ($[\text{Tb}] = 0.1\text{--}2.89$ мас%) и серии из семи кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ ($[\text{Er}] = 0.08\text{--}2.71$ мас%), позволили получить следующую важную информацию.

Впервые для кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ обнаружен явно выраженный концентрационный порог вблизи концентрации примеси $\sim 2.2\text{--}2.3 \text{ мас\%}$. Концентрационный порог отчетливо проявляется на концентрационных зависимостях физико-химических, структурных и оптических характеристик кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$.

В серии кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ обнаружен концентрационный порог вблизи концентрации эрбия $\sim 2.4\text{--}2.5 \text{ мас\%}$.

Проведены сравнительные исследования оптической однородности и оптической стойкости кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ различного химического состава. Установлено резкое уменьшение композиционной и оптической однородности, а также стойкости к оптическому повреждению в «послепороговых» кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ ($[\text{Tb}] > \sim 2.2\text{--}2.3 \text{ мас\%}$).

Методами оптической и атомно-силовой микроскопии в as-grown кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ изучены ростовые нерегулярные и регулярные доменные микроструктуры, а также периодические наноразмерные структуры. Сделано предположение, что в легированных тербием и эрбием кристаллах ниобата лития наряду с регистрируемыми методами атомно-силовой микроскопии периодическими микро- и наноструктурами в области масштабов $\sim 10 \text{ нм} - 100 \text{ мкм}$, могут, по-видимому, формироваться упорядоченные подрешетки кластерных дефектов с шагом $1\text{--}2 \text{ нм}$.

Обнаружение концентрационного порога позволило произвести выбор составов нелинейно-оптических кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ в качестве потенциального материала для генерации и преобразования лазерного излучения. Для создания лазеров с нелинейно-оптическим преобразованием излучения накачки могут быть рекомендованы «допороговые» кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ с ($[\text{Tb}] < \sim 2.2\text{--}2.3 \text{ мас\%}$). Для кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ с ($[\text{Tb}] < \sim 2.2\text{--}2.3 \text{ мас\%}$) коэффициент распределения K_D близок к единице, что позволяет выращивать кристаллы с высокой композиционной и оптической однородностью. Кроме того, «допороговые» кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ характеризуются высокой стойкостью к оптическому повреждению.

Следует отметить, что «послепороговые» ($[\text{Er}] > \sim 2.5\text{--}2.6 \text{ мас\%}$) кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ будут иметь высокую композиционную и оптическую однородность, поскольку для них коэффициент распределения K_D близок к единице. Такие кристаллы, с точки зрения оптической однородности, более подходят для создания оптических устройств с нелинейно-оптическим преобразованием излучения.

Глава 2

ВЫРАЩИВАНИЕ, ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ, МАКРО- И МИКРОСТРУКТУРА МОНОКРИСТАЛЛОВ ОДИНАРНОГО И ДВОЙНОГО ЛЕГИРОВАНИЯ $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ и $\text{LiNbO}_3\text{:Cu:Gd}$

2.1. ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ ОДИНАРНОГО И ДВОЙНОГО ЛЕГИРОВАНИЯ

$\text{LiNbO}_3\text{:Gd}(0.003 \text{ мас}\%), \text{LiNbO}_3\text{:Gd}(0.01 \text{ мас}\%),$
 $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}(0.05 \text{ мас}\%) \text{LiNbO}_3\text{:Gd}(0.26 \text{ мас}\%)$
и $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}(0.07 \text{ мас}\%):\text{Cu}(0.57 \text{ мас}\%),$
 $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}(0.076 \text{ мас}\%):\text{Cu}(0.041 \text{ мас}\%)$

Повышение стойкости кристаллов LiNbO_3 к оптическому повреждению возможно путем легирования нефоторефрактивными металлами Mg, Zn, Gd, Sc... и др. [1–15]. В этой связи, с одной стороны, актуально получение и исследование оптических материалов с максимально низким эффектом фоторефракции на основе легированных нефоторефрактивными примесями кристаллов [1–5]. С другой стороны, фоторефрактивные свойства ниобата лития дают возможность использовать его в устройствах оптической памяти [3, 16–20]. При этом фоторефрактивную чувствительность кристаллов ниобата лития обычно повышают легированием фоторефрактивными металлами с изменяемой валентностью (Fe, Mn, Cu и их комбинациями).

В случае использования двух легирующих добавок, когда одна из них является «фоторефрактивной», а другая «нефоторефрактивной», возможно создавать оптические материалы, в которых фоторефракция подавлена не полностью, а стойкость к оптическому повреждению повышена по отношению к нелегированному кристаллу LiNbO_3 [16, 17]. При двойном легировании кристаллов LiNbO_3 возможен сдвиг края фундаментального поглощения как в коротковолновую, так и длинноволновую область спектра в зависимости от типа и концентрации примеси и часто наблюдается улучшение нелинейно-оптических характеристик [3, 15]. Важно отметить, что в кристаллах двойного легирования должен быть выдержан определенный баланс между фоторефракцией и устойчивостью к оптическому повреждению, зависящий от типа и относительной концентрации «нефоторефрактивных» и «фоторефрактивных» элементов. Кроме того, введение в кристалл LiNbO_3 металлических примесных центров с электронными переходами в видимой области спектра (например, Fe, Cu, Cr...) позволяет реализовать резонансное воздействие на такие кристаллы излучени-

ем видимого диапазона. При этом открываются возможности для эффективного возбуждения инфракрасно-активных мод кристаллической решетки ниобата лития. Кристаллы двойного легирования «фоторефрактивной» и нефоторефрактивной» примесью» можно рассматривать как потенциальные оптические материалы для создания голографических устройств хранения информации [16, 17]. Таким образом, представляет значительный интерес установление возможности управления оптическими и электрическими свойствами кристалла LiNbO_3 лития путем различными ионами или группами ионов.

Двойное легирование одновременно «нефоторефрактивными» и «фоторефрактивными» катионами позволяет более тонко регулировать упорядочение структурных единиц катионной подрешетки и поляризуемость октаэдров MeO_6 (Nb, Li, катионы металлических примесей), определяющих величину спонтанной поляризации и нелинейно-оптические свойства кристалла LiNbO_3 . Кроме того, такое легирование позволяет регулировать тип и количество точечных и комплексных дефектов с локализованными электронами, определяющих величину эффекта фоторефракции. То есть путем такое двойное легирование дает возможность создавать оптические материалы с минимальным временем фоторефрактивного отклика и, в то же время, с повышенной (по отношению к кристаллу конгруэнтного состава) стойкостью к оптическому повреждению [3]. При этом, какой эффект будет преобладать при легировании: усиление фоторефрактивной чувствительности или подавление фоторефракции, зависит от типа и концентрации «нефоторефрактивных» и «фоторефрактивных» катионов.

Само по себе выращивание оптически и композиционно однородных кристаллов LiNbO_3 с двойным легированием является нетривиальной технологической задачей. Легирующие добавки, как правило, имеют различающиеся (в общем случае, сильно различающиеся) по величине коэффициенты распределения примеси. Следовательно, состав расплава вблизи фронта кристаллизации в процессе выращивания кристалла может одновременно обогащаться одним и обедняться другим легирующим компонентом. Таким образом, состав легированного кристалла в процессе выращивания может существенно изменяться от конуса к торцу кристалла, что обычно приводит к понижению его композиционной и оптической однородности. В этом случае характеристики кристалла могут заметно различаться в различных его частях. Для минимизации подобных эффектов необходимо применять естественные для процесса роста кристалла изменения параметров. Это скорость вращения и скорость перемещения кристалла, градиенты температуры в расплаве и ростовой зоне, а также различные сочетания этих параметров. В нашем случае эффективны такие технологические приемы, как применение специальной конструкции теплового узла, что создает малые градиенты температуры на фронте кристаллизации, использование малых скоростей кристаллизации, особую подготовку расплава перед выращиванием кристалла, длительный послеростовой отжиг и подходящие условия электротермической обработки кристалла.

Кроме того, в кристаллах ниобата лития двойного легирования на основе комплексных дефектов, состоящих из собственных и примесных дефектов,

формируются полярные кластеры [3–5], которые стабилизируют доменные границы. Последнее может затруднять процессы монодоменизации кристаллов ниобата лития и достижение состояния с высокой степенью униполярности.

Работы по выращиванию кристаллов ниобата лития с контролируемым составом нефоторефрактивных и фоторефрактивных примесей, внедряемых в катионную подрешетку, показали, что при определенном наборе и концентрации примесей наблюдается заметное снижение эффекта оптического искажения, обусловленного присутствием нефоторефрактивной примеси. Так, в работе [21] показано, что, например, при определенном соотношении концентраций магния и железа в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Mg,Fe}$ происходит практически полное подавление фоторефрактивного эффекта. В свою очередь, повышение порога мощности лазерного излучения определяет возможность использования кристалла LiNbO_3 в качестве активной среды для преобразования частоты оптического излучения.

Монокристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}:\text{Gd}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ выращивались в воздушной атмосфере методом Чохральского. Кристаллы выращивались из платиновых тиглей $\varnothing 75$ мм в условиях малого ($\sim 1\text{--}2$ град/см) осевого градиента в направлении полярной оси (z-срез) при скоростях вращения ($\sim 18\text{--}20$ об/мин) и перемещения (~ 0.75 мм/час). При этом скорость приращения кристалла составляла $\sim 1.04\text{--}1.08$ мм/час. Выращивание кристаллов производили на ростовой установке «Кристалл-2», снабженной системой автоматического контроля диаметра кристалла.

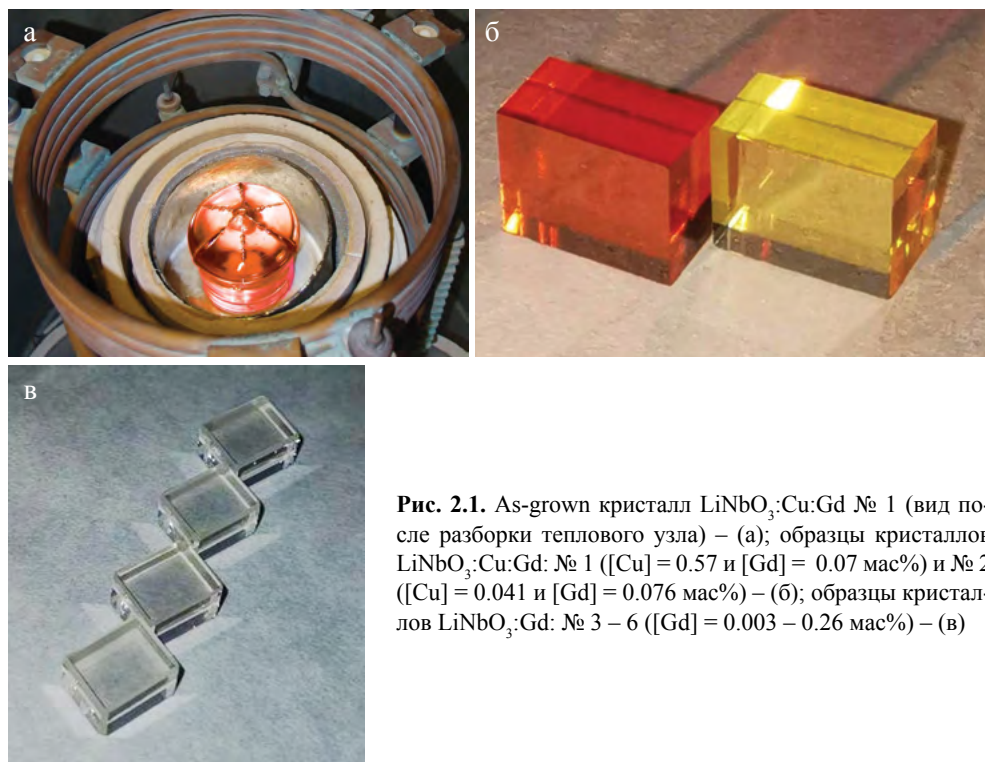


Рис. 2.1. As-grown кристалл $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}:\text{Gd}$ № 1 (вид после разборки теплового узла) – (а); образцы кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}:\text{Gd}$: № 1 ($[\text{Cu}] = 0.57$ и $[\text{Gd}] = 0.07$ мас%) и № 2 ($[\text{Cu}] = 0.041$ и $[\text{Gd}] = 0.076$ мас%) – (б); образцы кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$: № 3 – 6 ($[\text{Gd}] = 0.003\text{--}0.26$ мас%) – (в)

Была использована конструкция теплового узла с двойным «утеплением», позволяющая создавать в объеме платинового экрана изотермическую зону для послеростового отжига кристаллов и выращивать кристаллы $\text{LiNbO}_3\text{:Cu:Gd}$ и $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ в условиях малого температурного градиента на фронте кристаллизации. Конструкция теплового узла была во всем подобна той, что использована в работе [22]. На рисунке 2.1а показан вид as grown кристалл $\text{LiNbO}_3\text{:Cu:Gd}$ № 2 в тигле после разборки конструкции теплового узла, а на рис. 2.1б, в образцы кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Cu:Gd}$ № 1 и 2 с большой и малой концентрацией меди и образцы $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ № 3–6.

Для синтеза шихты использовался пентаоксид ниобия Nb_2O_5 марки А, выпущенный с использованием Технических условий № 1763-025-00545484-2000 на Соликамском магниевом заводе (Соликамск, Российская Федерация) и карбоната лития Li_2CO_3 высокой степени чистоты с концентрацией посторонних примесей на уровне $< 3 \cdot 10^{-4}$ мас%. Из этих исходных компонентов методом синтеза-грануляции [23] была получена гранулированная шихта конгруэнтного состава ($[\text{Li}_2\text{O}] = 48.6$ мол%) с высокой насыпной плотностью (~ 3.4 г/см³). Примесный состав шихты LiNbO_3 и выращенных кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Cu:Gd}$, определенный с помощью метода спектрального анализа, приведен в табл. 1. Примесный состав кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ №№ 3–6 весьма близок к примесному составу кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Cu:Gd}$ и в табл. 2.1 не приведен.

Табл. 2.1. Примесный состав исходной шихты ниобата лития и исследованных кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Cu:Gd}$

Примесь	Концентрация примеси в шихте, мас%	Содержание примеси в кристалле $\text{LiNbO}_3\text{:Cu:Gd}$ № 1, мас%	Содержание примеси в кристалле $\text{LiNbO}_3\text{:Cu:Gd}$ № 2, мас%
Mn, V, Mg, Sn	$< 2 \cdot 10^{-4}$	$< 1 \cdot 10^{-4}$	$< 2 \cdot 10^{-4}$
Pb, Ni, Cr	$< 3 \cdot 10^{-4}$	$< 3 \cdot 10^{-4}$	$< 4 \cdot 10^{-4}$
Co, Mo	$< 4 \cdot 10^{-4}$	$< 5 \cdot 10^{-4}$	$< 4 \cdot 10^{-4}$
Si, Fe	$< 4 \cdot 10^{-4}$	$< 4 \cdot 10^{-4}$	$< 5 \cdot 10^{-4}$
Ti	$< 3 \cdot 10^{-4}$	$< 3 \cdot 10^{-4}$	$< 2 \cdot 10^{-4}$
Al	$< 1 \cdot 10^{-3}$	$< 6 \cdot 10^{-4}$	$< 5 \cdot 10^{-4}$
Zr	$< 4 \cdot 10^{-4}$	$< 2 \cdot 10^{-3}$	$< 3 \cdot 10^{-3}$
Ca	$< 3 \cdot 10^{-4}$	$< 5 \cdot 10^{-4}$	$< 4 \cdot 10^{-4}$
Te, Sb	$< 6 \cdot 10^{-4}$	$< 4 \cdot 10^{-4}$	$< 5 \cdot 10^{-4}$
Bi	$< 3 \cdot 10^{-4}$	$< 2 \cdot 10^{-4}$	$< 2 \cdot 10^{-4}$

Процесс выращивания заканчивали при достижении веса кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:Cu:Gd}$ и $\text{LiNbO}_3\text{:Gd} \leq \sim 250\text{--}275$ г. При этом кристаллизовалось порядка ~ 25 % общей массы расплава. Параметры процесса роста кристаллов

подбирались исходя из необходимости получения плоского фронта кристаллизации, что должно обеспечивать достаточно высокое структурное совершенство кристалла и достигается экспериментальным подбором следующих параметров: скорости вытягивания, скорости вращения штока и температурного градиента на фронте кристаллизации. Ростовые параметры при выращивании кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Cu:Gd}$ и $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ с разной концентрацией примеси при условии получения плоского фронта кристаллизации изменялись незначительно. Приблизительный вес в процессе роста кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:Cu:Gd}$ и $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ определялся по показаниям датчика веса ростовой установки, точный вес кристалла определялся путем взвешивания выросшего кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:Cu:Gd}$ или $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ после отделения затравки от кристаллической були. Выращенные кристаллы имели плоский или слегка выпуклый в расплав фронт кристаллизации и близкие геометрические размеры: $\varnothing \approx 36\text{--}38$ мм, длину цилиндрической части $L_{\text{ц}} \approx 36\text{--}40$ мм. Примеси вводились в шихту в виде особо чистых оксидов CuO и Gd_2O_3 с концентрацией посторонних примесей на уровне $< 5 \cdot 10^{-4}$ мас% с последующим тщательным перемешиванием. Расплав перед началом роста кристалла выдерживался 8-11 часов в условиях перегрева на $180\text{--}200^\circ\text{C}$ относительно температуры плавления ($T_{\text{пл}} = 1263^\circ\text{C}$) ниобата лития для гомогенизации примеси в расплаве. После выращивания кристаллы $\text{LiNbO}_3\text{:Cu:Gd}$ и $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ отжигали при 1200°C в ростовой установке в течение 10 часов и далее охлаждали со скоростью ~ 50 град/час. Длительный послеростовой отжиг в изотермической зоне, такой же, как в работе [22], под платиновым экраном требуется для гомогенизации состава легированного кристалла и снятия термических и механических напряжений.

Монодоменизация кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Cu:Gd}$ и $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ проводилась посредством высокотемпературного электродиффузионного отжига, а именно: приложением постоянного электрического напряжения к полярным срезам кристалла в процессе его охлаждения со скоростью 20 град/час в температурном интервале $\sim 1230\text{--}870^\circ\text{C}$.

2.2. ФОТОИНДУЦИРОВАННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА В КРИСТАЛЛАХ $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ И $\text{LiNbO}_3\text{:Cu:Gd}$

Для экспериментов по ФИРС и лазерной коноскопии был использован лазер Nd:YAG (MLL-100, Changchun New Industries Optoelectronics, China) ($\lambda = 532$ нм, $I \sim 6,29$ Вт/см²). Подробное описание методик исследования ФИРС и лазерной коноскопии в широко расходящихся пучках лазерного излучения, а также блок-схемы экспериментальных установок, представлены в разделе 1.4 главы 1. Рассеянное кристаллом излучение падало на полупрозрачный экран, размещенный за кристаллом, и регистрировалось цифровой видеокамерой, (рис.1.11). Угол рассеяния q рассчитывался по формуле: $\theta = \arctg(a/b)$, где a – размер индикатрисы ФИРС в положительном направлении полярной оси, b – расстояние от кристалла до экрана. За крайнюю точку на картине ФИРС, по

которой определяется угол рассеяния, принимали точку, в которой интенсивность рассеянного излучения падает на порядок. В экспериментах по ФИРС лазерный луч направлен вдоль оси y , а вектор напряженности E электрического поля лазерного излучения параллелен полярной оси z кристалла. Для проведения исследований композиционной однородности кристалла методом лазерной коноскопии образец устанавливался на подвижном двухкоординатном оптическом столике, что позволяло получить множество коноскопических картин, соответствующих различным участкам поперечного сечения образца. Коноскопическая картина регистрировалась на полупрозрачном экране цифровой фотокамерой, (рис. 1.12).

Картинки ФИРС кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Cu:Gd}$ и $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ разного состава представлены на рис. 2.2 и 2.3. При исследовании ФИРС в кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ показано, что заметное подавление фоторефрактивного эффекта наблюдается уже при концентрации гадолиния $[\text{Gd}] = 0.05 \text{ мас\%}$. Так, для кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ № 5 ($[\text{Gd}] = 0.05 \text{ мас\%}$) и № 6 ($[\text{Gd}] = 0.26 \text{ мас\%}$) деструкции лазерного луча не наблюдается, (рис. 2.2 в, г). В то же время, для кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ № 3 ($[\text{Gd}] = 0.002 \text{ мас\%}$) и № 4 ($[\text{Gd}] = 0.01 \text{ мас\%}$) с меньшей концентрацией гадолиния наблюдается отчетливая деструкция лазерного луча, (рис. 2.2 а, б).

При этом динамика изменения картины ФИРС во времени для исследованных кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ № 3 и 4 и кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ № 5 и 6, полученных при мощности возбуждающего лазерного излучения ($\lambda = 532 \text{ нм}$) $\sim 6.0 \text{ Вт/см}^2$, существенно различается, (рис. 2.2). Так, для кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ № 5 (0.05 мас%) и $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ № 6 (0.26 мас%) вид картины рассеяния практически не изменяется во времени, (рис. 2.2 в, г). При этом для этих кристаллов даже при мощности излучения 6.0 Вт/см^2 фоторефрактивный отклик отсутствует, индикатриса ФИРС не раскрывается, а наблюдается только круговое рассеяние на статических структурных дефектах, (рис. 2.2 в, г). Угол рассеяния составляет не более 3 градусов. Картина рассеяния сохраняет форму, близкую к кругу, на протяжении всего эксперимента. Такое временное поведение картин ФИРС и отсутствие деструкции лазерного луча свидетельствует о заметном подавлении эффекта фоторефракции в кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ № 5 (0.05 мас%) и $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ № 6 (0.26 мас%). Можно уверенно констатировать, что заметное подавление фоторефракции в кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ одинарного легирования наблюдается уже при концентрации примеси $[\text{Gd}] = 0.05 \text{ мас\%}$.

В то же время, для кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ № 1 (0.003 мас%) и № 2 (0.01 мас%) наблюдалась трехслойная спекл-структура картины ФИРС, существенно изменяющаяся с течением времени, (рис. 2.2 а, б). При этом индикатриса ФИРС из округлой формы (в первую секунду возбуждения ФИРС) со временем трансформируется сначала в овальную («кометообразную») форму, а затем приобретает вид асимметричной «восьмерки», ориентированной вдоль полярной оси кристалла. Со временем в положительном направлении полярной оси развивается больший «лепесток» восьмерки, а в отрицательном – меньший, (рис. 2.2 а, б). Все это свидетельствует о весьма высоком значении эффекта фоторефракции

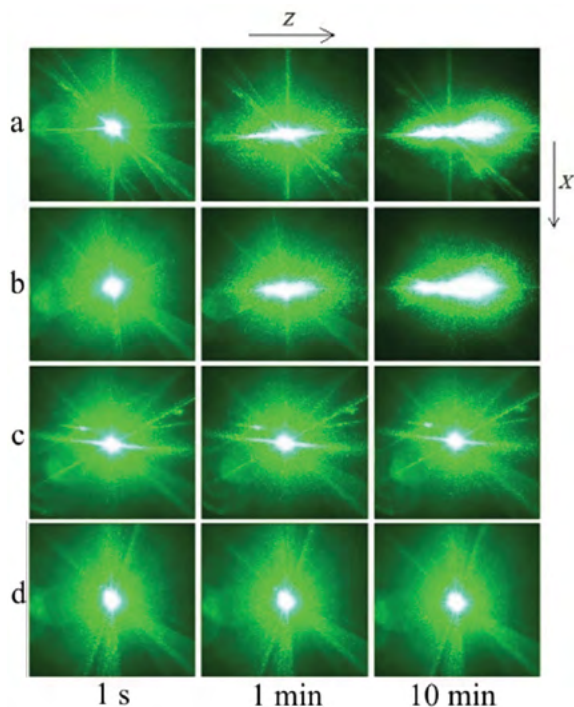


Рис. 2.2. Картины ФИРС кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ с различной концентрацией гадолиния: (a) 0.003; (b) 0.01; (c) 0.05; (d) 0.26 мас%. $\lambda = 532 \text{ нм}$. $I = 6.0 \text{ Вт/см}^2$

в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ № 3 (0.003 мас%) и $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ № 4 (0.01 мас%) и может свидетельствовать о наличии концентрационного порога уже при малых концентрациях примеси. Можно уверенно констатировать, что заметное подавление фоторефракции в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ одинарного легирования наблюдается уже при концентрации примеси $[\text{Gd}] = 0.05 \text{ мас\%}$. Таким образом, гадолиний является нефоторефрактивной примесью, подавляющей эффект фоторефракции в кристалле ниобата лития, а область его пороговых концентраций находится в диапазоне $\sim 0.01 < [\text{Gd}] < 0.05 \text{ мас\%}$.

В то же время, в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}:\text{Gd}$ № 1 и 2, несмотря на наличие нефоторефрактивной примеси Gd в концентрации 0.07 и 0.076 мас%,

подавление фоторефрактивного эффекта не происходит, как это происходило в ранее изученном авторами кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}:\text{Fe}$ [21].

Выявление возможностей подавления фоторефрактивного эффекта в кристаллах с двойным легированием фоторефрактивной и нефоторефрактивной примесями является чрезвычайно важной проблемой оптического материаловедения. В нашем случае, для исследованных кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Gd},\text{Cu}$ подавление фоторефрактивного эффекта не происходит по причине того, что, по-видимому, в данном случае не достигнута концентрация Gd, которая позволила бы подавить фоторефракцию, связанную с присутствием в кристаллах ниобата лития катионов меди. С другой стороны, вполне возможно, что достижение этой концентрации может быть затруднено физико-химическими характеристиками четырехкомпонентной системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{CuO}-\text{Gd}_2\text{O}_3$. То есть, вполне вероятно, что получить сколь-нибудь композиционно и оптически однородный кристалл $\text{LiNbO}_3:\text{Gd},\text{Cu}$ с концентрацией гадолиния, позволяющей подавить фоторефракцию меди, затруднительно, исходя из термодинамических соображений. Так, в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}:\text{Gd}$ ($[\text{Cu}] = 0.041$ и $[\text{Gd}] = 0.076 \text{ мас\%}$) № 2 наблюдается раскрытие индикатрисы ФИРС, сопровождающееся деструкцией лазерного луча, (рис. 2.3). Причем индикатриса ФИРС раскрывается в первую минуту облучения, угол раскрытия индикатрисы составляет 21° .

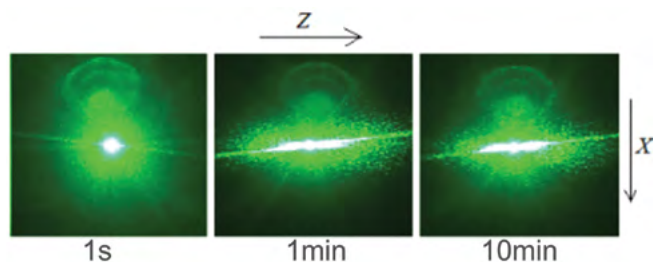
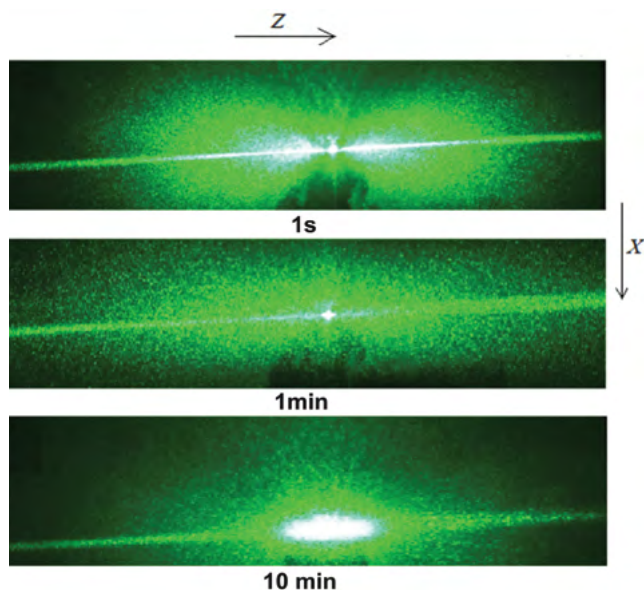


Рис. 2.3. Картины ФИРС кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}:\text{Gd}$ № 2 ($[\text{Cu}] = 0.041$ и $[\text{Gd}] = 0.076$ мас%). $\lambda_0 = 532$ нм. $P = 6.0$ Вт/см²

Для кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}:\text{Gd}$ № 1 ($[\text{Cu}] = 0.57$ и $[\text{Gd}] = 0.07$ мас%) с большей более чем на порядок концентрацией меди и близкой к кристаллу $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}:\text{Gd}$ № 2 концентрацией гадолиния также наблюдается деструкция лазерного луча, (рис. 2.4). При этом сам характер фоторефрактивного отклика заметно изменяется. Раскрытие индикатрисы ФИРС происходит практически мгновенно за доли секунды после начала лазерного облучения, (рис. 2. 4). Угол раскрытия индикатрисы составляет 29° .

Ранее возможность получения оптических материалов с минимальным временем фоторефрактивного отклика при двойном легировании кристаллов LiNbO_3 , когда одна из добавок является «фоторефрактивной», а другая «нефоторефрактивной», обсуждалась в работе [3]. Приведенные в данной



главе исследования однозначно подтверждают это предположение. Таким образом, при увеличении концентрации меди в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}:\text{Gd}$ фоторефрактивный отклик существенно возрастает. Этот факт однозначно подтверждает исследования спектров КРС кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}:\text{Gd}$.

Рис. 2.4. Картины ФИРС кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}:\text{Gd}$ № 1 ($[\text{Cu}] = 0.57$ и $[\text{Gd}] = 0.07$ мас%). $\lambda_0 = 532$ нм. $P \approx 6.0$ Вт/см²

2.3. СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА КРИСТАЛЛОВ $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}:\text{Gd}$

Важным инструментом контроля состояния дефектной структуры решетки и особенностей дипольного упорядочения структурных единиц катионной подрешетки, определяющих нелинейно-оптические свойства кристалла,

служат спектры комбинационного рассеяния (КРС) света первого и второго порядков [5,18]. Спектры КРС кристаллов ниобата лития с двойным легированием изучались в ряде работ [19–31]. В статье [19] представлен спектр КРС монокристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Pr}^{3+}:\text{Mg}^{2+}$ в диапазоне частот 100–1000 см^{-1} . Наблюдалось перераспределение интенсивности линий КРС при изменении концентраций легирующих элементов, проведено отнесение зарегистрированных линий. Статьи [20–21] посвящены анализу влияния изменения концентрации магния на спектр КРС конгруэнтных кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Ru}:\text{Mg}$, $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.05):\text{Fe}(0.009 \text{ мол}\%)$. Увеличение концентрации магния приводило к росту интенсивности колебаний Е-типа симметрии без заметного частотного сдвига. Было показано, что добавление нефоторефрактивных катионов Mg^{2+} в легированный Fe кристалл ниобата лития подавляет фоторефрактивный эффект. При этом в спектре КРС при высоких уровнях легирования возникают линии, соответствующие фундаментальным колебаниям решетки A_2 -типа симметрии, запрещенным правилами отбора в спектре КРС для пространственной группы симметрии ниобата лития [21,23,24]. В статье [25] представлены фрагменты спектров КРС кристалла $\text{LiNbO}_3[\text{Y}(0.24 \text{ мас}\%), \text{Mg}(0.63 \text{ мас}\%)]$ в области колебаний кислородных октаэдров (500–700 см^{-1}). Анализ влияния концентрации двойного легирования магнием и неодимом на спектр КРС представлен в [26]. Исследование спектров КРС конгруэнтных кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Nd}:\text{Mg}$ представлено также в [27]. Изменение концентраций магния и неодима приводит к частотному сдвигу и уширению некоторых линий КРС. Добавление магния к кристаллу $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ приводит к существенному росту интенсивности линий КР, в частности, $4A_1(z)\text{LO}$ с частотой 872 см^{-1} , что приводит к усилению излучения с длиной волны 1.54 мкм из кристалла ниобата лития с двойным легированием магнием и эрбием [28]. Спектр КРС кристалла тройного легирования $\text{LiNbO}_3:\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}:\text{Mg}^{2+}$ представлен в [29]. Зарегистрировано несколько линий КРС в диапазоне 100–800 см^{-1} и проведено их отнесение по типам симметрии.

При проведении исследований для возбуждения и регистрации спектров КРС применялась следующая экспериментальная установка. Источником возбуждающего излучения служил полупроводниковый лазер с длиной волны $\lambda = 785 \text{ нм}$ и средней мощностью 200 мВт. Использование возбуждающего инфракрасного излучения обеспечивало отсутствие образования оптических искажений в кристалле вследствие эффекта фоторефракции. Возбуждающее лазерное излучение вводилось в первый канал двухканального световода и фокусировалось после выхода из световода с помощью двух линз на поверхность исследуемого образца вдоль или перпендикулярно полярной оси Z. Фокальная перетяжка находилась в центре исследуемого кристалла. Рассеянный свет собирался теми же линзами в обратном направлении и вводился во второй канал световода. После селективного светофильтра, отсекающего возбуждающее излучение, сигнал КРС попадал на щель миниспектрометра BWS465-785H с многоэлементным приемником, позволяющим регистрировать спектр КР в диапазоне 50–2850 см^{-1} со спектральным разрешением $\sim 3.5 \text{ см}^{-1}$. В соответствии с тем, что мы использовали 180-градусную геометрию рассеяния, волновой

вектор полярных возбуждений, проявляющихся в спектрах комбинационного рассеяния первого порядка, был сравним с волновым вектором возбуждающего излучения: $k_p \approx 2k_{\text{las}} \approx 10^5 \text{ см}^{-1}$, т.е. существенно превышал значения волновых векторов поляритонов, возникающих при малых углах рассеяния.

Для регистрации ФИРС и коноскопических картин в широко расходящихся пучках лазерного излучения и спектров КРС из кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Cu:Gd}$ и $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ вырезались образцы для исследований в виде прямоугольных параллелепипедов размерами $5 \times 7 \times 9 \text{ мм}^3$ с наибольшим размером вдоль оси X, ребра которых по направлению совпадали с основными кристаллофизическими осями (x, y, z). Грани параллелепипедов тщательно полировались. Вид образцов кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Cu:Gd}$ № 1 и 2 и $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ № 3–6 представлены на рис. 2.1 б, в.

Катионы меди в кристалле ниобата лития являются “фоторефрактивными”, поскольку под действием света способны изменять свой заряд ($\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$) [32,33]. Таким образом, кристаллы $\text{LiNbO}_3\text{:Cu:Gd}$, несмотря на наличие нефоторефрактивной примеси Gd, подавляющей фоторефракцию, проявляют фоторефрактивные свойства не только вследствие наличия в кристалле собственных заряженных дефектов с локализованными на них электронами, как это имеет место для кристаллов ниобата лития стехиометрического и конгруэнтного составов [34, 35], но и вследствие перезарядки катионов меди под действием света. Исследование спектров КРС кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Cu:Gd}$ однозначно это подтверждают.

На рисунке 2.5 показаны зарегистрированные спектры КРС в образцах кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Cu:Gd}$ №1 и №2. В этих измерениях использовались две геометрии рассеяния: $Z(\overline{XX}; \overline{YY}; \overline{XY})\overline{Z}$ и $X(\overline{ZZ}; \overline{ZY})\overline{X}$.

Как видно из рис. 2.5, в спектрах обоих образцов присутствуют интенсивные линии $1A_1(\overline{Z}; \overline{LO})$, $2A_1(\overline{Z}; \overline{LO})$, $3A_1(\overline{Z}; \overline{LO})$ и $4A_1(\overline{Z}; \overline{LO})$, соответствующие продольным полярным модам с поляризацией вдоль оси Z. Кроме того, в соответствии с видом тензора КР [36, 37], при этой же геометрии возможно проявление дважды вырожденных поперечных $E(X, Y)$ -колебаний.

В таблице 2.2 приведены значения всех измеренных в данной работе и известных из литературы частот основных полярных мод кристалла ниобата лития. Как видно из этой таблицы, наблюдаются существенные различия частот для поперечных и продольных мод, что характерно для полярных колебаний в нецентросимметричных кристаллах.

Как можно видеть из табл. 2.2 и 2.3, наблюдается удовлетворительное согласие между зарегистрированными спектрами КРС и литературными данными, за исключением двух линий. Для геометрии рассеяния $Z(\overline{XX}; \overline{YY}; \overline{XY})\overline{Z}$ (рис. 2.5а) увеличение концентрации меди приводит к существенному увеличению общей интенсивности спектра КРС, смещению по частоте и изменению относительной интенсивности некоторых линий, а также к возникновению новых линий (175 и 603 см^{-1}). Можно видеть значительное перераспределение интенсивности КРС компонент дублета в области $220\text{--}270 \text{ см}^{-1}$. Для геометрии $X(\overline{ZZ}; \overline{ZY})\overline{X}$ (рис.2.5б) наблюдается увеличение интенсивности фона в спектре при увеличении концентрации меди в исследуемом образце.

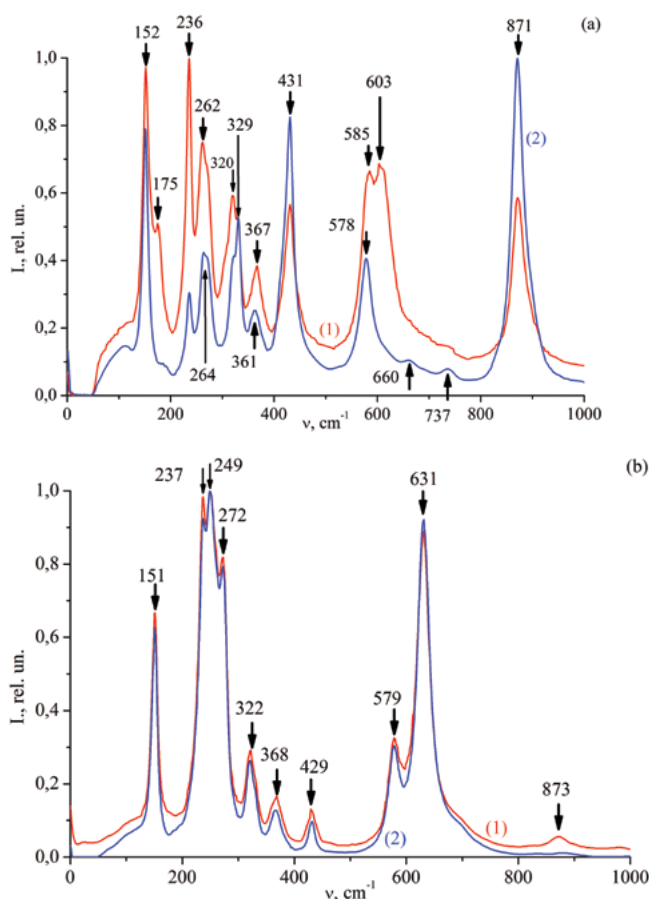


Рис. 2.5. Спектры комбинационного рассеяния в области фундаментальных мод для 180-градусного рассеяния (обратного рассеяния) образца № 1 (кривая 1) и № 2 (кривая 2) $\text{LiNbO}_3\text{:Cu:Gd}$ с оптической осью Z , ориентированной вдоль (а) направления распространения возбуждающего излучения (геометрия $Z(XX;YY;XY)\bar{Z}$) и перпендикулярно (б) этому направлению (геометрия $X(ZZ;ZY)\bar{X}$).

Табл. 2.2. Частоты и отнесение поперечных (ТО) и продольных (ЛО) полярных мод образца №1 кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:Cu:Gd}$ с учетом данных, полученных в настоящей работе и в [24,38–47]

Вдоль оси Z					Поперек оси Z		
ν , см^{-1}	[24, 38-40]	[41]	[42]	[43-46]	ν , см^{-1}	[31]	[43]
152		1E(x,y)TO	1E(x,y)TO		151	1E(x,y)TO	1E(x,y)TO
175				2E(x,y)TO	237	2E(x,y) TO(LO)	2E(x,y)TO
236		2E(x,y) TO(LO)	2E(x,y)TO		249	1A ₁ (z)TO	
262		3E(x,y)TO (1A ₁ (z)LO)	3E(x,y)TO		272		2A ₁ (z)TO

Окончание таблицы 2.3

Вдоль оси Z					Поперек оси Z		
ν , см ⁻¹	[24, 38-40]	[41]	[42]	[43-46]	ν , см ⁻¹	[31]	[43]
320		4E(x,y)TO (2A ₁ (z)LO)	4E(x,y)TO		322	4E(x,y)TO	4E(x,y)TO
367		5E(x,y) TO(LO)	6E(x,y)TO		368	5E(x,y)LO (6E(x,y)TO)	6E(x,y)TO
431		7E(x,y)TO (3A ₁ (z)LO)	7E(x,y)TO		429	6E(x,y)LO (7E(x,y)TO)	7E(x,y)TO
585		8E(x,y)TO	8E(x,y)TO		579	8E(x,y)TO	8E(x,y)TO
603	A ₁ (z)TO+ E(x,y)TO				631	4A ₁ (z)TO	4A ₁ (z)TO
871		4A ₁ (z)LO			873	4A ₁ (z)LO (9E(x,y)LO)	

Табл. 2.3. Частоты и отнесение поперечных (ТО) и продольных (ЛО) полярных мод образца №2 кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}:\text{Gd}$ с учетом данных, полученных в настоящей работе и в [41,42,47,48]

Вдоль оси Z					Поперек оси Z		
ν , см ⁻¹	[41]	[42]	[47]	[48]	ν , см ⁻¹	[41]	[42]
152	1E(x,y)TO	1E(x,y)TO			151	1E(x,y)TO	1E(x,y)TO
236	2E(x,y)LO	2E(x,y)TO			237	2E(x,y) TO(LO)	2E(x,y)TO
					249	1A ₁ (z)TO	1A ₁ (z)TO
262	3E(x,y)TO (1A ₁ (z)LO)	3E(x,y)TO			272	2A ₁ (z)TO	2A ₁ (z)TO
329	4E(x,y)TO (2A ₁ (z)LO)	4E(x,y)TO			322	4E(x,y)TO	4E(x,y)TO
367	5E(x,y)TO(- LO)	6E(x,y)TO			368	5E(x,y) TO(LO) (6E(x,y)TO)	6E(x,y)TO
431	7E(x,y)TO (3A ₁ (z)LO)	7E(x,y)TO			429	6E(x,y)LO (7E(x,y)TO)	7E(x,y)TO
578	8E(x,y)TO	8E(x,y)TO			579	8E(x,y)TO	8E(x,y)TO
660	8E(x,y)LO			9E(x,y) TO	631	4A ₁ (z)TO	4A ₁ (z)TO
737			9E(x,y)TO				
871	4A ₁ (z)LO	4A ₁ (z)LO					

Используемые в данной главе для регистрации спектров КРС геометрии рассеяния позволяют одновременно регистрировать $A_1(z)$ - и $E(x,y)$ -моды. При этом ни одна из всех возможных геометрий рассеяния не позволяет зарегистрировать все 9 мод $E(x,y)$ -симметрии. В связи с этим в литературе имеются противоречивые сведения относительно отнесения зарегистрированных линий КРС. В одной из первых работ по КРС в монокристалле ниобата лития линия 175 см^{-1} отнесена к смешанной моде [48]. При этом в работах [43,44] данная линия относится к фундаментальной $2E(x,y)TO$ -моде стехиометрического ниобата лития. В статье [45] эта линия также отнесена к фундаментальной $2E(x,y)TO$ -моде на основе теоретических расчетов и экспериментальных результатов [46] для стехиометрических монокристаллов ${}^7\text{LiNbO}_3$ и ${}^6\text{LiNbO}_3$.

Как известно [24,38–40], линия с частотой 603 см^{-1} является составным тоном $A_1(TO)+E(TO)$, проявляющимся в спектрах КР как чистых монокристаллов ниобата лития, так и легированных. Следует отметить, что теоретические расчеты [48–50] относят линию 603 см^{-1} к фундаментальной моде $A_1(TO)$. При этом в большинстве случаев она является сильно демпфированной и ее интенсивность не превышает интенсивности фундаментальной моды $8E(TO)$. В наблюдаемых нами спектрах КРС существенное (более чем в 10 раз) увеличение концентрации катионов меди приводит к возникновению этой линии. В нашем случае ее интенсивность слегка превышает интенсивность фундаментальной моды $8E(TO)$ с частотой 585 см^{-1} . Также данная линия присутствует в спектре КРС кристаллов смешанного состава $\text{LiNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ [51] и $\text{LiTaO}_3:\text{Nd}$ [52]. Отдельно можно отметить отнесение линий 660 и 737 см^{-1} к КРС второго порядка [53].

Таким образом, при увеличении концентрации меди в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}:\text{Gd}$ более чем на порядок интенсивность линии 603 см^{-1} становится заметно выше интенсивности фундаментальной моды $8E(x,y)TO$ с частотой 585 см^{-1} . Поскольку фоторефрактивный отклик в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}:\text{Gd}$ возрастает с увеличением концентрации меди (рис. 2.3 и 2.4), такая модификация спектров КРС может объясняться только проявлением фоторефрактивного эффекта вследствие перезарядки катионов меди под действием света.

Спектры КРС кристаллов LiNbO_3 , легированных широким набором примесей, включая и примесь Gd , были исследованы ранее в работах [54–60]. Результаты этих работ хорошо согласуются с данными для кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$, полученными в настоящей работе. Так, по спектрам КРС было установлено, что примесные катионы с ионными радиусами, близкими к радиусам основных катионов (Li^+ и Nb^{5+}) и заряды промежуточные между зарядами основных катионов ($1 < Z < 5$) в области сравнительно малых концентраций, оказывают упорядочивающее воздействие на катионную подрешетку конгруэнтного кристалла ниобата лития [54–60]. При этом обнаружено, что максимум в спектре КРС кристалла ниобата лития в области $100\text{--}120\text{ см}^{-1}$, соответствующий двухчастичным состояниям акустических фононов с суммарным волновым вектором, равным нулю, чувствителен к тонким особенностям структурного упорядочения катионной подрешетки. Установлено, что в спектре кристал-

ла стехиометрического состава высокой степени структурного совершенства линии КР в области $100\text{--}120\text{ см}^{-1}$ вообще отсутствуют [58, 59]. Внедрение в структуру кристалла стехиометрического состава небольшого количества нефоторефрактивных катионов (B^{3+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Gd^{3+}) нарушает идеальный порядок чередования катионов, приводит к незначительному отклонению состава кристалла от стехиометрического и обуславливает появление в этой области спектра двух линий 103 и 117 см^{-1} [58, 59]. Дальнейшее существенное увеличение концентрации этих катионов приводит к уширению и слиянию линий 103 и 107 см^{-1} в линию 120 см^{-1} [58, 59]. Этот факт свидетельствует об упорядочении катионной подрешетки кристалла LiNbO_3 при определенных концентрациях примесей. При этом также заметно возрастает стойкость кристалла к повреждению лазерным излучением. В работе [54] приведены фрагменты спектров КРС кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ ($[\text{Gd}] = 0.003\text{--}0.44\text{ мас}\%$) в области колебаний кислородных октаэдров. В этом диапазоне в спектре в геометрии рассеяния X(ZX)Y наблюдаются две интенсивные линии $\sim 580\text{ см}^{-1}$ E(TO) и $\sim 635\text{ см}^{-1}$ $\text{A}_1(\text{TO})$. Причем линия 635 см^{-1} $\text{A}_1(\text{TO})$ запрещена для данной геометрии рассеяния и проявляется в спектре вследствие фоторефракции. Эффекты уменьшения интенсивности линии с частотой 635 см^{-1} свидетельствуют о понижении фоторефракции при легировании кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$. Минимальная интенсивность этой линии наблюдается при концентрации $[\text{Gd}] = 0.05\text{ мас}\%$, что хорошо коррелирует с обнаруженным упорядочением катионной подрешетки вдоль полярной оси для этого диапазона концентраций примеси [54]. Именно для этой концентрации примеси наблюдается наиболее заметное расщепление на два компонента (линии 103 и 117 см^{-1}) линии в области $100\text{--}120\text{ см}^{-1}$. Это также хорошо коррелирует с результатами настоящей работы: именно при концентрации $[\text{Gd}] = 0.05\text{ мас}\%$ исчезает деструкция лазерного луча на картинах ФИРС, (рис. 2.2 в).

С другой стороны, в работе [61] установлено, что нефоторефрактивные примеси в ниобате лития могут образовывать мелкие электронные ловушки, которые представляет собой катион примеси на месте Li^+ с делокализованным на ряде окружающих ионов электроном. При этом заметно снижается фоторефрактивный эффект за счет повышения эффективности излучательной рекомбинации фотовозбужденных носителей без их захвата на глубокие уровни. Эффективность такой рекомбинации определяет интенсивность люминесценции в легированных кристаллах LiNbO_3 . В работе [54] исследовано спектральное распределение катодолюминесценции кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ разного состава. На спектральных кривых выделяется пик с максимумом на длинах волн $\sim 430\text{--}460\text{ нм}$. Причем, наибольшая интенсивность люминесценции наблюдается как раз для кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ с концентрацией гадолиния $\varnothing 0.05\text{ мас}\%$, в спектре КРС которого минимальна интенсивность запрещенной линии с частотой $\varnothing 635\text{ см}^{-1}$ [54, 56] и, следовательно, минимальна фоторефракция. Таким образом, более ранние исследования оптических характеристик кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ однозначно подтверждают изложенные в данной главе результаты по исследованию ФИРС этих кристаллов, (рис. 2.2 в).

2.4. СПЕКТРЫ ПРОПУСКАНИЯ КРИСТАЛЛОВ $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ И $\text{LiNbO}_3\text{:Cu:Gd}$

Спектры оптического поглощения (пропускания) исследовались с использованием спектрофотометра СФ-256 УВИ производства ЛОМО (Санкт-Петербург, Российская Федерация). Для исследования использовались тщательно полированные кристаллические пластины $\text{LiNbO}_3\text{:Cu:Gd}$ и $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ Z-ориентации толщиной ~ 1 мм. Исследования спектров пропускания кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ показывают, что в исследованном диапазоне концентраций примеси (0.003–0.26 мас%) при увеличении концентрации гадолиния край фундаментального поглощения незначительно сдвигается в коротковолновую область. Наблюдаемое для кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ синее смещение края фундаментального поглощения (рис. 2.6, кривая 1) по данным работы [15] характерно для легирования ниобата лития нефотрелактивными примесями, повышающими оптическую стойкость кристаллов. Во избежание слияния кривых пропускания кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ № 3–6 на рис. 2.6 приведен только спектр пропускания кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ № 6 с самой высокой концентрацией примеси, наиболее сдвинутый в коротковолновую область, (рис. 2.6 (1)). Резкий подъем кривой пропускания в коротковолновой области косвенно свидетельствует о достаточно высокой оптической однородности образца, (рис. 2.6 (1)).

Вид спектров пропускания кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Cu:Gd}$, в целом, согласуется с литературными данными для кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Cu}$, например, [62]. Край поглощения кристаллов сильно сдвинут в длинноволновую область и выше 700 нм наблюдается широкая полоса поглощения с максимумом, по данным работы [62], вблизи длины волны $\lambda \approx 1000$ нм. Существенным отличием спектров пропускания кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Cu:Gd}$ и кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Cu}$ является то, что в кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:Cu}$ сдвиг края поглощения в длинноволновую область заметно возрастет с увеличением концентрации меди. Так, например, при увеличении концентрации меди с 0.03 до 0.1 мас% разница в положении края поглощения кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Cu}$ достигает сотни нанометров [62]. В диапазоне концентрации меди 0.05–0.1 мас% сдвиг в длинноволновую область спектра существенно меньше, но все-таки исчисляется десятками нанометров [62]. Для кристаллов же $\text{LiNbO}_3\text{:Cu:Gd}$ № 1 и 2 при разнице концентраций меди более чем на порядок величины (0.57 и 0.041 мас%, соответственно) разница в положении края поглощения в спектре существенно меньше, (рис. 2.6 (2) и (3)). Это, по-видимому, определяется заметным отличием дефектной структуры кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Cu}$ и $\text{LiNbO}_3\text{:Cu:Gd}$ ввиду присутствия в последних катионов Gd^{3+} .

Так, и катионы меди [63] и катионы гадолиния [64] занимают в кристаллах LiNbO_3 преимущественно позиции лития. Таким образом, в кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:Cu:Gd}$ имеет место конкуренция за позиции лития между катионами меди и гадолиния, что приводит к отличию количества и типа электронных дефектов по сравнению с кристаллами $\text{LiNbO}_3\text{:Cu}$. Это, по-видимому, отражается на виде спектров пропускания в кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:Cu:Gd}$ и отличии их от спектров пропускания кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Cu}$, [62] и рис. 2.6 (2) и (3).

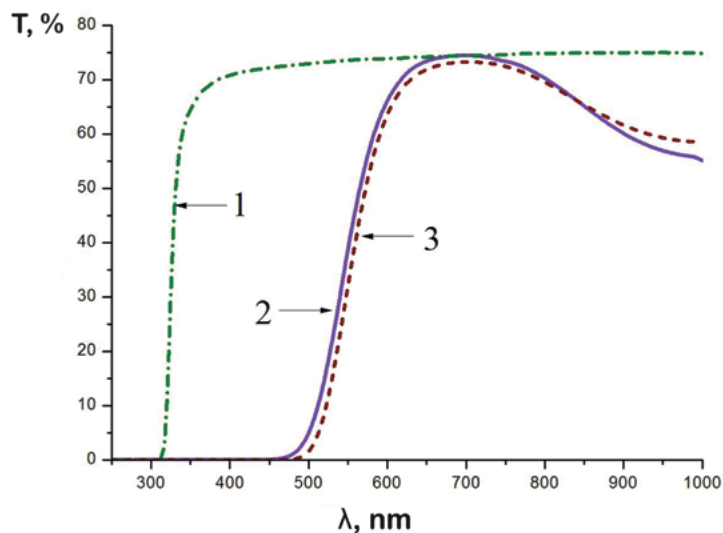


Рис. 2.6. Спектры пропускания кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ № 6 (1) и $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}:\text{Gd}$ № 2 (2) и № 1 (3)

Таким образом, исследование спектров пропускания кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ показало, что в исследованном диапазоне концентраций примеси (0.003–0.26 мас%) при увеличении концентрации гадолиния край фундаментального поглощения сдвигается в коротковолновую область. Вид спектров пропускания кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}:\text{Gd}$ в целом согласуется с литературными данными для кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}$. Край поглощения кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}:\text{Gd}$ сильно сдвинут в длинноволновую область и выше 700 нм наблюдается широкая полоса поглощения. В то же время, для кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}:\text{Gd}$ № 1 и 2 при разнице концентраций меди более чем на порядок (0.57 и 0.041 мас%, соответственно) разница в положении края поглощения в спектре существенно меньше, чем для кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}$ при близкой разнице концентраций меди. Это, по-видимому, определяется заметным отличием дефектной структуры кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}:\text{Gd}$. В кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}:\text{Gd}$ имеет место конкуренция за позиции лития между катионами меди и гадолиния, что, по-видимому, приводит к отличию количества и типа электронных дефектов по сравнению с кристаллами $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}$.

2.5. ЛАЗЕРНАЯ КОНОСКОПИЯ КРИСТАЛЛОВ $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ И $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}:\text{Gd}$

На рисунке 2.7 представлены коноскопические картины кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ № 3–6, полученные при разной мощности излучения ($P \approx 0.1$ и 6.0 Вт/см^2). В целом коноскопические картины всех образцов $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ (0.003–0.26 мас%) показывают достаточно хорошее оптическое качество и вы-

сокую оптическую однородность исследованных кристаллов. Они соответствуют стандартным коноскопическим картинам одноосных кристаллов. Наблюдается круговая симметрия, при которой черный контрастный «мальтийский крест» сохраняет целостность в центре поля зрения, а изохромы представляют собой концентрические окружности с центром в точке выхода оптической оси.

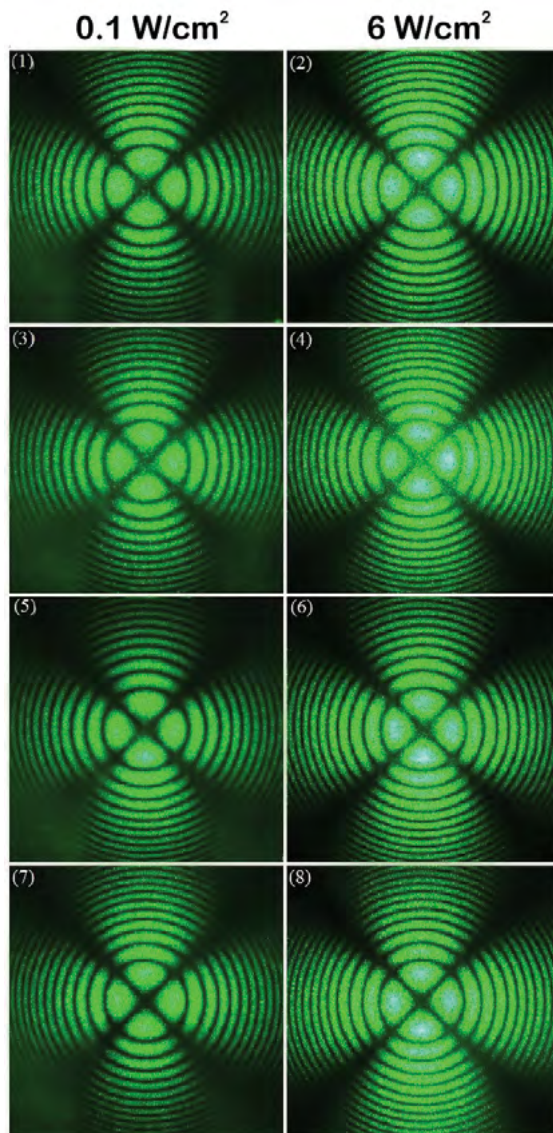


Рис. 2.7. Коноскопические картины кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ № 3–6: (1), (2) 0.003; (3), (4) 0.01; (5), (6) 0.05; (7), (8) 0.26 мас%. $\lambda = 532$ нм. $P = 0.1$ и 6.0 Вт/см²

Однако при более подробном рассмотрении на коноскопических картинах можно отметить небольшие аномалии. Так, на коноскопической картине кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ №3 ($[\text{Gd}] = 0.003$ мас%) при мощности лазерного излучения

0.1 Вт/см² наблюдается выраженная спекл-структура в нижней полуплоскости коноскопической картины, (рис. 2.7 (1)), исчезающая при мощности лазерного излучения в 6.0 Вт/см², (рис. 2.7 (2)). На всех ветвях «мальтийского креста», а также в области самого «мальтийского креста», видны незначительные аномалии в виде дополнительной интерференционной структуры на фоне основной коноскопической картины, (рис. 2.7 (1)), усиливающиеся с увеличением мощности лазерного излучения, (рис. 2.7 (2)). Последнее связано с наличием у кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ № 3 ([Gd] = 0.003 мас%) заметного фоторефрактивного отклика, (рис. 2.2 а).

На коноскопической картине кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ № 4 ([Gd] = 0.01 мас%) при мощности лазерного излучения 0.1 Вт/см² также наблюдается спекл-структура в нижней полуплоскости коноскопической картины, (рис. 2.7 (3)), исчезающая при мощности лазерного излучения в 6.0 Вт/см², (рис. 2.7 (4)). «Мальтийский крест» несколько деформирован в вертикальном направлении, (рис. 2.7 (3)). С увеличением мощности лазерного излучения до 6.0 Вт/см² в области «мальтийского креста» появляется незначительное просветление, а на нижней правой ветви «мальтийского креста» проявляются незначительные аномалии, (рис. 2.7(4)). Появление дополнительных аномалий на коноскопических картинах кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ № 3 и 4 при увеличении мощности лазерного излучения до 6.0 Вт/см² также, очевидно, связано с наличием фоторефрактивного отклика в этих кристаллах, (рис. 2.2 а, б).

Для кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ № 5 с большей концентрацией примеси ([Gd] = 0.05 мас%) при мощности лазерного излучения 0.1 Вт/см² наблюдается спекл-структура в нижней полуплоскости коноскопической картины, (рис. 2.7 (5)), несколько деформирован «мальтийский крест» в горизонтальном направлении, видны незначительные аномалии на нижней правой ветви «мальтийского креста» с 2 по 9 изохром, (рис. 2.7 (5)). При увеличении мощности лазерного излучения до 6.0 Вт/см² никаких дополнительных аномалий на коноскопической картине не наблюдается, (рис. 2.7 (6)).

На коноскопической картине кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ № 6 ([Gd] = 0.26 мас%) при мощности лазерного излучения 0.1 Вт/см² (рис. 2.7 (7)), наблюдается незначительная спекл-структура, особенно заметная в области нижней левой ветви «мальтийского креста», исчезающая при увеличении мощности лазерного излучения до 6.0 Вт/см², (рис. 2.7 (8)). Некоторое улучшение коноскопической картины кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ при увеличении мощности лазерного излучения, по-видимому, связаны с «залечиванием» электронных дефектов лазерным лучом. Отсутствие дополнительных аномалий на коноскопических картинах кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ № 5 и 6 при увеличении мощности лазерного излучения (рис. 2.7 (6 и 8)) вызвано отсутствием заметного фоторефрактивного отклика в этих кристаллах, (рис. 2.2 в, г).

При исследовании кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Cu:Gd}$ № 1 и 2 методом лазерной коноскопии было обнаружено, что эти кристаллы являются, в целом, достаточно оптически однородными, так как при сканировании по плоскости входной грани образцов наблюдались однотипные коноскопические картины.

На рисунке 2.8 представлены коноскопические картины кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Cu:Gd}$ № 1 и 2, полученные при разной мощности излучения ($P \approx 0.1$ и 6.0 Вт/см^2). Как и следовало ожидать, коноскопические картины кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Cu:Gd}$ двойного легирования показывают несколько худшее оптическое качество по сравнению с кристаллами $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ одинарного легирования. Особенно это относится к кристаллу $\text{LiNbO}_3\text{:Cu:Gd}$ № 1 ($[\text{Cu}] = 0.57$ и $[\text{Gd}] = 0.07 \text{ мас\%}$) с высокой концентрацией меди.

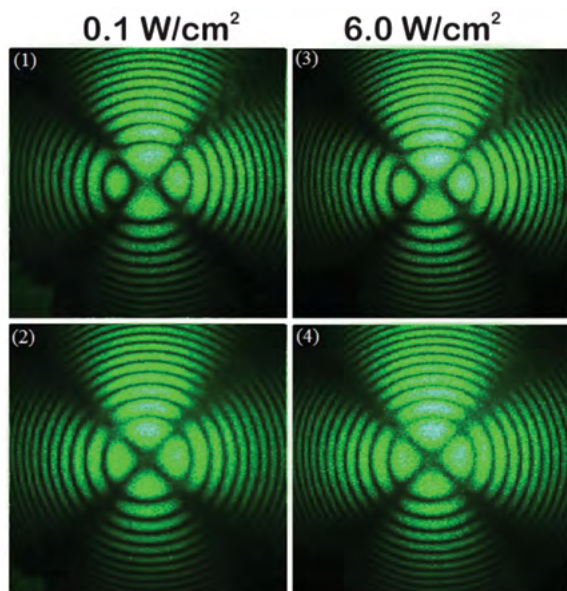


Рис. 2.8. Коноскопические картины кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Cu:Gd}$: № 1 ($[\text{Cu}] = 0.57$ и $[\text{Gd}] = 0.07 \text{ мас\%}$) (1), (3) и кристалла № 2 ($[\text{Cu}] = 0.041$ и $[\text{Gd}] = 0.076 \text{ мас\%}$) (2), (4). $\Lambda = 532 \text{ нм}$. $P \approx 0.1$ и 6.0 Вт/см^2

Коноскопические картины на рис. 2.8 (1) и (3) содержат признаки аномальной оптической двуосности: деформация в центре черного «мальтийского креста» в виде просветления и смещения от центра фрагментов креста в горизонтальном направлении, соответствующем направлению деформации оптической индикатрисы кристалла, (рис. 2.8 (1) и (3)). Изохромы на коноскопической картине приобретают вид эллипсов. При этом имеются деформации коноскопических картин в верхней полуплоскости в виде дополнительной системы интерференционных полос, несколько возрастающие с увеличением мощности лазерного излучения, (рис. 2.8 (1) и (3)). Последнее хорошо соотносится с высоким фоторефрактивным откликом кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:Cu:Gd}$ № 1, (рис. 2.4). Наличие признаков аномальной оптической двуосности в кристалле $\text{LiNbO}_3\text{:Cu:Gd}$ № 1 обусловлено, вероятно, неравномерным вхождением легирующих примесей Cu и Gd в растущий кристалл.

Коноскопические картины кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:Cu:Gd}$ № 2 ($[\text{Cu}] = 0.041$ и $[\text{Gd}] = 0.076 \text{ мас\%}$) показывают заметно более высокое оптическое качество, чем для кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:Cu:Gd}$ № 1. Коноскопические картины имеют кру-

говую симметрию, при которой черный «мальтийский крест» сохраняет целостность в центре поля зрения, а изохромы представляют собой концентрические окружности с центром в точке выхода оптической оси, (рис. 2.8 (2) и (4)). Именно такой вид коноскопических картин свидетельствует о достаточном оптическом качестве и оптической однородности образца $\text{LiNbO}_3\text{:Cu:Gd}$ № 2. При этом имеется лишь незначительная аномалия – просветление в области верхней правой ветви «мальтийского креста», (рис. 2.8 (2) и (4)).

Таким образом, можно констатировать, что обнаружен химический состав четырехкомпонентной системы $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-CuO-Gd}_2\text{O}_3$, при котором может быть выращен кристалл $\text{LiNbO}_3\text{:Cu:Gd}$ (образец № 2 ($[\text{Cu}] = 0.041$, $[\text{Gd}] = 0.076$ мас%)) с весьма высокой композиционной и оптической однородностью. Об этом свидетельствует очевидное отсутствие аномальной оптической двуосности образца $\text{LiNbO}_3\text{:Cu:Gd}$ № 2 по сравнению с образцом $\text{LiNbO}_3\text{:Cu:Gd}$ № 1, (рис. 2.8). Этот факт подтверждается также тем, что на образце № 2 было получено несколько картин лазерной коноскопии, не отличающихся друг от друга и зарегистрированных при перемещении лазерного луча по входной плоскости (Z-поверхности) образца. Это свидетельствует о весьма высокой однородности его оптических свойств, что, в свою очередь, подтверждает однородность химического состава, то есть сравнительно высокую гомогенность распределения примесей Cu и Gd в объеме образца $\text{LiNbO}_3\text{:Cu:Gd}$ № 2 ($[\text{Cu}] = 0.041$, $[\text{Gd}] = 0.076$ мас%).

2.6. МАКРО- И МИКРОСТРУКТУРА КРИСТАЛЛОВ $\text{LiNbO}_3\text{:Cu:Gd}$ И LiNbO_3Gd

Исследования макро- и микроструктуры кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Cu:Gd}$ и LiNbO_3Gd проводились с помощью системы анализа изображения «Thixomet», включающей оптический микроскоп Axio Observer.D1m фирмы «Carl Zeiss», состыкованный через цифровую видеокамеру с компьютером, оснащенный программой «ThixometPRO». Кристаллические пластины $\text{LiNbO}_3\text{:Cu:Gd}$ и LiNbO_3Gd различной ориентации предварительно шлифовались, полировались и подвергались избирательному химическому травлению при комнатной температуре в течение 20 часов в смеси минеральных кислот $\text{HF}:\text{HNO}_3 = 1:3$.

Для исследования макро- и микродоменной структуры as-grown кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Cu:Gd}$ и LiNbO_3Gd различного состава была использована оптическая микроскопия. Таким образом, в рамках данной главы одновременно рассматривается дефектная структура кристаллов LiNbO_3Gd и $\text{LiNbO}_3\text{:Cu:Gd}$ на различных масштабных уровнях (10^{-10} – 10^{-2} м). То есть, начиная от точечных дефектов структуры (уровень $\sim \text{\AA}$), влияние которых на свойства кристаллов выявляется методами спектроскопии КРС (рис. 2.5) и заканчивая полосами роста и макроструктурами фрактального типа на пластинах Z-среза кристаллов LiNbO_3Gd и $\text{LiNbO}_3\text{:Cu:Gd}$ (уровень $\sim \text{см}$), (рис. 2.9 и 2.10).

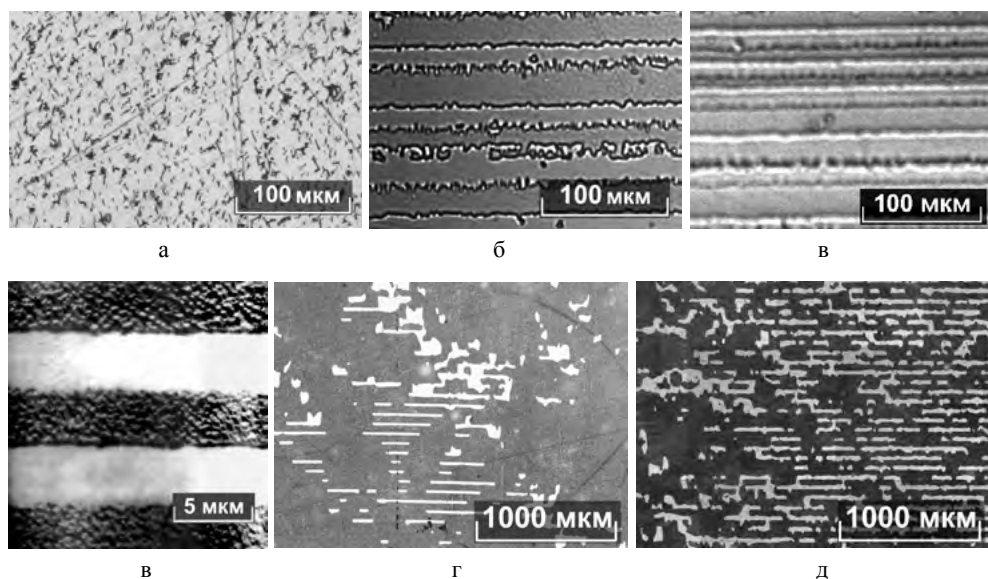


Рис. 2.9. Микроструктура кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}:\text{Gd}$:
(а) – № 3 ($[\text{Gd}] = 0.002 \text{ мас\%}$); (б) – № 4 ($[\text{Gd}] = 0.01 \text{ мас\%}$); (в) – № 5 ($[\text{Gd}] = 0.05 \text{ мас\%}$);
(г) – № 6 ($[\text{Gd}] = 0.26 \text{ мас\%}$); (д) – № 1 ($[\text{Cu}] = 0.57$ и $[\text{Gd}] = 0.07 \text{ мас\%}$); (е) – № 2 ($[\text{Cu}] = 0.041$
и $[\text{Gd}] = 0.076 \text{ мас\%}$). Y-срез.

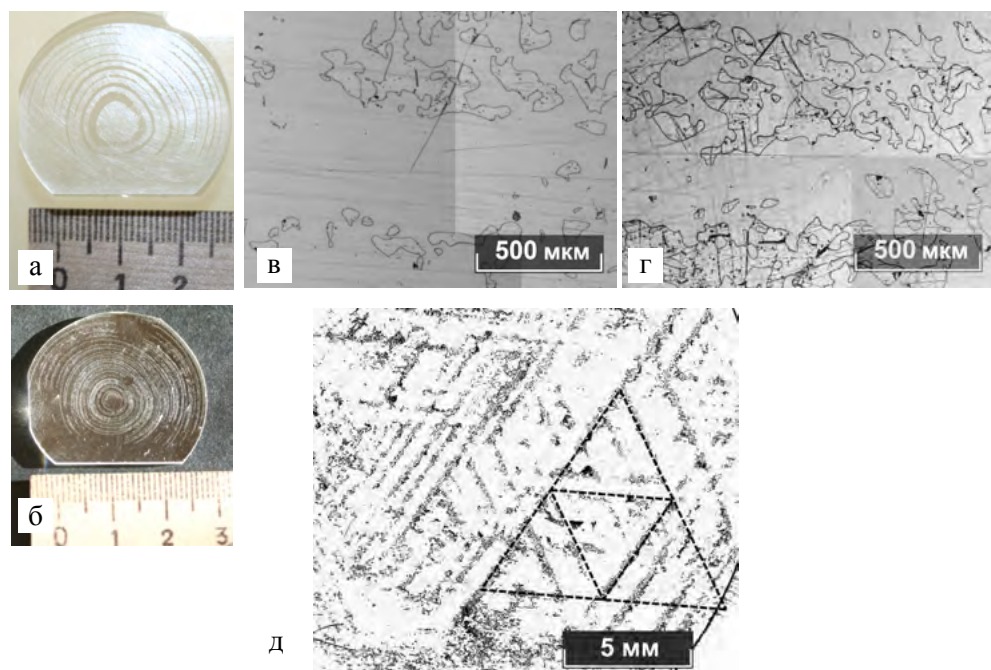


Рис. 2.10. Микроструктура кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}:\text{Gd}$:
(а) – № 4 ($[\text{Gd}] = 0.01 \text{ мас\%}$); (б) – № 6 ($[\text{Gd}] = 0.26 \text{ мас\%}$); (в) – № 1 ($[\text{Cu}] = 0.57$
и $[\text{Gd}] = 0.07 \text{ мас\%}$); (г) – № 2 ($[\text{Cu}] = 0.041$ и $[\text{Gd}] = 0.076 \text{ мас\%}$); (д) – № 1 ($[\text{Cu}] = 0.57$
и $[\text{Gd}] = 0.07 \text{ мас\%}$). Z-срез

Здесь необходимо отметить, что прямое сравнение результатов лазерной коноскопии, исследующей макроскопическую оптическую однородность кристаллов и исследование их микроструктуры методом оптической микроскопии не вполне корректно, поскольку коноскопические исследования проводились на кристаллах, прошедших процедуру монокристаллизации, а исследование макро- и микроструктуры кристаллов – на as-grown кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ и $\text{LiNbO}_3\text{:Cu:Gd}$.

При исследовании микроструктуры кристаллов преследовалась несколько иная цель. В данной работе уделяется повышенное внимание особенностям технологии выращивания кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Cu:Gd}$ двойного и кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ одинарного легирования разного состава. Поэтому очень важна любая дополнительная сравнительная информация о механизмах роста кристаллов в зависимости от типа и концентрации примеси. В связи с этим в работе исследована доменная структура именно as-grown кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Cu:Gd}$ и $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ до проведения процедуры их поляризации с целью перевода в монокристаллическое состояние. Вид доменной структуры полидоменных as-grown кристаллов дает существенную дополнительную информацию о физико-химических характеристиках системы кристалл-расплав и механизмах кристаллизации. Это как бы мгновенная картинка состояния расплава вблизи фронта кристаллизации в определенный момент времени. С этой точки зрения исследование монокристаллических кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Cu:Gd}$ и $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ было бы нецелесообразно.

Так, доменная структура кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ Y-среза подобна доменной структуре кристаллов ниобата лития, легированных любыми другими редкоземельными примесями [65–67]. В кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:Re}$ (Re: Er, Tb, Ce, Pr, Lu, Gd...) в нестационарных условиях роста за счет кратковременных периодических осцилляций температуры вблизи границы кристалл – расплав и изменения скорости роста в пограничном слое, в результате периодической модуляции концентрации легирующей примеси Gd создается соответствующий пространственный заряд и неравномерное внутреннее поле, ведущее к образованию в кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ доменов противоположной поляризации. Эти процессы, по-видимому, обусловлены несоответствием скорости диффузионного транспорта ионных комплексов в расплаве, содержащих редкоземельный катион, к фронту кристаллизации и собственно скорости кристаллизации. Понятно, что такой механизм будет работать в определенном концентрационном диапазоне примеси РЗЭ. При этом само наличие модуляции и периодичность модуляции концентрации РЗЭ в кристалле (фактически – шаг доменной структуры) будет определяться, помимо таких параметров роста, как скорость вытягивания и скорость вращения кристалла, концентрацией примеси РЗЭ в расплаве. Так, при малой концентрации гадолиния в расплаве в кристалле $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ № 1 ($[\text{Gd}] = 0.002 \text{ мас\%}$) периодическая доменная структура не формируется совсем, (рис. 2.9 а). В то же время, в кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ с большей концентрацией примеси наблюдается хорошо выраженная регулярная доменная структура. Типичные изображения регулярной доменной структуры

в кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ № 4–6 Y-среза, полученные с использованием оптической микроскопии, показаны на рис. 2.9 б,в,г. Обращает на себя внимание то, что шаг регулярной доменной структуры в кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ уменьшается с ростом концентрации Gd, (рис. 2.9 б,в,г).

В образцах кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Cu:Gd}$ Y-среза наблюдаются лишь отдельные участки с периодической доменной структурой тем более выраженные, чем меньше концентрация меди в кристалле, (рис. 2.9 д,е). При этом шаг доменной структуры в кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:Cu:Gd}$ существенно больше, чем в кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$, (рис. 2.9 б,в,г,д,е). Последнее, по-видимому, свидетельствует о существенном различии в составе и структуре ионных комплексов в расплаве при выращивании кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Cu:Gd}$ и $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$, если учесть, что технологические параметры роста кристаллов (температурный градиент, скорость вытягивания и скорость вращения кристаллов) весьма близки.

При исследовании кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ полярного среза (Z-среза) взаимно противоположное кристаллографическое направление доменов разного знака позволяет при травлении получить достаточно четкую картину сегнетоэлектрической макродоменной структуры, (рис. 2.10 а,б). Для кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ на пластинах, вырезанных перпендикулярно оси роста, расположение концентрических макродоменов разного знака (полос роста) типично для кристаллов ниобата лития, легированных РЗЭ [66,67], (рис. 2.10 а,б). По-видимому, как и для кристаллов ниобата лития, легированных любыми другими РЗЭ, макродоменная структура Z-среза кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ повторяет форму изотермы на границе раздела фаз, а конкретное расположение макродоменов (концентрических полос роста) определяется конвекционными процессами в расплаве [66,67]. Типичные для кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ макродоменные структуры на образцах Z-среза (на примере кристаллов № 4 и 6) показаны на рис. 2.10 а,б.

Примесь меди в кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:Cu:Gd}$ принципиально изменяет тип доменной структуры на образцах Z-среза кристаллов. На картинах травления мы видим отдельные микродомены неопределенной формы с размытыми извилистыми границами, (рис. 2.10 в,г,д). При этом концентрация меди в кристалле $\text{LiNbO}_3\text{:Cu:Gd}$ влияет на размер и рельеф доменной структуры: с увеличением концентрации примеси периметр и площадь образующих элементов доменной структуры уменьшаются, а их распределение стремится к более равномерному, (рис. 2.10 в,г). Это говорит о принципиальном изменении состава и структуры ионных комплексов в расплаве $\text{LiNbO}_3\text{:Cu:Gd}$ по сравнению с расплавом $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$, что, по-видимому, и приводит к изменению конвекционных потоков. Исследование микроструктуры позволило подтвердить, что вследствие существенной разницы коэффициентов распределения легирующих элементов (Cu и Gd) и большего количества типов ионных комплексов более сложной структуры, кристаллизации при выращивании кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Cu:Gd}$ носит существенно более неравновесный характер, чем при выращивании кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$. В этом случае анализ процессов выращивания кристаллов методом Чохральского и изучение их ростовой структуры позволяет базировать описание результатов на экспериментально обнаруживаемой способности ис-

следуемой системы расплав-кристалл к самоорганизации. Для этого существует необходимая предпосылка в виде потока тепловой энергии, поступающего из внешнего источника и диссипируемого системой. Благодаря потоку внешней энергии система становится активной, то есть приобретает способность к автономному образованию структур [68]. Так, в кристалле $\text{LiNbO}_3\text{:Cu:Gd}$ № 1 ($[\text{Cu}] = 0.57$ и $[\text{Gd}] = 0.07$ мас%) наблюдаются отчетливо выраженные процессы самоорганизации. При рассмотрении на низких масштабных уровнях отчетливо видны, на первый взгляд, хаотично расположенные элементы микродоменной структуры, (рис. 2.10 в,г). При рассмотрении на более высоком масштабном уровне они образуют в кристалле $\text{LiNbO}_3\text{:Cu:Gd}$ № 1 классические фрактальные структуры, с одной стороны, отражающие симметрию кристалла, с другой стороны, близкие по форме к треугольнику Серпинского, (рис. 2.10 д). Этот экспериментальный результат достаточно однозначно подтверждает наши теоретические рассуждения о более неравновесном характере кристаллизации кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Cu:Gd}$ двойного легирования по сравнению с кристаллами $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ одинарного легирования.

Таким образом, при исследовании ФИРС в кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ показано, что заметное подавление фоторефрактивного эффекта наблюдается уже при концентрации гадолиния $[\text{Gd}] = 0.05$ мас%. В то же время, для кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Cu:Gd}$ наблюдается отчетливый фоторефрактивный отклик, заметно возрастающий при увеличении концентрации меди.

Исследования спектров КРС кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Cu:Gd}$ в геометрии обратного рассеяния $Z(\overline{XX}; \overline{YY}; \overline{XY})\overline{Z}$ позволили обнаружить дополнительные линии КРС с частотами 175 и 603 см^{-1} . Причем литературные данные не позволяют однозначно отнести линию 175 см^{-1} к фундаментальному или смешанному колебанию. При увеличении концентрации меди (с 0.041 до 0.57 мас%) интенсивность линии 603 см^{-1} становится выше интенсивности фундаментальной моды $8\text{E}(\text{x,y})\text{TO}$ с частотой 585 см^{-1} . Такое изменение спектров КРС в кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:Cu:Gd}$ может объясняться только проявлением фоторефрактивного эффекта вследствие перезарядки катионов меди под действием лазерного излучения. Представленные в данной главе экспериментальные результаты спектроскопии КРС и ФИРС кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ ($[\text{Gd}] = 0.003 - 0.26$ мас%) хорошо согласуются с литературными данными по исследованию катодолюминесценции.

Исследование спектров пропускания кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ показало, что в диапазоне концентраций примеси (0.003–0.26 мас%) при увеличении концентрации гадолиния край фундаментального поглощения сдвигается в коротковолновую область. Вид спектров пропускания кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Cu:Gd}$ в целом согласуется с литературными данными для кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Cu}$. Край поглощения кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Cu:Gd}$ сильно сдвинут в длинноволновую область и выше 700 нм наблюдается широкая полоса поглощения. В то же время, для кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Cu:Gd}$ № 1 и 2 при разнице концентраций меди более чем на порядок (0.57 и 0.041 мас%, соответственно) разница в положении края поглощения в спектре существенно меньше, чем для кристаллов

$\text{LiNbO}_3\text{:Cu}$ при близкой разнице концентраций меди. Это, по-видимому, определяется заметным отличием дефектной структуры кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Cu}$ и $\text{LiNbO}_3\text{:Cu:Gd}$ ввиду присутствия в последних катионов Gd^{3+} . В кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:Cu:Gd}$ имеет место конкуренция за позиции лития между катионами меди и гадолиния, что приводит к отличию количества и типа электронных дефектов по сравнению с кристаллами $\text{LiNbO}_3\text{:Cu}$.

Исследование кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ одинарного легирования методами лазерной коноскопии показали их хорошее оптическое качество и высокую оптическую однородность. Коноскопические картины всех образцов $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ соответствуют стандартным коноскопическим картинам одноосных кристаллов LiNbO_3 . Наблюдается круговая симметрия, при которой черный контрастный «мальтийский крест» сохраняет целостность в центре поля зрения, а изохромы представляют собой концентрические окружности с центром в точке выхода оптической оси. В то же время, коноскопические картины кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Cu:Gd}$ двойного легирования показывают несколько худшее оптическое качество по сравнению с кристаллами $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$. Особенно это относится к кристаллу $\text{LiNbO}_3\text{:Cu:Gd}$ № 1 ($[\text{Cu}] = 0.57$ и $[\text{Gd}] = 0.07$ мас%) с более высокой концентрацией меди. Коноскопические картины этого кристалла содержат признаки аномальной оптической двуосности: деформация в центре черного «мальтийского креста» в виде просветления и смещения от центра фрагментов креста в горизонтальном направлении, соответствующем направлению деформации оптической индикатрисы. При увеличении мощности лазерного излучения с ~ 0.1 до 6 Вт/см^2 изменения коноскопических картин всех исследованных кристаллов хорошо коррелируют с данными ФИРС.

Несмотря на существенно менее равновесные процессы кристаллизации при росте кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Cu:Gd}$, впервые обнаружен химический состав четырехкомпонентной системы $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-CuO-Gd}_2\text{O}_3$, при котором может быть выращен кристалл $\text{LiNbO}_3\text{:Cu:Gd}$ (образец № 2 ($[\text{Cu}] = 0.041$, $[\text{Gd}] = 0.076$ мас%) с весьма высокой композиционной и оптической однородностью.

Изучено влияние вторичной структуры кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ в области пороговых концентраций легирующей примеси ($[\text{Gd}] \approx 0.05$ мас%) на физические характеристики и композиционную однородность кристаллов. При исследовании макро- и микроструктуры кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Cu:Gd}$ и $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ получена, в том числе, дополнительная информация о физико-химических характеристиках системы кристалл-расплав о механизмах роста кристаллов в зависимости от типа и концентрации примеси. Показано, что доменная структура кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ Y-среза подобна доменной структуре кристаллов ниобата лития, легированных любыми другими редкоземельными примесями. Она характеризуется наличием периодических доменов противоположной поляризации, формирующихся в результате периодической модуляции концентрации легирующей примеси Gd на фронте кристаллизации. Макродоменная структура Z-среза кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ повторяет форму изотермы на границе раздела фаз, а конкретное расположение макродоменов (концентрических полос роста) определяется конвекционными процессами в расплаве.

В образцах кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Cu:Gd}$ Y-среза наблюдаются лишь отдельные участки с периодической доменной структурой тем более выраженные, чем меньше концентрация меди в кристалле. Примесь меди в кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:Cu:Gd}$ принципиально изменяет тип доменной структуры на образцах Z-среза кристаллов. На картинах травления мы видим отдельные микродомены неопределенной формы с размытыми извилистыми границами. Показано, что кристаллизация при выращивании кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Cu:Gd}$ носит существенно более неравновесный характер, чем при выращивании кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$: в исследуемой системе расплав-кристалл экспериментально обнаруживается способность к самоорганизации. При рассмотрении на разных масштабных уровнях хаотично расположенные элементы микродоменной структуры образуют в кристалле $\text{LiNbO}_3\text{:Cu:Gd}$: № 1 классические фрактальные структуры, с одной стороны, отражающие симметрию кристалла, с другой стороны, близкие по форме к треугольнику Серпинского.

Глава 3

ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ, ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРЫ И ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МОНОКРИСТАЛЛОВ LiNbO_3 , ВЫРАЩЕННЫХ ИЗ ЛЕГИРОВАННОГО БОРОМ РАСПЛАВА

3.1. ОСОБЕННОСТИ ЛОКАЛИЗАЦИИ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКОГО ИОНА БОРА В СТРУКТУРЕ КРИСТАЛЛА LiNbO_3

Физические характеристики монокристалла LiNbO_3 обычно принято изменять путем варьирования стехиометрии (величины $R = [\text{Li}]/[\text{Nb}]$) и легирования катионами металлов с зарядами, промежуточными между зарядами Li^+ и Nb^{5+} [1]. Металлические катионы локализуются в октаэдрических (O_6) пустотах структуры кристалла, изменяя существующий в номинально чистых кристаллах порядок расположения катионов вдоль полярной оси и искажая кислородный каркас кристалла вследствие изменения при легировании длин связей $\langle \text{O-O} \rangle$ и $\langle \text{Me-O} \rangle$ ($\text{Me} - \text{Li}, \text{Nb}$, примесные катионы). При этом изменяются спонтанная поляризация кристалла и поляризуемость кластеров MeO_6 , определяющие, соответственно, сегнетоэлектрические и нелинейно-оптические свойства кристалла LiNbO_3 [1]. Большим недостатком легирования кристаллов металлическими катионами является наличие концентрационных порогов и областей различной композиционной однородности. Легирование большими концентрациями нефоторефрактивных металлических примесей ($\text{Mg}, \text{Zn}, \text{Gd}, \text{In}, \text{Sc} \dots$) является достаточно эффективным способом понижения эффекта фоторефракции кристаллов LiNbO_3 . Однако такое легирование обычно приводит к формированию сложных комплексных дефектов структуры и композиционной неоднородности кристалла LiNbO_3 . Кроме того, при легировании металлами существенное снижение эффекта фоторефракции достигается лишь при высоких (несколько мас%) концентрациях легирующих «нефоторефрактивных» металлических катионов, близких к пороговым значениям и выше их. Указанные особенности легирования приводят к сильному возрастанию композиционной неоднородности, к наличию механических напряжений в кристалле, к существенному снижению оптического качества кристалла LiNbO_3 , особенно вблизи концентрационных порогов. Номинально чистые кристаллы $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$ обладают высокой композиционной и оптической однородностью, но, в то же время, отличаются значительным эффектом фоторефракции. Кристаллы же стехиометрического состава $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$, выращенные из расплава с 58.6 мол% Li_2O , имеют значительную неоднородность показателя преломления в объеме кристалла и также отличаются значительной фоторефрактивной чувствительностью.

В этой связи актуальным является поиск альтернативных путей создания высокосовершенных монокристаллов высокой композиционной однородности с максимально низким эффектом фоторефракции и коэрцитивным полем.

Неметаллические катионы, обладающие иными, чем у металлических катионных примесей механизмами химической связи и, как следствие, другими механизмами влияния на физико-химические характеристики системы кристалл-расплав, не способны входить в кислородные октаэдры O_6 структуры кислородно-октаэдрических соединений (например, Nb_2O_5 или LiNbO_3). По этой причине широкие исследования влияния неметаллических элементов на структуру и физические характеристики кристаллов LiNbO_3 в литературе практически не проводились. Однако было показано, что оксиды химически активных неметаллических элементов, при использовании их в качестве флюса при выращивании кристаллов, будут изменять физико-химические характеристики и структуру расплава и, как следствие, изменять структуру и физические характеристики кристалла LiNbO_3 [2–6]. Так, в работах [7–9] установлено, что температура Кюри (T_C) кристаллов LiNbO_3 , выращенных из шихты с отношением Li/Nb , соответствующей составу конгруэнтного плавления и содержащей неметаллический элемент бор, возрастает $\sim$ на 40 К по сравнению с номинально чистым кристаллом $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$. Последнее косвенно свидетельствует о приближении состава кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}:\text{B}$, выращенного из расплава конгруэнтного состава, по отношению Li/Nb к составу стехиометрического кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$. При этом заметно изменяются оптические характеристики кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}:\text{B}$. В кристаллах $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}:\text{B}$ повышаются фотоэлектрические поля (фотовольтаическое и диффузионное) и существенно понижается эффект фоторефракции [7, 10–12].

При этом методом масс-спектрометрии установлено, что концентрация бора во всех исследованных авторами кристаллах $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}:\text{B}$ чрезвычайно мала ($\sim 10^{-5}$ – 10^{-4} мас%) [7], т.е. бор практически не входит в кристаллы $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}:\text{B}$ и эта концентрация сравнима с концентрациями неконтролируемых металлических примесей, неизбежно присутствующих в шихте и, соответственно, в октаэдрических пустотах O_6 номинально чистого кристалла ниобата лития в следовых количествах.

Одна из основных целей данной главы – показать, что предложенную в ИХ-ТРЭМС КНЦ РАН технологию кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}:\text{B}$ можно рассматривать как оптимальный с точки зрения временных и материальных затрат способ получения крупногабаритных композиционно и оптически однородных, оптически стойких кристаллов LiNbO_3 для преобразования лазерного излучения. Этот вывод основывается на исследовании оптических и структурных характеристик кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}:\text{B}$, полученных из шихты разного генезиса, с учетом рассмотрения физико-химических особенностей кристаллизации в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{B}_2\text{O}_3$. Причем при получении кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}:\text{B}$ высокого оптического качества может быть кристаллизована гораздо большая доля расплава, чем, например, при выращивании кристаллов ниобата лития, сильно легированных металлическими примесями, подавляющими фоторефракцию (Mg , Zn , Gd , In , $\text{Sc}\dots$).

Определить методами рентгеноструктурного анализа или иными структурными и динамическими методами особенности локализации малых количеств одного из самых легких элементов (бора) в структуре кристалла LiNbO_3 , ввиду малой концентрации бора в структуре кристалла ($\sim 10^{-5}$ – 10^{-4} мас%), является весьма нетривиальной задачей. В этом случае приходится пользоваться предположениями, а также использовать модельные расчеты [7, 12, 13].

Проведение модельных расчетов было выполнено на основе фрагмента структуры кристалла ниобата лития (кластера), состоящего из двух катионов Li^+ , двух катионов Nb^{5+} , одного катиона V^{3+} и двадцати анионов O^{2-} [9, 13]. Рассмотренный кластер включал: шесть кислородных октаэдров (2LiO_6 , 2NbO_6 и 2VO_6 , где V – вакансия); две вакантные тетраэдрические пустоты (O_4), формируемые октаэдрами. Основной целью проведения модельных расчетов было определение тенденции изменения энергии взаимодействия катиона V^{3+} с окружающим его фрагментом структуры кристалла LiNbO_3 в зависимости от локализации катиона V^{3+} в гранях вакантных тетраэдрических пустот [9, 13].

Модельные расчеты показали, что катионы V^{3+} , обладающие весьма малым ионным радиусом ($\sim 0.15 \text{ \AA}$), способны локализоваться не в октаэдрических O_6 , а в гораздо меньших по размеру тетраэдрических пустотах в составе групп $[\text{BO}_3]^{3-}$ структуры кристалла LiNbO_3 . Расчеты также показали, что нахождение катиона V^{3+} в составе группы $[\text{BO}_3]^{3-}$ в тетраэдрической пустоте рядом с ниобиевыми октаэдрами энергетически невыгодно. При этом сумма энергий кулоновского взаимодействия при нахождении катиона V^{3+} в тетраэдрических пустотах, граничащих с другими полиэдрами структуры, значительно ниже [7, 13]. Это либо литиевые, либо вакантные октаэдры O_6 структуры кристалла LiNbO_3 . Кроме того, это также относится к катионам V^{3+} , находящимся в кислородной плоскости, разделяющей кислородно-октаэдрические слои [7, 13]. Рассчитанные наиболее вероятные расположения катионов V^{3+} в структуре кристалла LiNbO_3 показаны на рис. 3.1.

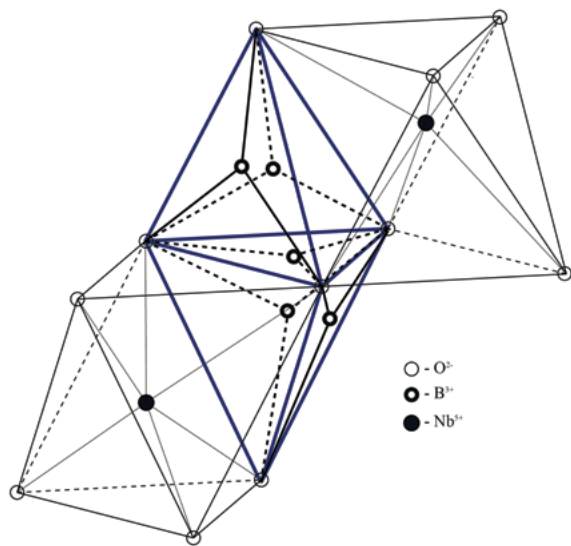


Рис. 3.1. Наиболее вероятное расположение катионов V^{3+} в составе группы $[\text{BO}_3]^{3-}$ в середине граней тетраэдров, граничащих с литиевыми или вакантными октаэдрами O_6 структуры или находящимися в кислородной плоскости, разделяющей кислородно-октаэдрические слои

Результаты модельных расчетов подтверждаются данными спектроскопии КРС. Согласно данным спектроскопии КРС в области частот колебаний кислородных октаэдров O_6 ($\sim 550\text{--}900\text{ см}^{-1}$) и данным ИК-спектроскопии поглощения в области валентных колебаний ОН-групп ($\sim 53420\text{--}3550\text{ см}^{-1}$) в кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ по сравнению с номинально чистым конгруэнтным и стехиометрическим кристаллом происходит заметное искажение кислородно-октаэдрических кластеров MeO_6 (Me – основные Li, Nb и примесные катионы металлов) [7, 11, 14–16]. Таким образом, экспериментальные данные колебательной спектроскопии косвенно свидетельствуют об изменении длин связей $\langle\text{O-O}\rangle$ и $\langle\text{Me-O}\rangle$ кислородно-октаэдрических кластеров MeO_6 при вхождении катионов B^{3+} в тетраэдрические пустоты структуры кристалла LiNbO_3 , и, по-видимому, об изменении концентрации и типа точечных дефектов катионной подрешетки кристалла LiNbO_3 .

Таким образом, весомым косвенным доказательством локализации следовых количеств катионов бора в тетраэдрических пустотах O_4 кристалла LiNbO_3 могут служить изменения длин связей $\langle\text{O-O}\rangle$ и $\langle\text{Me-O}\rangle$ и локализации точечных дефектов структуры. Такие данные могут быть получены с помощью полнопрофильного рентгеноструктурного анализа, дающего надежную информацию о координатах ионов и их пространственном расположении в кристаллической решетке, а также о вероятности локализации ионов металлов в кислородных октаэдрах O_6 в определенных позициях. С использованием полнопрофильного рентгеноструктурного анализа в работах [17–23] впервые были выполнены сравнительные исследования структуры кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ (0.0034 и 0.0079 мас% в шихте), полученных методами прямого и гомогенного легирования.

3.2. ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ $\text{LiNbO}_3\text{:B}$

Исходная шихта для выращивания монокристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ получена двумя различными способами. Для выращивания кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ № 1 шихта получена методом гомогенного легирования с использованием прекурсора $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:B}$ [24–26] из смеси $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:B-Li}_2\text{CO}_3$. При гомогенном легировании борную кислоту H_3BO_3 вводили непосредственно в плавиково-кислый раствор пентаоксида ниобия, методика приготовления которого описана в работах [24–26]. Для выращивания кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ № 2 шихта получена методом прямого твердофазного синтеза из смеси $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{:Nb}_2\text{O}_5\text{:H}_3\text{BO}_3$ марки Ос.Ч. [8] Концентрация бора в прекурсор $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:B}$, шихте и выращенных кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ № 1 и 2 (конус и торец) контролировалась на всех промежуточных этапах синтеза и представлена в табл. 3.1.

Кристаллы $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ выращивались на установке «Кристалл 2», снабженной системой автоматического контроля диаметра кристалла. Кристаллы $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ № 1 и 2 ($[\text{B}] = 0.0034$ и 0.0079 мас% в шихте, соответственно) диаметром $\sim 28\text{--}30$ мм и длиной цилиндрической части до ~ 40 мм были выращены методом

Дефектная структура кристаллов ниобата лития одинарного и двойного легирования

Чохральского из расплава конгруэнтного состава, (рис. 3.2). Кристаллы выращивались в воздушной атмосфере в направлении (001) из платиновых тиглей диаметром 75 мм. Скорость перемещения штока составляла ~ 0.8 мм/час. При этом скорость приращения кристалла составляла $\sim 1.05\text{--}1.12$ мм/час. Скорость вращения составляла 16–18 об/мин., осевой градиент над расплавом – 4–6 град/см. С использованием метода прямого твердофазного легирования был выращен кристалл $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ № 2, методом гомогенного легирования с использованием прекурсора $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:B}$ ($[\text{B}] = 0.0042$ мас%) был получен кристалл $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ № 1.

Табл. 3.1. Концентрация бора в прекурсор $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:B}$, исходной шихте и кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ № 1 и $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ № 2, полученных по технологиям гомогенного и прямого твердофазного легирования

Концентрация бора на разных этапах получения кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B}$		Концентрация B, мас%	
		Гомогенное легирование, кристалл $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ № 1	Прямое твердофазное легирование, кристалл $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ № 2
в прекурсор $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:B}$		0.0042	-
в шихте		0.0034	0.0079
в кристалле	Конус	$8 \cdot 10^{-5}$	$3.2 \cdot 10^{-4}$
	Торец	$9 \cdot 10^{-5}$	$3.6 \cdot 10^{-4}$

Концентрация металлических примесей в шихте и исследованных кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ разного состава и генезиса, определенная атомно-эмиссионным и масс-спектральным методами анализа, приведена в табл. 3.2. Атомно-эмиссионный анализ (АЭС-ИСП) выполняли на спектрометре ICPE 9000, Shimadzu AES (ICPE-9000, Shimadzu, Japan, 2011). Масс-спектральный анализ выполнялся с использованием квадрупольного масс-спектрометра ELAN 9000 DRC-e.

Табл. 3.2. Примесный состав исходной шихты ниобата лития и исследованных кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ № 1 и 2

Примесь	Концентрация примеси в шихте гомогенного легирования, мас%	Концентрация примеси в шихте прямого твердофазного легирования, мас%	Содержание примеси в кристалле $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ № 1, мас%	Содержание примеси в кристалле $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ № 2, мас%
Mn, V, Mg, Sn	$<3 \cdot 10^{-4}$	$<3 \cdot 10^{-4}$	$<2 \cdot 10^{-4}$	$<2 \cdot 10^{-4}$
Pb, Ni, Cr	$<5 \cdot 10^{-4}$	$<4 \cdot 10^{-4}$	$<4 \cdot 10^{-4}$	$<3 \cdot 10^{-4}$
Co, Mo	$<2 \cdot 10^{-4}$	$<3 \cdot 10^{-4}$	$<2 \cdot 10^{-4}$	$<3 \cdot 10^{-4}$
Si, Fe	$<3 \cdot 10^{-4}$	$<4 \cdot 10^{-4}$	$<3 \cdot 10^{-4}$	$<4 \cdot 10^{-4}$
Ti	$<4 \cdot 10^{-4}$	$<3 \cdot 10^{-4}$	$<2 \cdot 10^{-4}$	$<2 \cdot 10^{-4}$
Al	$<7 \cdot 10^{-4}$	$<6 \cdot 10^{-4}$	$<4 \cdot 10^{-4}$	$<5 \cdot 10^{-4}$

Окончание таблицы 3.2

Примесь	Концентрация примеси в шихте гомогенного легирования, мас%	Концентрация примеси в шихте прямого твердофазного легирования, мас%	Содержание примеси в кристалле $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ № 1, мас%	Содержание примеси в кристалле $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ № 2, мас%
Zr	$<3 \cdot 10^{-4}$	$<5 \cdot 10^{-4}$	$<4 \cdot 10^{-3}$	$<3 \cdot 10^{-3}$
Ca	$<5 \cdot 10^{-4}$	$<6 \cdot 10^{-4}$	$<5 \cdot 10^{-4}$	$<4 \cdot 10^{-4}$
Te, Sb	$<4 \cdot 10^{-4}$	$<5 \cdot 10^{-4}$	$<3 \cdot 10^{-4}$	$<4 \cdot 10^{-4}$
Bi	$<4 \cdot 10^{-4}$	$<3 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-4}$	$<2 \cdot 10^{-4}$

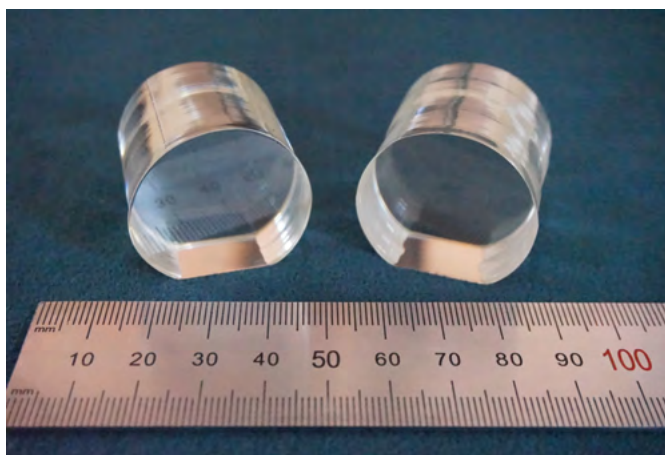


Рис. 3.2. Внешний вид кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ ($[\text{B}] = 0.0034$ и 0.0079 мас% в шихте) после проведения процедуры монодоменизации и полировки

Технологии получения гранулированной шихты с высокой насыпной плотностью и выращивания исследованных в данной работе кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$ и $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$ описаны в работах [27–29].

Выращивание кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$ (5.5 мас% K_2O), близкого по составу к стехиометрическому и являющегося эталонным образцом, производили по технологии HTTSSG (High temperature top seeded solution growth) из расплава конгруэнтного состава с добавкой ~ 5.5 мас% флюса K_2O . Выращивание кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$ (5.5 мас% K_2O) шло при малой скорости роста (< 0.25 мм/час), послеростовой отжиг кристаллической були проводился при 1200°C в течение 20 часов.

Монодоменизация кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$, $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$ (5.5 мас% K_2O) и $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ ($[\text{B}] = 0.0034$ и 0.0079 мас% в шихте) проводилась посредством высокотемпературного электродиффузионного отжига, а именно: приложением постоянного электрического напряжения к полярным срезам кристалла в процессе его охлаждения со скоростью 20 град/час в температурном интервале $\sim 1230 - 870^\circ\text{C}$.

Для исследований физических характеристик различными методами из кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ вырезались образцы (как правило, из средней части цилиндрической були) в виде параллелепипедов размерами $6 \times 7 \times 8 \text{ мм}^3$, ребра которых по направлению совпадали с основными кристаллофизическими осями. Грани параллелепипедов тщательно полировались. Для регистрации коноскопических картин использовались полированные пластины кристаллов ниобата лития Z-ориентации толщиной $\sim 3 \text{ мм}$.

3.3. КОНОСКОПИЧЕСКИЕ КАРТИНЫ И ФОТОИНДУЦИРОВАННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА МОНОКРИСТАЛЛОВ $\text{LiNbO}_3:\text{B}$

Оптическая однородность кристаллов ниобата лития исследовалась методом лазерной коноскопии. Представленные на рис. 3.3 (1–3) коноскопические картины кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ № 1 и 2, а также кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$, имеют круговую симметрию, при которой черный «мальтийский крест» сохраняет целостность в центре поля зрения, а изохромы представляют собой концентрические окружности с центром в точке выхода оптической оси. Таким образом, коноскопические картины исследованных номинально чистых кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$ и легированных кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ № 1 и 2 отвечают практически идеальным коноскопическим картинам одноосного оптически неактивного кристалла. Ни на одной из коноскопических картин не наблюдается признаков аномальной оптической двуосности. Именно такой вид коноскопических картин свидетельствует об оптической однородности исследованных образцов кристаллов ниобата лития и их хорошем оптическом качестве. В то же время, коноскопическая картина кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$ гораздо более дефектная, (рис.3.3 (4)). На коноскопической картине имеются выраженные признаки аномальной оптической двуосности: наблюдаются деформации «мальтийского креста» в вертикальном направлении, соответствующем направлению деформации оптической индикатрисы кристалла, с разрывом в центре креста, изохромы приобретают форму эллипсов, (рис. 3 (4)). Все это свидетельствует о невысокой оптической однородности кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$. Таким образом, выращенные из легированного бором расплава кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ № 1 и 2 обладают оптической однородностью, по крайней мере, не хуже, чем кристаллы $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$ и заметно лучше, чем кристаллы $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$.

Для исследования оптической стойкости к повреждению лазерным излучением исследованных кристаллов ниобата лития использовалось фотоиндуцированное рассеяние света. Так, для кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$ наблюдалась трехслойная спекл-структура картины ФИРС, существенно изменяющаяся с течением времени, (рис.3.4а). При этом индикатриса ФИРС из округлой формы (в первую секунду возбуждения ФИРС) со временем трансформируется сначала в овальную («кометообразную») форму, а затем приобретает вид асимметричной «восьмерки», ориентированной вдоль полярной оси кристалла. Со

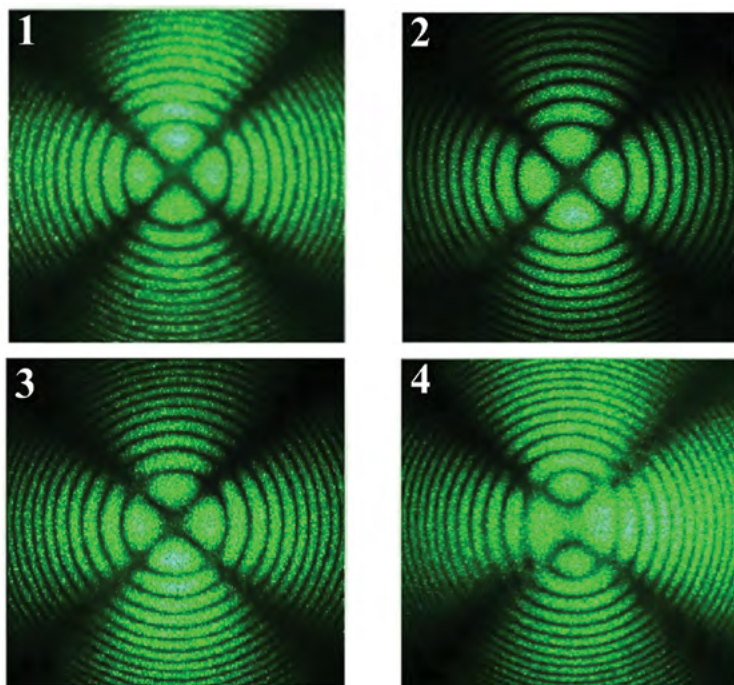


Рис. 3.3. Коноскопические картины исследованных кристаллов ниобата лития: (1) $\text{LiNbO}_3\text{:B} - [\text{B}] = 0.0034 \text{ мас\%}$ в шихте, (2) $\text{LiNbO}_3\text{:B} - 0.0079 \text{ мас\%}$ в шихте, (3) – $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$, (4) – $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$. $P = 90 \text{ мВт}$

временем в положительном направлении полярной оси развивается больший «лепесток» восьмерки, а в отрицательном – меньший, (рис. 3.4 а). Угол раскрытия индикатрисы ФИРС составляет 17° . Все это свидетельствует о сравнительно высоком значении эффекта фоторефракции в кристалле $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$. Для кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$ индикатриса ФИРС начинает раскрываться в первые секунды облучения, угол раскрытия составляет 29° . Следовательно, кристалл $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$ обладает еще большей фоторефрактивной чувствительностью, чем кристалл $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$. То есть, для обоих кристаллов ($\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$ и $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$) наблюдается раскрытие индикатрисы ФИРС, сопровождающееся деструкцией лазерного луча, (рис. 3.4 а,б). В то же время, для кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ № 1 и 2 вид картины рассеяния практически не изменяется во времени, (рис. 3.4 в, г). При этом для этих кристаллов даже при мощности излучения $\sim 6.0 \text{ Вт/см}^2$ фоторефрактивный отклик полностью отсутствует, индикатриса ФИРС не раскрывается совсем. При этом наблюдается только круговое рассеяние лазерного излучения на статических структурных дефектах, (рис. 3.4 в, г). Причем угол рассеяния составляет не более 3 градусов. Картина рассеяния сохраняет форму, близкую к кругу на протяжении всего эксперимента (6 минут), (рис. 3.4 в, г). Такое временное поведение картин ФИРС, отсутствие раскрытия индикатрисы ФИРС и деструкции лазерного луча свидетельствует о сильном подавлении эффекта фоторефракции в кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ № 1 и 2.

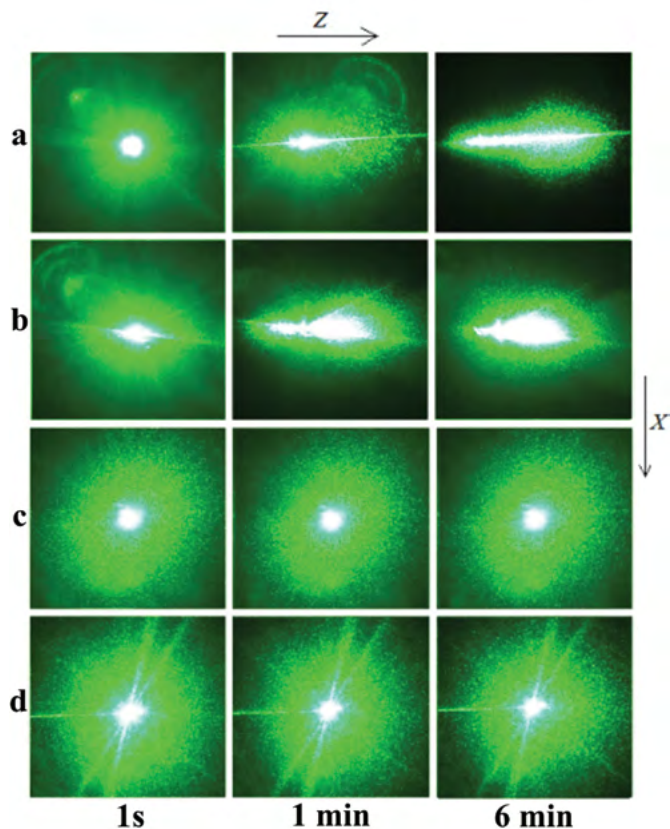


Рис. 3.4. Картины ФИРС кристаллов:
(а) LiNbO_3 , (б) LiNbO_3 , (в) $\text{LiNbO}_3:\text{B} - [\text{B}] = 0.0034 \text{ мас\%}$ в шихте,
(г) $\text{LiNbO}_3:\text{B} - [\text{B}] = 0.0034 \text{ мас\%}$ в шихте. $I \approx 6.0 \text{ Вт/см}^2$

Таким образом, исследование ФИРС показало, что в отличие от номинально чистых кристаллов LiNbO_3 и LiNbO_3 , в которых наблюдается сильный фоторефрактивный отклик, в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ фоторефрактивная чувствительность сильно подавлена, (рис. 3.4). При этом концентрация бора в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ находится на уровне следовых количеств $\sim 10^{-5} - 10^{-4} \text{ мас\%}$.

Такое оптическое поведение исследованных кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ сравнимо с оптическим поведением сильно легированных кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$. В кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$, легированных вблизи или выше пороговых концентраций, наблюдается выраженное подавление фоторефрактивного эффекта. При этом в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$, подобно кристаллам $\text{LiNbO}_3:\text{B}$, также отсутствует раскрытие индикатрисы ФИРС и деструкция лазерного луча, а наблюдается только круговое рассеяние лазерного излучения на статических структурных дефектах. Такие особенности оптических свойств кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ обусловлены физико-химическими характеристиками и структурой боросодержащего расплава и определяют механизмы кристаллизации и технологией выращивания. Так, структу-

ра боросодержащего расплава при выращивании кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ очень чувствительна к концентрации бора и его содержание не должно превышать $\sim 0.18 \text{ мас}\%$. В противном случае, на поверхности расплава будет образовываться вязкая пленка, препятствующая затравливанию, а кристалл $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ вырастет с множеством неустраняемых методами послеростовой обработки микро- и макродефектов. Выращивание кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ из боросодержащих расплавов потребовало новых решений для адаптации обычно используемой технологии роста номинально чистых и легированных металлическими примесями кристаллов LiNbO_3 , что затронуло не только технологические параметры роста и внутреннюю оснастку ростовой камеры, но и методы синтеза исходной шихты [8, 9]. Важной особенностью бора является то, что, изменяя структуру расплава и, соответственно, структуру и свойства кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B}$, он практически не входит в кристалл LiNbO_3 , (табл. 3.1). Согласно политермическому разрезу $\text{LiNbO}_3 - \text{LiBO}_2$ квазитройной диаграммы состояния системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{B}_2\text{O}_3$ [31] бор и не должен термодинамически входить в кристалл $\text{LiNbO}_3\text{:B}$, поскольку фаза LiNbO_3 не имеет области растворимости бора и его соединений в твердом состоянии (рис. 3.5), что и объясняет низкое значение коэффициента распределения KD . Данное сечение имеет сравнительно простой вид, поскольку содержит лишь одно двухфазное эвтектическое превращение и не имеет областей растворимости, (рис. 3.5 а).

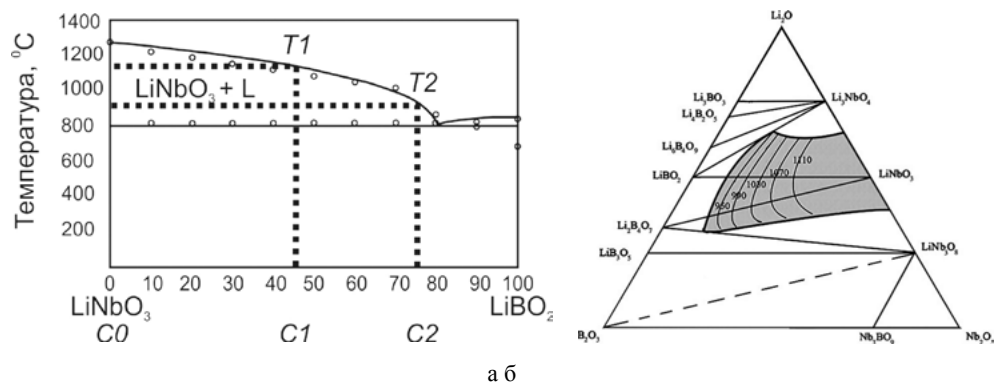


Рис. 3.5. Политермический разрез $\text{LiNbO}_3 - \text{LiBO}_2$ (а) квазитройной диаграммы состояния системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{B}_2\text{O}_3$ (б) [31]

Такой тип фазовой диаграммы в целом является благоприятным для качества растущего кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:B}$, так как кристаллизация идет из двухфазной области и единственной кристаллизующей фазой является LiNbO_3 . Если опираться только на диаграмму состояния и не учитывать изменения структуры расплава при его легировании бором, то кристалл, выращенный из такого расплава, должен был бы химически и структурно соответствовать кристаллу LiNbO_3 , выращенному из нелегированного расплава конгруэнтного состава. В действительности кристалл $\text{LiNbO}_3\text{:B}$, выращенный из боросодержащего расплава, по количеству антиструктурных дефектов NbLi ближе к кристаллу LiNbO_3 стехиометрического состава и отличается более высоким структурным

упорядочением, чем кристалл $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$ конгруэнтного состава [9]. Причиной этого, по-видимому, является электронное строение бора, являющегося сильным комплексообразователем за счет 1 электрона на р-подуровне. Это обеспечивает высокие энергии ионизации и значения электроотрицательности при малом ионном радиусе и приводит к существенному изменению структуры расплава ниобата лития при добавлении бора.

В последние годы исследование влияния структуры расплава на процесс кристаллизации кристаллов становится все более актуальным. При этом основная концепция рассматривает расплав как совокупность кластеров различной электрохимической активности и строения [32]. Исследования влияния состава расплава системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{B}_2\text{O}_3$ на структуру и электрохимическую активность входящих в него комплексов, участвующих в высокотемпературной кристаллизации, из-за отсутствия необходимого оборудования и экспериментальных трудностей в настоящее время практически отсутствуют. По этой причине особенно актуальна опосредствованная интерпретации свойств расплава (активность ионных комплексов, роль легирующих элементов, стехиометрия и др.) через анализ и сравнительные исследования свойств уже выращенных кристаллов LiNbO_3 .

Строго говоря, при введении любого легирующего элемента в конгруэнтный расплав ниобата лития он перестает быть конгруэнтным. Это, в частности, означает, что спектр вариаций ионных комплексов в расплаве по структуре и компонентам сильно увеличивается [32].

Захват расплава при кристаллизации происходит в ограниченной зоне вблизи фронта кристаллизации, имеющей постоянную температуру. Следовательно, кристаллизуются будут те ионные комплексы, для которых эта температура является солидусной (T_{c1}), естественно, с учетом некоторого переохлаждения [33]. По мере расходования части объема расплава в оставшемся расплаве соотношение концентраций различных ионных комплексов изменится. Доля комплексов, для которых солидусной температурой является температура T_{c1} , также изменится, она станет меньше. Так будет продолжаться до тех пор, пока система не достигнет некоторого критического состояния, при котором концентрация комплексов с солидусной температурой T_{c1} будет недостаточной для роста кристалла LiNbO_3 с постоянной концентрацией примеси вдоль оси роста. Этот факт ограничивает долю расплава, которую можно кристаллизовать с получением композиционно однородного легированного кристалла LiNbO_3 при легировании любой примесью [33]. По достижении описанного критического состояния дальнейшее поведение системы может быть различным: от существенного изменения концентрации примеси в кристалле вдоль оси роста вплоть до таких дефектов, как ячеистый рост и кристаллизация фазы другого состава и структуры [33].

На условия достижения такого критического состояния, а значит, на возможные размеры оптически однородного кристалла с постоянной концентрацией примеси по всему объему кристаллической були влияет множество факторов. Это состав расплава, термодинамика исходных компонентов, графическим выражением которых является диаграмма состояния, структура расплава, состоящего из ионных комплексов с различными термодинамическими и кинетиче-

скими характеристиками и даже технические возможности (чувствительность и постоянная времени реакции) системы управления и контроля ростового процесса. Из приведенных выше рассуждений следует важный для технологии легированных кристаллов ниобата лития вывод, заключающийся в том, что из расплава методом Чохральского возможно вырастить кристаллы легированного ниобата лития с равномерным распределением примеси по объему лишь при кристаллизации только определенной части расплава. Следовательно, длина и диаметр кристаллической були такого кристалла будет ограничена. В разных системах и при разных концентрациях примеси ограничительные размеры таких структурно и композиционно однородных кристаллов LiNbO_3 будут отличаться. Причем в разных системах для этого могут быть разные физико-химические причины, выражающиеся в отличии термодинамических параметров систем, то есть в отличии вида фазовых диаграмм. Так, например, при выращивании сильно легированных кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ израсходованная доля расплава, позволяющая получить кристалл высокой композиционной и оптической однородности, не превышает 20% [34, 35].

Для боросодержащей системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{B}_2\text{O}_3$, в которой у LiNbO_3 нет областей гомогенности ни с бором, ни с его соединениями, по мере роста кристалла будет происходить кристаллизация только чистой фазы LiNbO_3 , (рис. 3.5). Но одновременно будет происходить увеличение содержания бора в расплаве и, как следствие, некоторое снижение температуры кристаллизации и увеличение вязкости расплава, ограничивающее конвективные потоки в расплаве, (рис.3.5). Здесь C_0 , C_1 и C_2 – состав расплава или концентрация бора в расплаве, T_1 и T_2 температура кристаллизации, соответствующая составу расплава C_1 и C_2 . Все это, по-видимому, ограничивает максимально возможную концентрацию бора в расплаве 0.18 мас%, поскольку увеличение содержания бора до определенной критической концентрации (> 0.18 мас%) в расплаве приводит к ячеистому росту и другим неустраняемым дефектам (например, дефектам в виде «каналов») кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ [8]. В настоящей работе концентрация бора в расплаве ограничена концентрацией $\sim [\text{B}] \leq 0.008$ мас%. При таких концентрациях бор, с одной стороны, еще заметно влияет на структуру расплава и свойства кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}$. С другой стороны, при таких сравнительно малых концентрациях возможно выращивание композиционно и оптически однородного кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ при использовании до 50% массы расплава.

3.4. ПОЛНОПРОФИЛЬНЫЙ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ МОНОКРИСТАЛЛОВ $\text{LiNbO}_3:\text{B}$

На рисунке 3.6 приведены рентгенограммы порошковых образцов исследованных кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ № 1 и 2. Рентгенограммы порошковых образцов кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ регистрировались на дифрактометре ДРОН-6. Монохроматор из пиролитического графита располагался в первичных лучах (CuK α -излучение, напряжение 35 кВ, ток 20 мА). В областях отражений рентгенограм-

мы снимались более детально с шагом 0.02° , а в областях фона – с шагом 0.2° . В процессе регистрации рентгеновского снимка контролировалась стабильность схемы регистрации. Точность определения интенсивности в каждой точке дифракционной линии не менее 3%. Рентгеноструктурные данные кристалла LiNbO_3 и LiNbO_3 приведены в работе [30].

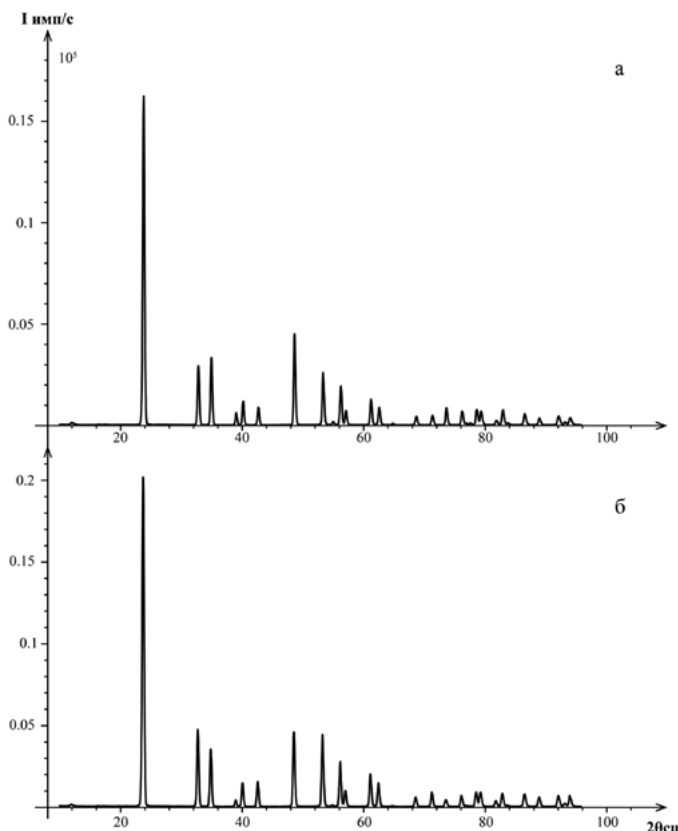


Рис. 3.6. Рентгенограммы порошковых образцов кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ № 2, полученного с использованием прямого твердофазного легирования (а) и кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ № 1, выращенного из шихты, полученной с использованием гомогенно-легированного прекурсора $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:B}$ (б)

Из рисунка 3.6 видно, что рентгенограммы образцов подобны и соответствуют рентгенограмме ниобата лития с пространственной группой симметрии $R3c$ с двумя формульными единицами в элементарной ячейке [17–19]. Результаты уточнения периодов элементарной ячейки для исследуемых кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ № 1 и 2 и взятых для сравнения кристаллов конгруэнтного состава (LiNbO_3) и близкого к стехиометрическому кристалла LiNbO_3 , выращенного с использованием флюса K_2O ($\sim 5.5 \text{ мас\% K}_2\text{O}$) [29], приведены в табл. 3.3. Структурные характеристики кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ № 1 и 2 (координаты атомов и коэффициенты заполнения позиций G), характеризующие распределение катионов по кислородным октаэдрам O_6 , приведены в табл. 3.4.

Табл. 3.3. Периоды элементарной ячейки номинально чистых кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$, $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$ и кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ № 1 и 2, выращенных из шихты разного генезиса

Периоды элементарной ячейки	$\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$	$\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$	$\text{LiNbO}_3\text{:B}$ № 2	$\text{LiNbO}_3\text{:B}$ № 1
a , Å	5.1429	5.1489	5.1450	5.1476
c , Å	13.8447	13.8631	13.8561	13.8594

Из таблицы 3.3 видно, что значения периодов элементарной ячейки кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ № 1 и 2 разного генезиса близки к значениям для кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$. Этот факт подтверждает результаты более ранних исследований методами спектроскопии КРС в поляризованном излучении и ИК-спектроскопии кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ разных составов [7, 11, 14–16] и косвенно свидетельствует о повышении стехиометрии ($R = [\text{Li}]/[\text{Nb}]$) при легировании кристалла LiNbO_3 следовыми концентрациями катионов бора.

Анализ данных, представленных в табл. 3.4, для кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ № 1 и 2 разного генезиса позволяет утверждать, что вне зависимости от способа легирования в кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ имеются точечные структурные дефекты в виде катионов ниобия, локализованных в литиевых (Nb_{Li}) и вакантных (Nb_{v}) кислородных октаэдрах O_6 идеальной структуры стехиометрического кристалла ниобата лития. Подробно методика анализа дефектной структуры с использованием полнопрофильного рентгеноструктурного анализа (метод Ритвельда) и общая логика рассуждений описана в работах [36–38].

Табл. 3.4. Уточненные значения координат атомов (x/a , y/b , z/c) и коэффициентов заполнения позиций G в кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:B}$, выращенных из шихты разного генезиса

	G	x/a	y/b	z/c		G	x/a	y/b	z/c
$\text{LiNbO}_3\text{:B}$ № 1 ($R_{\text{wp}}(\%) = 10$, $R_{\text{p}}(\%) = 7.63$)					$\text{LiNbO}_3\text{:B}$ № 2 ($R_{\text{wp}}(\%) = 12.39$, $R_{\text{p}}(\%) = 9.07$)				
Nb	0.97	0	0	0	Nb	0.93	0	0	0
O	1.00	0.0656	0.3393	0.0653	O	1.00	0.0805	0.324	0.063
Li	0.98	0	0	0.2827	Li	0.99	0	0	0.282
Nb_{Li}	0.016	0	0	0.2950	Nb_{Li}	0.018	0	0	0.272
$\text{Nb}_{\text{окт}}$	0.009	0	0	0.135	$\text{Nb}_{\text{окт}}$	0.01	0	0	0.135

Необходимо отметить, что дефекты Nb_{Li} являются глубокими электронными ловушками, существенно влияющими на фоторефрактивные и люминесцентные свойства кристалла LiNbO_3 . При этом концентрации точечных дефектов Nb_{Li} и Nb_{v} в кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ № 1 и 2 почти равны. В кристалле $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ № 1 заселенность литиевых (G_{Li}) и ниобиевых (G_{Nb}) позиций также

практически одинакова и равна 0.98 и 0.97, соответственно. В то же время для кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ № 2 величины G_{Li} и G_{Nb} различаются в большей степени и равны, соответственно, 0.99 и 0.93. Величина $R = [\text{Li}]/[\text{Nb}]$ для кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ № 1 и 2 равны 1.01 и 1.06, соответственно. Для обоих вариантов легирования кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ № 1 и 2 концентрация атомов лития в литиевых октаэдрах выше, чем концентрация атомов ниобия в ниобиевых октаэдрах идеальной структуры. Таким образом, при легировании бором происходит повышение стехиометрии кристалла ниобата лития.

В то же время, по соотношению заселенностей кристалл $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ № 1 оказывается ближе к кристаллу стехиометрического состава $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$, чем кристалл $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ № 2, табл. 3.4. Из табл. 3.4 также видно, что вхождение катионов ниобия в вакантные октаэдры структуры кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ приводит к изменению идеального порядка чередования основных катионов (Li, Nb) и вакансий вдоль полярной оси. Это, в свою очередь, приводит к определенному разупорядочению катионной подрешетки кристалла LiNbO_3 .

Из уточненных значений координат атомов и периодов элементарной ячейки (табл. 3.3 и 3.4) были рассчитаны расстояния металл – кислород ($\langle \text{Me-O} \rangle$) в кислородно-октаэдрических кластерах MeO_6 , а также расстояния металл – металл ($\langle \text{Me-Me} \rangle$) вдоль полярной оси кристалла, (рис. 3.7, табл. 3.5).

Табл. 3.5. Межатомные расстояния в кристаллах $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$ и кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ разного генезиса

Пары атомов	$\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$	$\text{LiNbO}_3\text{:B}$ № 1	$\text{LiNbO}_3\text{:B}$ № 2
Расстояния Nb-O в кластере NbO_6 основного мотива (Å)			
Nb-O	2.096	2.099	2.138
Nb-O	1.842	1.839	1.738
Расстояния Li-O в кластер LiO_6 основного мотива (Å)			
Li-O	2.247	2.233	2.272
Li-O	2.142	2.158	2.240
Расстояния $\text{Nb}_{\text{Li}}\text{-O}$ в кластере $\text{Nb}_{\text{Li}}\text{O}_6$ (Å)			
$\text{Nb}_{\text{Li}}\text{-O}$	2.267(3)	2.220	2.340
$\text{Nb}_{\text{Li}}\text{-O}$	2.133(1)	2.114	2.232

Из таблицы 3.5 видно, что величины длинных и коротких расстояний $\langle \text{Me-O} \rangle$ в кластерах MeO_6 основного мотива (LiO_6 и NbO_6) в кристалле $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ № 1 хорошо коррелируют с соответствующими значениями в кристалле $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$. Существенно отметить и то, что в кристалле $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ № 2 наблюдаются наиболее заметные изменения длин связей $\langle \text{Me-O} \rangle$, что убедительно свидетельствует о большем искажении его кислородных октаэдров MeO_6 , (табл. 3.5). Наиболее заметные изменения расстояний Me-O характерны для

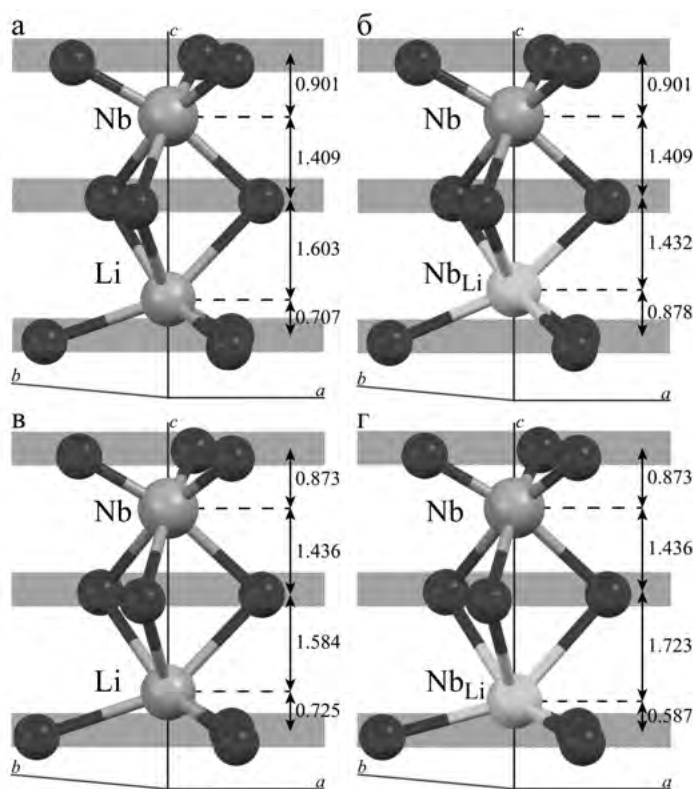


Рис. 3.7. Расположение катионов в кислородно-октаэдрических кластерах MeO_6 относительно плоскостей кислорода в кристаллах: а, б – $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ № 1; с, д – $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ № 2

кластеров LiO_6 кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ № 2. В кластере LiO_6 значения длинных расстояний увеличиваются на ~ 0.025 Å, а коротких на ~ 0.1 Å по сравнению с соответствующими расстояниями в кристалле $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$ (табл. 3.5). Однако, несмотря на большее увеличение длин связей в кристалле $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ № 2, разница между короткими и длинными расстояниями $\langle \text{Li-O} \rangle$ в кластере LiO_6 такая же (~ 0.1 Å), как и в кластере LiO_6 кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$. В то же время, в кристалле $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ № 1 при вхождении ниобия в литиевую позицию не наблюдается заметных изменений длин связей относительно соответствующих расстояний в кластерах LiO_6 основного мотива. При этом вдоль полярной оси в кристалле $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ № 1 наблюдаются более заметные изменения длин связей $\langle \text{Me-O} \rangle$ при внедрении ниобия в вакантную позицию лития, чем в кристалле $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ № 2, (табл. 3.5). Необходимо также отметить, что при вхождении ниобия в вакантную позицию лития кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ № 2 в кластерах LiO_6 , длинные расстояния $\langle \text{Li-O} \rangle$ увеличиваются, а короткие уменьшаются.

На рисунке 3.7 показано расположение в кислородно-октаэдрических кластерах MeO_6 кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ № 1 и $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ № 2 основных катионов (Li и Nb) относительно плоскостей атомов кислорода в случае основного мотива и в области точечного структурного дефекта (Nb_{Li}). Из рисунка 3.7 видно,

что в кристалле $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ № 1 наблюдается смещение точечного дефекта Nb_{Li} вдоль полярной оси к центру октаэдра по направлению от нижней кислородной плоскости, что должно уменьшать величину его спонтанной поляризации. Для кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ № 2 характерна противоположная ситуация: наблюдается смещение дефекта Nb_{Li} от центра октаэдра по направлению к нижней кислородной плоскости, что должно заметно увеличивать величину спонтанной поляризации, так и температуру Кюри. Важно отметить, что для исследованных кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ № 1 и 2 расположение ниобия по отношению к кислородным плоскостям такое же, как и в кристалле $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$. Обнаруженные структурные особенности объясняют экспериментально установленный факт увеличения температуры Кюри в кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ по сравнению с номинально чистым конгруэнтным кристаллом, установленным ранее в работах [7-9].

Таким образом, с учетом комплексообразующего потенциала бора в расплаве ниобата лития конгруэнтного состава, структура кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ в целом приближается к структуре кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$. При этом происходит существенное повышение оптической однородности и подавление эффекта фоторефракции («optical damage») вследствие заметного уменьшения концентрации антиструктурных дефектов Nb_{Li} , являющихся глубокими электронными ловушками.

Помимо этого, улучшение оптической однородности и оптической стойкости может происходить за счет повышения химической чистоты кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B}$. Это реализуется при «очистке» расплава в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{B}_2\text{O}_3$ путем образования различных прочных боросодержащих комплексов с примесными катионами металлов, которые таким образом выводятся из процесса кристаллизации.

3.5. РАСЧЕТ ИЗОБАРНО-ИЗОТЕРМИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА ОБРАЗОВАНИЯ БОРАТОВ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ В РАСПЛАВЕ НИОБАТА ЛИТИЯ В ПРИСУТСТВИИ ФЛЮСА B_2O_3

Для подтверждения возможности образования боросодержащих комплексов с примесными катионами металлов были выполнены расчеты «в первом приближении» энергии Гиббса (изобарно-изотермического потенциала) образования ряда боратов примесных металлов ($\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$, CaB_2O_4 , CaB_4O_7 , $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$, $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6$, PbB_2O_4) в расплаве системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{B}_2\text{O}_3$, (табл. 3.6).

Табл. 3.6. Энергия Гиббса, рассчитанная для химических реакций в расплаве LiNbO_3 конгруэнтного состава, содержащем флюс B_2O_3

№	Соединение	ΔG , кДж/моль	T, К
1	$\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$	-86.528	1308
2	CaB_2O_4	-112.586	1573

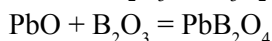
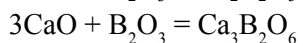
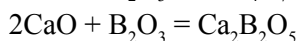
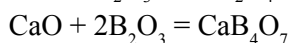
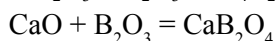
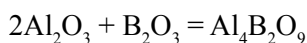
Окончание таблицы 3.6

№	Соединение	ΔG , кДж/моль	T, К
3	CaB_4O_7	-116.118	1573
4	$\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$	-181.428	1573
5	$\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6$	-234.669	1573
6	PbB_2O_4	-39.873	1400

Изобарно-изотермический потенциал, под которым понимают изменение внутренней энергии системы при осуществлении химического взаимодействия, позволяет оценить гипотетическую возможность осуществления химического превращения. При $p, T = \text{const}$ химическая реакция самопроизвольно протекает в направлении образования продуктов реакции при $\Delta G < 0$, при $\Delta G = 0$ устанавливается химическое равновесие и при $\Delta G > 0$ химическое равновесие смещается в сторону исходных реагентов.

Примесные катионы металлов (Al, Ca, Pb и др.) неизбежно присутствуют в следовых количествах в шихте и расплаве ниобата лития и, переходя в растущий кристалл ниобата лития, оказывают заметное влияние на его практически важные оптические характеристики. Наличие примесных катионов металлов в структуре кристаллов LiNbO_3 негативно сказывается на их окрашивании, повышении эффекта фоторефракции и появлении центров рассеяния. Например, возможно связывание некоторого количества катионов Al^{3+} путем образования высокотемпературного малорастворимого алюмобората состава Al_5BO_9 , что позволило бы снизить концентрацию Al_2O_3 в кристалле. Наши расчеты позволяют предполагать «очищающее» влияние флюса B_2O_3 и на другие примесные катионы в расплаве ниобата лития.

На основе доступных данных термодинамических величин [39–44], в качестве примера, был осуществлен расчет энергии Гиббса следующих гипотетически возможных химических превращений в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{B}_2\text{O}_3$:



Согласно полученным данным табл. 3.6, для всех рассмотренных химических превращений изменение энергии Гиббса имеет отрицательные значения, что подтверждает возможность связывания примесных металлов (в нашем случае, Al, Ca, Pb) борпроизводными соединениями в расплаве ниобата лития конгруэнтного состава. Данные таблицы подтверждают этот вывод. Для большинства металлических примесей их концентрация в кристалле меньше, чем в исходной шихте.

Таким образом, методом лазерной коноскопии показано, что выращенные из легированного бором расплава кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ № 1 и 2 обладают оптической однородностью, по крайней мере, не хуже, чем кристаллы $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$ и заметно лучше, чем кристаллы $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$. Для исследования оптической стойкости исследованных кристаллов ниобата лития использовалось фотоиндуцированное рассеяние света. Временное поведение картин ФИРС и отсутствие деструкции лазерного луча свидетельствует о заметном подавлении эффекта фоторефракции в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ № 1 и 2 и существенно меньшей фоторефрактивной чувствительности, чем у кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$, и, тем более, у кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$.

На основе анализа диаграмм состояния показаны особенности выращивания кристаллов LiNbO_3 из легированного бором расплава. При этом показано, что при сравнительно малых концентрациях бора в расплаве ($\leq 0.008 \text{ мас}\%$) возможно выращивание композиционно и оптически однородного и стойкого кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ с использованием до 50% массы расплава. В то время как легирование большими концентрациями нефоторефрактивных металлических примесей (Me: Mg, Zn, Gd, In, Sc...) обычно приводит к формированию сложных комплексных дефектов структуры и композиционной неоднородности кристалла LiNbO_3 . При этом выращивание композиционно и оптически однородного кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Me}$ возможно при использовании до $\sim 20\text{--}25\%$ массы расплава. Таким образом, технологию кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ можно рассматривать как весьма привлекательную с точки зрения временных и материальных затрат технологию получения крупногабаритных оптически однородных и оптически стойких кристаллов LiNbO_3 .

Обнаруженные изменения длин связей $\langle \text{Me-O} \rangle$ и $\langle \text{O-O} \rangle$ и особенностей локализации точечных дефектов Nb_{Li} и Nb_{V} в кислородно-октаэдрических кластерах MeO_6 кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ могут служить весомым дополнительным подтверждением данных работ [7–16], основанных на компьютерном моделировании структуры, анализе спектральных и иных физических характеристик. Результаты рентгеноструктурного анализа косвенно подтверждают, что неметаллический элемент бор, обладающий малым ионным радиусом и неспособный локализоваться в октаэдрических пустотах O_6 структуры, локализуется в следовых количествах в составе группы $[\text{BO}_3]^{3-}$ в гораздо меньших по размеру тетраэдрических пустотах, в гранях кислородных тетраэдров, общих с литиевыми или с вакантными кислородными октаэдрами. Возможно также, что бор располагается в кислородной плоскости, разделяющей кислородно-октаэдрические слои, деформируя при этом кислородно-октаэдрические кластеры MeO_6 .

Выполненные сравнительные рентгеноструктурные исследования кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ № 1 и 2 различного генезиса показывают также, что кристалл гомогенного легирования $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ № 1 обладает структурой более совершенной и близкой к структуре кристалла стехиометрического состава $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$, чем кристалл $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ № 2, полученный с использованием прямого твердофазного легирования. В кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ № 2 вследствие несколько большего ко-

личества точечных дефектов Nb_{Li} , вызывающих смещение ионов ниобия вдоль полярной оси от центра октаэдров O_6 , изменения длин связей и искажения октаэдров O_6 выражены заметно сильнее, чем в кристалле $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$.

При расчете энергий Гиббса для гипотетических химических реакций в расплаве LiNbO_3 конгруэнтного состава, содержащем флюс B_2O_3 , показана возможность повышения химической чистоты кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ при «очистке» расплава в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{B}_2\text{O}_3$ путем образования прочных боросодержащих соединений с катионами примесных металлов, которые, таким образом, выводятся из процесса кристаллизации.

Осуществлен расчет энергии Гиббса гипотетически возможных химических превращений в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{B}_2\text{O}_3$ с образованием боросодержащих соединений примесных металлов. Показана и экспериментально подтверждена возможность повышения химической чистоты кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ при «очистке» расплава в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{B}_2\text{O}_3$ путем образования таких прочных боросодержащих соединений с катионами примесных металлов, которые, таким образом, выводятся из процесса кристаллизации.

Глава 4

СТРУКТУРА, ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ МОНОКРИСТАЛЛОВ ДВОЙНОГО ЛЕГИРОВАНИЯ $\text{LiNbO}_3\text{:Mg:B}$

4.1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ И ВЫРАЩИВАНИЕ В ЕДИНОМ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ ЦИКЛЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ ДВОЙНОГО ЛЕГИРОВАНИЯ $\text{LiNbO}_3\text{:Mg:B}$ И МОНОКРИСТАЛЛОВ ОДИНАРНОГО ЛЕГИРОВАНИЯ $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$

В главе 4 показано, что оксиды химически активного неметаллического элемента бора, при использовании их в качестве флюса при выращивании кристаллов LiNbO_3 , будут существенно изменять физико-химические характеристики и структуру расплава и, как следствие, изменять структуру и физические характеристики кристалла LiNbO_3 [9–11]. При этом концентрация бора в кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ чрезвычайно мала ($\sim 1.0 \cdot 10^{-5} - 5.0 \cdot 10^{-4}$ мас%) [9], находится на уровне концентрации многих элементов, присутствующих в кристалле в следовых количествах. То есть бор практически не входит в кристаллы $\text{LiNbO}_3\text{:B}$. Модельные расчеты локализации элемента бора в структуре кристалла LiNbO_3 показали, что катионы B^{3+} , обладающие весьма малым ионным радиусом ($\sim 0.15 \text{ \AA}$), способны локализоваться не в октаэдрических O_6 , а в гораздо меньших по размеру тетраэдрических пустотах в составе групп $[\text{BO}_3]^{3-}$ структуры кристалла LiNbO_3 [9, 13]. Расчеты также показали, что нахождение катиона B^{3+} в составе группы $[\text{BO}_3]^{3-}$ в тетраэдрической пустоте рядом с ниобиевыми октаэдрами энергетически невыгодно. При этом сумма энергий кулоновского взаимодействия при нахождении катиона B^{3+} в тетраэдрических пустотах, граничащих с другими полиэдрами структуры, значительно ниже [9, 13]. Это либо литиевые, либо вакантные октаэдры O_6 структуры кристалла LiNbO_3 . Кроме того, это также относится к катионам B^{3+} , находящимся в кислородной плоскости, разделяющей кислородно-октаэдрические слои [9, 13]. Таким образом, модельные расчеты определили возможные положения катиона B^{3+} в структуре кристалла LiNbO_3 . Данные модельных расчетов были подтверждены методами спектроскопии КРС в области частот колебаний кислородных октаэдров O_6 ($\sim 550\text{--}900 \text{ см}^{-1}$), данными ИК-спектроскопии поглощения в области валентных колебаний ОН-групп ($\sim 3420\text{--}3550 \text{ см}^{-1}$) и методом полнопрофильного рентгеноструктурного анализа. Было показано в кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ относительно нелегированных кристаллов происходит заметное искажение кислородно-октаэдрических кластеров MeO_6 (Me – основные Li, Nb и примес-

ные катионы металлов) [9, 12, 14], вследствие изменения длин связей $\langle\text{O-O}\rangle$ и $\langle\text{Me-O}\rangle$ кислородно-октаэдрических кластеров MeO_6 при вхождении катионов B^{3+} в тетраэдрические пустоты структуры кристалла LiNbO_3 [Рентген]. Было показано также, что кристаллы $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ по стехиометрии (по величине $R = [\text{Li}]/[\text{Nb}]$ и геометрии кислородных октаэдров O_6 близки к кристаллам стехиометрического состава. Кроме того, в работе [15] впервые была подтверждена экспериментально и обоснована термодинамическими расчетами возможность повышения химической чистоты кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ при «очистке» расплава в системе $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ путем образования прочных боросодержащих соединений с катионами примесных металлов, которые, таким образом, выводятся из процесса кристаллизации.

Также в работе [15] на основе рассмотрения физико-химических характеристик, выраженных фазовой диаграммой системы $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$, рассмотрены особенности кристаллизации боросодержащего расплава, позволяющие получать концентрационно и оптически однородные кристаллы $\text{LiNbO}_3\text{:B}$. Показано, что возможность получения кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ высокого оптического качества определяется концентрацией бора в расплаве и ее изменением в процессе роста, механизмами кристаллизации и особенностями технологии выращивания. Показано также, что фазовая диаграмма системы $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ благоприятна для получения кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ высокого оптического качества, так как кристаллизация идет из двухфазной области и единственной кристаллизующейся фазой является LiNbO_3 [15]. Впервые в работе [15] показано, что при использованных концентрациях бора в расплаве возможно выращивание композиционно и оптически однородного кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ с подавленной фоторефракцией при использовании до 50% массы расплава. В то же время, например, при выращивании сильно легированных кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ или $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$, с подавленной фоторефракцией, исрасходованная доля расплава, позволяющая получить кристалл с высокой композиционной и оптической однородностью, не превышает, как правило, 20–25 % [16, 17]. Таким образом, одним из выводов работы [15] был тот вывод, что технологию кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ можно рассматривать как оптимальный с точки зрения временных и материальных затрат способ получения крупногабаритных композиционно и оптически однородных, оптически стойких кристаллов LiNbO_3 для преобразования лазерного излучения.

Монокристаллы одинарного легирования $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ (5.5 мол% MgO) обладают низким эффектом фоторефракции и используются в производстве функциональных элементов для преобразования лазерного излучения. В связи с этим, чрезвычайно интересной задачей оптического материаловедения является получение и исследование монокристаллов двойного легирования $\text{LiNbO}_3\text{:Mg:B}$ и сравнение их структурных и физико-химических характеристик с характеристиками монокристаллов одинарного $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$. В кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:Mg:B}$ нефоторефрактивная металлическая примесь (Mg) в концентрации, близкой к 5.5 мол% MgO , существенно понижает эффект фоторефракции, композиционную однородность и коэрцитивное поле, а неметаллическая примесь (B) также

понижает эффект фоторефракции, но при этом элемент бор повышает оптическую и композиционную однородность кристалла ниобата лития, т.е. делает кристалл более оптически совершенным. Кроме того, такое двойное легирование позволяет регулировать тип и количество точечных и комплексных дефектов с локализованными электронами, определяющих величину эффекта фоторефракции. Представляет интерес выполнить сравнительные исследования особенностей дефектной структуры свойств серии кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Mg:B}$, выращенных из шихты различного генезиса, синтезированной с использованием разных способов легирования, с целью выбора наиболее оптимального способа получения оптических материалов для преобразования лазерного излучения.

Ранее в работах [18–20] были изучены и описаны два различных способа получения легированной шихты $\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$. Первый способ – это твердофазный синтез смеси $(\text{Nb}_2\text{O}_5)\text{:}(\text{Li}_2\text{CO}_3)\text{:}(\text{MgO})\text{:}(\text{H}_3\text{BO}_3)$ (или твердофазное легирование, ТФЛ). Второй способ – это золь-гель синтез прекурсора $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:B:Mg}$ с последующим твердофазным синтезом смеси $(\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:B:Mg})\text{:}(\text{Li}_2\text{CO}_3)$ (или гомогенное легирование, ГЛ). В работах [18–20] были кратко исследованы некоторые физико-химические и акустические характеристики кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$, выращенные из шихты различного генезиса. Было показано, что при двойном легировании (Mg,B), так же, как и при монологировании (Mg) [17, 21], метод гомогенного легирования позволяет ввести в кристалл LiNbO_3 примеси магния примерно на 25% больше, чем метод твердофазного легирования при одинаковой концентрации примеси в расплаве и прочих равных условиях роста. Но в работах [18–20] никакого объяснения этому факту дано не было.

Нами были исследованы физико-химические особенности выращивания, структурные и оптические характеристики кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Mg:B}$. При этом кристаллы были выращены из боросодержащего расплава с использованием исходной шихты, полученной по разным технологиям твердофазного и гомогенного легирования. Важной задачей является поиск физико-химических и структурных причин различия коэффициентов распределения KD магния при выращивании кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$ и $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ из шихты гомогенного и твердофазного легирования, а также оценка влияния присутствия бора в расплаве на процесс роста кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$, их микроструктуру, композиционную и оптическую однородность. Кроме того, в работе с использованием полнопрофильного рентгеноструктурного анализа, используя подход, развитый в работах [23–25], выполнены сравнительные исследования структуры кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ и $\text{LiNbO}_3\text{:Mg:B}$, полученные методами твердофазного и гомогенного легирования. Структурные характеристики кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ и $\text{LiNbO}_3\text{:Mg:B}$ различного генезиса сравниваются характеристиками номинально-чистого близкого по составу к стехиометрическому кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$.

Выращивание оптически и композиционно однородных кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$ с двойным легированием является сложной технологической задачей. Легирующие добавки имеют радикально различающиеся ($K_{\text{DMg}} \approx 0.9\text{--}1.3$ [17, 21]; $K_{\text{DB}} \approx 1 \cdot 10^{-2}$ [9]) по величине коэффициенты распределения примеси. Следовательно, состав расплава вблизи фронта кристаллизации в процессе

выращивания кристалла может одновременно обогащаться одним и обедняться другим легирующим компонентом или с разной интенсивностью обогащаться обоими легирующими компонентами. Таким образом, состав легированного кристалла в процессе выращивания может существенно изменяться, что, как правило, приводит к понижению его композиционной и оптической однородности. В этом случае характеристики кристалла могут заметно различаться в различных его частях. Для минимизации подобных эффектов необходимо применять естественные для процесса роста кристалла изменения параметров. Это скорость вращения и перемещения кристалла, градиенты температуры в расплаве и ростовой зоне, а также различные сочетания этих параметров. В нашем случае эффективны такие технологические приемы, как применение специальной конструкции теплового узла, что создает малые градиенты температуры на фронте кристаллизации, использование малых скоростей кристаллизации, особую подготовку расплава перед выращиванием кристалла, длительный послеростовой отжиг и подходящие условия электротермической обработки кристалла.

Монокристаллы $\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$ и $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ выращивались из платинового тигля $\varnothing$ 85 мм в условиях малого (~ 3.0 град/см) осевого градиента в направлении полярной оси (z-срез) при скоростях вращения (~ 12 об/мин) и перемещения (~ 0.6 мм/час). При этом скорость приращения кристалла составляла ~ 0.8 мм/час. Выращивание кристаллов производили на ростовой установке «Кристалл-2», снабженной системой автоматического контроля диаметра кристалла.



Рис. 4.1. Образцы as-grown кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$, выращенных из шихты, полученной методами твердофазного и гомогенного легирования

Была использована конструкция теплового узла с двойным «утеплением», позволяющая создавать в объеме платинового экрана изотермическую зону для послеростового отжига кристалла и выращивать кристаллы $\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$ и $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ в условиях малого температурного градиента на фронте кристаллизации. Конструкция теплового узла была подобна той, что использована в

работе [22]. На рисунке 4.1б показаны образцы кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$, выращенных из шихты, полученной методами твердофазного и гомогенного легирования.

Процесс выращивания кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$ и $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ заканчивали при достижении веса кристалла $\leq \sim 200\text{--}250$ г. При этом кристаллизовалось порядка $\sim 20\text{--}25\%$ общей массы расплава. Параметры процесса роста кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$ и $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ подбирались исходя из необходимости получения плоского фронта кристаллизации, что должно обеспечивать достаточно высокое структурное совершенство кристалла и достигается экспериментальным подбором следующих параметров: скорости вытягивания, скорости вращения штока и температурного градиента на фронте кристаллизации. Приблизительный вес в процессе роста кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$ и $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ определялся по показаниям датчика веса ростовой установки, точный вес кристалла определялся путем взвешивания выросшего кристалла после отделения затравки от кристаллической були. Выращенные кристаллы имели плоский или слегка выпуклый (рис. 4.1) в расплав фронт кристаллизации и геометрические размеры: $\varnothing \approx 35\text{--}38$ мм, длину цилиндрической части $L_{\text{ц}} \approx 35\text{--}40$ мм.

Расплав перед началом роста кристалла выдерживался 8-11 часов в условиях перегрева на $180\text{--}200^\circ\text{C}$ относительно температуры плавления ($T_{\text{пл}} = 1263^\circ\text{C}$) ниобата лития для гомогенизации примеси в расплаве. После выращивания проводили термический отжиг (ТО) кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$ при 1230°C в ростовой установке в течение 15 часов и далее охлаждали его со скоростью ~ 50 град/час. Длительный послеростовой отжиг в изотермической зоне, такой же, как в работе [22], под платиновым экраном требуется для гомогенизации состава легированного кристалла и снятия термических и механических напряжений.

Монодоменизация кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$ и $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ проводилась посредством высокотемпературного электродиффузионного отжига, а именно: приложением постоянного электрического напряжения к полярным срезам кристалла в процессе его охлаждения со скоростью 20 град/час в температурном интервале $\sim 1230 - 730^\circ\text{C}$.

Номинально чистый близкий по составу к стехиометрическому кристалл $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$ (эталонный образец сравнения) выращивали методом HTTSSG (High temperature top seed solution growth) из-под флюса K_2O (с добавкой в расплав 5.5 мас% K_2O). Кристалл выращивали в воздушной атмосфере из платинового тигля $\varnothing 75$ мм в условиях сравнительно малого (2 град/см) осевого градиента в направлении полярной оси (z-срез) при постоянной скорости вращения (15 об/мин.) и перемещения (~ 0.23 мм/час). Скорость приращения кристалла составляла ~ 0.29 мм/час. Выращивание кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$ также производили на ростовой установке «Кристалл-2», (рис.4.1). Была также использована конструкция теплового узла, позволяющая создавать в объеме платинового экрана изотермическую зону для послеростового отжига кристаллов и выращивать кристаллы $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$ в условиях малого температурного градиента на фронте кристаллизации. Кристалл $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$ имел плоский фронт кристаллизации и геометрические размеры: $\varnothing \approx 30$ мм, длину цилиндрической части $L_{\text{ц}} \approx 35$ мм.

Кристаллы $\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$ и $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ выращивали из гранулированной шихты $\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$ и $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ конгруэнтного состава ($R = [\text{Li}]/[\text{Nb}] = 0.946$). При этом были выращены две серии кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$: из шихты, полученной методом гомогенного легирования и шихты, полученной методом твердофазного легирования, а также серия кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ из шихты, полученной методом твердофазного легирования и два кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$, полученных методом гомогенного легирования. В первом случае легирующие компоненты (бор и магний) вводили на стадии осаждения гидроксида ниобия из высокочистых фторидных ниобий-содержащих растворов и далее проводили высокотемпературный синтез-грануляцию смеси $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:B:Mg-Li}_2\text{CO}_3$. Подробная технологическая схема процесса синтеза шихты гомогенного легирования $\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$ представлена в работе [18]. Во втором случае проводили процесс синтеза-грануляции смесей $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-H}_3\text{BO}_3\text{-MgO}$ [19]. Бор добавляли в виде борной кислоты H_3BO_3 , а магний в виде оксида магния MgO . Для кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ твердофазного легирования проводили процесс синтеза-грануляции смеси $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-MgO}$, а для двух кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ ГЛ – синтез-грануляцию смеси $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:Mg-Li}_2\text{CO}_3$. При получении пентаоксида $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:Mg}$ магний вводили на стадии осаждения гидроксида ниобия из высокочистых фторидных ниобий-содержащих растворов. При этом использовали H_3BO_3 и MgO высокой степени чистоты с концентрацией посторонних примесей на уровне $< 5 \cdot 10^{-4}$ мас%.

Выращивание кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$ производили методом HTTSSG из номинально чистой гранулированной шихты конгруэнтного состава ($\text{Li/Nb} \approx 0.946$) с добавлением в расплав 5.5 мас% K_2O высокой степени чистоты с концентрацией посторонних примесей на уровне $< 6 \cdot 10^{-4}$ мас%.

Для синтеза шихты использовался пентаоксид ниобия Nb_2O_5 марки А, выпущенный с использованием Технических условий № 1763-025-00545484-2000 на Solikamsk magnezium works (Solikamsk, Russian Federation) и карбоната лития Li_2CO_3 высокой степени чистоты с концентрацией посторонних примесей на уровне $< 3 \cdot 10^{-4}$ мас%. При расчете необходимого количества Li_2CO_3 для получения шихты LiNbO_3 , имеющей состав конгруэнтного плавления ($[\text{Li}]/[\text{Nb}] = 0.946$), учитывали содержание магния в смеси. Ввиду малой концентрации бора, сравнимой с концентрацией следовых количеств посторонних примесей, расчет необходимого количества Li_2CO_3 осуществляли без учета содержания бора в шихте. Синтез-грануляцию каждого вида смеси ($\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:B:Mg-Li}_2\text{CO}_3$; $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-H}_3\text{BO}_3\text{-MgO}$; $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-MgO}$ и $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:Mg-Li}_2\text{CO}_3$) проводили при температуре $\sim 1235\text{--}1245^\circ\text{C}$ в течение 5 ч. Скорость нагрева смесей составляла $\sim 200^\circ\text{C/ч}$. В результате получали гранулированную шихту с высокой насыпной плотностью ($\sim 2.8\text{--}2.9$ г/см³).

Серия из 4-х кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$ гомогенного легирования была выращена из гомогенно легированной шихты с концентрацией магния $[\text{MgO}] = 3.4$ мол% и $[\text{B}] = 0.009$ мас%) путем пошагового разбавления исходного расплава. После выращивания каждого кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$ проводилась догрузка номинально чистой шихтой ниобата лития конгруэнтного состава

к плаву, оставшемуся в тигле после выращивания предыдущего кристалла. Исследованный диапазон концентрации магния в расплаве составил 2.5–3.4 мол%.

Серия из 4-х кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$ твердофазного легирования была выращена из шихты твердофазного легирования с концентрацией магния $[\text{MgO}] = 3.66$ мол% и $[\text{B}] = 0.009$ мас%) также путем пошагового разбавления исходного расплава. Исследованный диапазон концентрации магния в расплаве составил 2.67–3.66 мол%.

Серия из 4-х кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ твердофазного легирования была выращена из шихты с исходной концентрацией магния $[\text{MgO}] = 5.2$ мол% также путем пошагового разбавления исходного расплава. Исследованный диапазон концентрации магния в расплаве составил 3.4–5.2 мол%.

Были выращены также два кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ гомогенного легирования с концентрацией примеси в кристалле 4.7 и 5.0 мол%, соответственно.

Для определения концентрации примесей в кристалле после проведения послеростового термического отжига (ТО) с верхней (конусной – концентрация C_k) и нижней (торцевой – концентрация C_n) частей кристаллической були срезали пластины толщиной 0.8 мм для приготовления порошковых проб. Концентрацию магния в шихте и кристаллах определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии (ICPS-9000 фирмы Shimadzu) с точностью до $4 \cdot 10^{-4}$ %, содержание бора – методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС ИСП) с точностью до $1 \cdot 10^{-6}$ %. Рентгенофазовый анализ (РФА) шихты и кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$ проводили на дифрактометре XRD-6100 (Shimadzu, Япония). Для идентификации фаз использовали электронную порошковую базу International Center for Diffraction Data (ICDD).

Примесный состав прекурсора $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:B:Mg}$ и шихты $\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$ и $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$, полученной методами гомогенного и твердофазного легирования, определенный методами спектрального анализа, приведен в табл. 4.1.

Табл. 4.1. Концентрация примесей в прекурсор $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:B:Mg}$, шихте $\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$ и шихте $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$, полученных методами гомогенного и твердофазного легирования

Элементы		Mn	Ni	Al	Fe	Cr, Cu, V	Pb, Sn	Bi	Si, Ti, Mo, Ca, Co	Sb	Zr
$C \cdot 10^{-3}$, мас%	прекурсор $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:B:Mg}$	<0.2	<0.2	<0.3	<0.3	0.25	<0.4	0.5	0.8	1.1	0.5
	ГЛ шихта $\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$	<0.3	<0.25	<0.5	<0.35	0.3	<0.5	0.5	0.9	1.4	1
	ТФЛ шихта $\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$	<0.3	<0.3	<0.6	<0.4	0.3	<0.4	0.5	0.8	1.3	1
	ТФЛ шихта $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$	<0.2	<0.3	<0.4	<0.3	<0.35	<0.5	0.4	0.7	1.0	0.8
	ГЛ шихта $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$	<0.2	<0.4	<0.5	<0.3	<0.2	<0.4	<0.5	0.6	0.9	0.7

В таблице 4.2 приведены концентрации магния в кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$ и $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$, выращенных с применением различных способов легирования. На основе табл. 4.2 в статье применена маркировка кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$, и $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$. Например, образец B:Mg1-ГЛ означает кристалл $\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$ № 1 из табл. 4.2, полученный методом гомогенного легирования с концентрацией магния в нем 4.2 мол%. Образец Mg4-твердофазное легирование означает кристалл $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ № 4 из табл. 4.2, полученный методом твердофазного легирования с концентрацией магния в нем 3.4 мол% и т.д.

Табл. 4.2. Концентрация примеси и коэффициент распределения K_D магния в кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$, и $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ различного генезиса и состава

№	$\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$, мол%, ГЛ	K_D	$\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$, мол%, ТФЛ	K_D	$\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$, мол%, ТФЛ	K_D	$\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$, мол%, ГЛ	K_D
1	4.2	1.22	3.87	0.97	5.2	0.89	5.0	1.15
2	3.9	1.35	3.25	0.965	4.9	0.96	4.74	1.20
3	3.7	1.38	2.73	0.96	4.2	1.05		
4	3.6	1.47	2.56	0.96	3.4	1.15		

Для объяснения столь сильного расхождения величин коэффициентов распределения K_D магния при выращивании кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$ и $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ из шихты, полученной методами твердофазного и гомогенного легирования, необходимо рассмотреть химические и физико-химические особенности синтеза шихты и выращивания кристаллов. Принципиальной разницей этих двух способов синтеза шихты является различная последовательность легирования исходного компонента (Nb_2O_5), что приводит при выращивании кристалла из легированного расплава к конкуренции лития и металлической примеси (Mg) за октаэдрические позиции в структуре кристалла ниобата лития. В случае твердофазного легирования при синтезе смеси $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-MgO-H}_3\text{BO}_3$ одновременно происходят два процесса: формирование фазы ниобата лития на основе Nb_2O_5 и легирование этой фазы магнием. В случае гомогенного легирования – предварительно полученный методом золь-гель синтеза прекурсор $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:B:Mg}$, состоящий из смеси двух фаз, обогащенных следовыми количествами бора (ниобата магния – $\text{Mg}_{0.67}\text{Nb}_{11.33}\text{O}_{29}\text{:B}$ и пентаоксида ниобия – $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:Mg:B}$), затем спекается с карбонатом лития (Li_2CO_3). При гомогенном легировании именно последовательность химических реакций в смеси $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:Mg:B-Mg}_{0.67}\text{Nb}_{11.33}\text{O}_{29}\text{:B-Li}_2\text{CO}_3$ позволяет магнию занять те позиции в структуре одной из фаз прекурсора (по видимому, $\text{Mg}_{0.67}\text{Nb}_{11.33}\text{O}_{29}\text{:B}$), которые после формирования монофазы ниобата лития при взаимодействии с Li_2CO_3 станут октаэдрическими позициями в структуре кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$, занятыми катионами Mg^{2+} . Это, по нашему мнению, и определяет существенно более высокие значения коэффициентов распределения K_D магния при гомогенном легировании кристаллов LiNbO_3 по сравнению с ТФЛ, (табл. 4.2).

При переходе шихты в расплавленное состояние в значительной степени наследуется остов структурообразующего исходного соединения с заметными отличиями в структуре (гомогенно-легированная и твердофазно легированная шихта) расплава. Это однозначно должно приводить к различию в составе и структуре ионных кластеров в расплаве. На рисунке 4.2а показана квазитройная диаграмма состояния системы $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Li}_2\text{O-MgO}$ [25]. На диаграмме состояния кружками отмечены области исходных составов при легировании, которые находятся на разных сторонах фазового треугольника. Так, при получении твердофазно легированной шихты исходным соединением является $\text{Nb}_2\text{O}_5(\text{LiNbO}_3)$, находящийся на стороне $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Li}_2\text{O}$, а в случае гомогенно-легированной шихты таковым является прекурсор, состоящий из двух фаз: $\text{Mg}_{0.67}\text{Nb}_{11.33}\text{O}_{29}$ и $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:Mg}$, расположенный на стороне $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-MgO}$. Из диаграммы состояния $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Li}_2\text{O-MgO}$ видно, что соединение LiNbO_3 имеет довольно протяженную область гомогенности, что означает существование в этой концентрационной области ионных комплексов в расплаве с определенной разницей в структурно-композиционном аспекте. На квазидвойной диаграмме состояния $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-MgO}$ [26], отображенной на рис. 2б, область гомогенности Nb_2O_5 , существующая при выполнении условий термодинамического равновесия, располагается выше 1100°C и не достигает даже ~ 1 мол. % MgO . В интересующем нас концентрационно-температурном диапазоне отчетливо наблюдается двухфазная область. В условиях, когда термодинамическое равновесие не достигнуто в этом концентрационном диапазоне, вместо фазы MgNb_2O_6 (№88–0708 ICDD) образуются другие формы ниобата магния, в нашем случае это $\text{Mg}_{0.67}\text{Nb}_{11.33}\text{O}_{29}$ (№26-1218 ICDD).

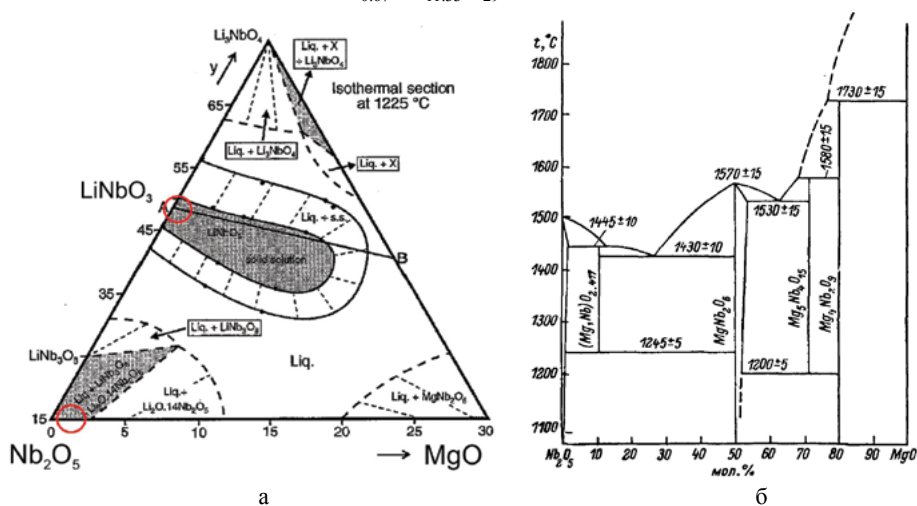


Рис. 4.2. Часть системы Li-Nb-Mg-O (а) изотермический разрез при 1225°C в квазитройной диаграмме состояния $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-MgO}$ [25], (б) квазидвойная диаграмма состояния $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-MgO}$ [26]

Еще одним доказательством наследования структуры шихты в расплаве может служить зависимость коэффициента распределения K_D от концентрации магния в кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$ и $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$, представленная на рис. 4.3. Кривая

1, относящаяся к выращиванию кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$ из твердофазно легированной шихты, показывает, что K_D изменяется слабо и его концентрационная зависимость по мере увеличения концентрации магния плавно приближается к значению $K_D = 1$, максимально благоприятному для выращивания композиционно и оптически однородных кристаллов LiNbO_3 (рис. 4.3(1)). Данная зависимость аппроксимируется нелинейной функцией $y = 0,97 - 23789 \cdot 0,0049x$ с коэффициентом корреляции 0,99. Зависимость 2, характеризующая выращивание кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$ из гомогенно-легированной шихты, аппроксимируется линейной функцией $y = 2,57 \cdot x - 0,31$ с коэффициентом корреляции 0,93, (рис. 4.3(2)). Коэффициент распределения в этом случае в целом существенно выше, чем при выращивании кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$ из твердофазно легированной шихты, (рис. 4.3(1 и 2)). Кроме того, для кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$ из гомогенно-легированной шихты наблюдается резкое снижение K_D на весьма коротком концентрационном интервале, что вне сомнения усложняет технологический процесс получения композиционно и оптически однородных кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$ с заданной концентрацией примеси, (рис. 4.3(2)).

Таким образом, влияние генезиса исходной шихты при прочих равных условиях роста кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$ наиболее ярко проявляется в поведении концентрационной зависимости $K_D = f([\text{Mg}])$. Эти зависимости не только аппроксимируются различными функциями, но и имеют противоположные направления: с увеличением концентрации магния при ТФЛ K_D слегка растет, а при гомогенном легировании – резко уменьшается, (рис. 4.3(1 и 2)). Для кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$, полученных из шихты твердофазного легирования, величина K_D существенно ниже, чем для кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$, полученных из шихты гомогенного легирования, а зависимость $K_D = f([\text{Mg}])$ также близка к линейной, (рис. 4.3(2 и 3)). При этом уменьшение K_D с ростом концентрации магния происходит существенно менее резко и K_D имеет значения как выше, так и ниже 1. Следует отметить, что для кристаллов двух исследованных $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$, полученных методами гомогенного легирования, также наблюдается уменьшение K_D при увеличении концентрации магния, (табл. 4.2).

Таким образом, можно сделать вывод, что радикальное влияние на физико-химические условия кристаллизации магнийсодержащих кристаллов ниобата лития оказывает как способ легирования, так и присутствие бора в расплаве.

На рисунке 4.3 приведен еще один яркий иллюстративный момент такого влияния: кружками отмечены кристаллы $\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$ и $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$, выращенные из расплавов с одинаковой концентрацией магния, но различным генезисом шихты, содержащей и не содержащей бор.

Влияние бора при твердофазном легировании на физико-химические условия кристаллизации магнийсодержащих кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$ и $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ ярко проявляются в ходе зависимостей $K_D = f([\text{Mg}])$, (рис. 4.3(1 и 3)). Поведение зависимостей демонстрирует, насколько сильно влияние на рост кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$ оказывает даже столь незначительная концентрация бора в расплаве ($[\text{B}] = 0.009 \text{ мас\%}$), (рис. 4.3(1 и 3)). Из рисунка 4.3 отчетливо видно, что присутствие бора в расплаве, по крайней мере, для случая твердофазного

легирования заметно повышает композиционную однородность кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$, поскольку в присутствии бора K_D приближается к единице и практически не зависит от концентрации магния в расплаве.

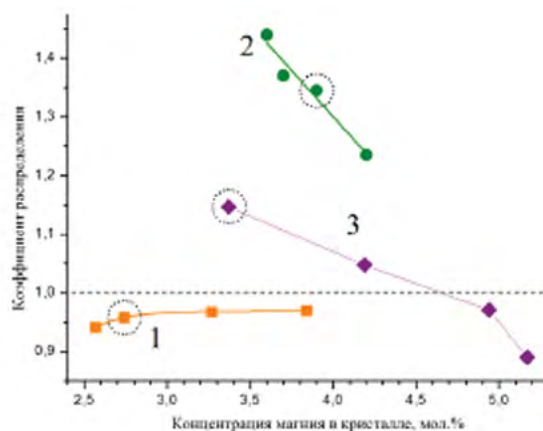


Рис. 4.3. Зависимость K_D от концентрации магния в кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$, выращенных из шихты твердофазного легирования (1) и шихты гомогенного легирования (2), а также в кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$, выращенных из шихты твердофазного легирования – (3). На графике кружками отмечены кристаллы $\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$ и $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$, выращенные из расплавов с одинаковой концентрацией магния

В этом случае химические свойства бора как сильного комплексообразователя сужают спектр разнообразия ионных комплексов в расплаве и увеличивают область гомогенности $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ в квазитройной системе $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-MgO}$. В то же время, заметного влияния бора на фазовый состав прекурсора $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:B:Mg}$ в твердом состоянии зафиксировано не было. В работе [27] был проведен подробный анализ полифазового состава прекурсора $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:Mg}$, полученного золь-гель методом. При этом на дифрактограммах этого прекурсора $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:Mg}$ и прекурсора $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:B:Mg}$, полученных золь-гель методом, не обнаружено различий ни в количестве отражений, ни в их интенсивностях, (рис. 4.4). Таким образом, присутствие бора не приводит к монофазности прекурсора $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:B:Mg}$ в твердом состоянии. Бор, как сильный комплексообразователь, активно влияет именно на расплавленное состояние шихты ниобата лития, не внося при этом заметных изменений в структуру твердофазного состояния исходных борсодержащих компонентов.

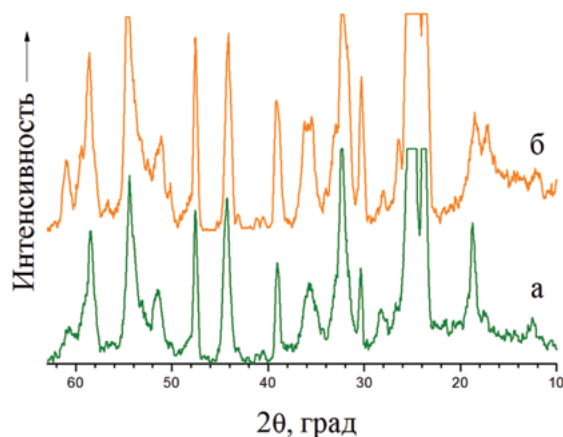


Рис. 4.4. Дифрактограммы прекурсоров $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:B:Mg}$ (а) и $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:Mg}$ (б), полученных золь-гель методом и прокаленных при 1000°C

4.2. ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ $\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$ МЕТОДАМИ ПОЛНОПРОФИЛЬНОГО РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА

Различия в дефектной структуре кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$ разного генезиса однозначно подтверждаются методами полнопрофильного рентгеноструктурного анализа, проведенного для двух кристаллов каждого типа легирования.

Все зарегистрированные рентгенограммы кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Mg:B}$, полученных методами твердофазного и гомогенного легирования, соответствовали рентгенограмме ниобата лития с пространственной группой симметрии $R3c$

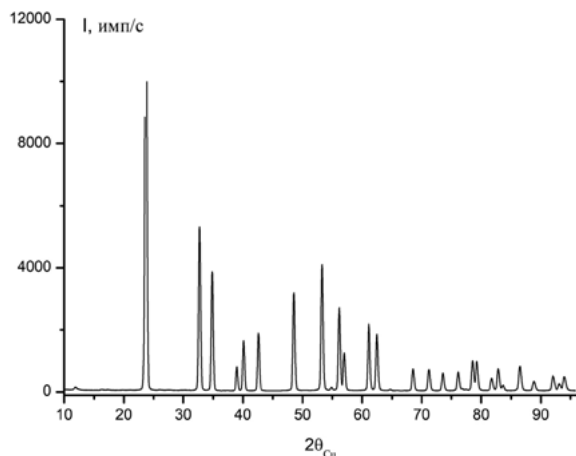


Рис. 4.5. Рентгенограмма ниобата лития $\text{LiNbO}_3\text{:Mg:B}$ ([Mg] = 3.6 мол%)

(сегнетоэлектрическая фаза). Наиболее интенсивное отражение на рентгенограммах исследуемых кристаллов появляется под углом рассеяния 23.7° . На рисунке 4.5 в качестве примера приведена рентгенограмма кристалла B:Mg4-ГЛ , полученного методом гомогенного легирования ([Mg] = 3.6 мол%).

В таблице 4.3 приведены уточненные значения координат (x/a , y/b , z/c) атомов, периодов (a , c) элементарной ячейки, заселенностей соответствующих позиций (G) в решетке, а

также значения факторов недоверности для двух кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Mg:B}$, полученных методом гомогенного легирования. Положение бора в структуре не определялось в связи с малой концентрацией $\sim 10\text{--}4$ мас%.

Табл. 4.3. Результаты полнопрофильного анализа. Модели расположения собственных и примесных дефектов в кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:Mg:B}$, полученных методом гомогенного легирования. Периоды элементарной ячейки a , c ; концентрация магния — $C(\text{Mg})$, весовой профильный R_{wp} и профильный R_p факторы недоверности

Гомогенное легирование									
$C_{\text{B}}(\text{Mg}) = (2.5) \text{ 3.6 мол\%};$ $R_{\text{wp}}(\%) = 4.08, R_p(\%) = 5.21$ $a = 5.1469 \text{ \AA}, c = 13.8578 \text{ \AA}$					$C_{\text{B}}(\text{Mg}) = 4.2 \text{ мол\%}$ $R_{\text{wp}}(\%) = 8.16, R_p(\%) = 11.09$ $a = 5.1449 \text{ \AA}, c = 13.8519 \text{ \AA}$				
ион	G	x/a	y/b	z/c		G	x/a	y/b	z/c
Nb	0.96	0	0	0	Nb	0.934	0	0	0
O	1.0	.04992	.34165	.0637	O	1.0	.05595	.3201	.0661

Гомогенное легирование									
$C_B(\text{Mg}) = (2.5) \ 3.6 \text{ мол\%};$ $R_{\text{wp}}(\%) = 4.08, R_p(\%) = 5.21$ $a = 5.1469 \text{ \AA}, c = 13.8578 \text{ \AA}$					$C_B(\text{Mg}) = 4.2 \text{ мол\%}$ $R_{\text{wp}}(\%) = 8.16, R_p(\%) = 11.09$ $a = 5.1449 \text{ \AA}, c = 13.8519 \text{ \AA}$				
Li	0.98	0	0	.2811	Li	0.954	0	0	.2779
Nb _{Li}	0.01	0	0	.2784	Nb _{Li}	0.017	0	0	.2832
Nb _{окт}	0.013	0	0	.1210	Nb _{окт}	0.018	0	0	.1495
Mg _{Li}	0.01	0	0	.2913	Mg _{Li}	0.019	0	0	.2700
Mg _{окт}	0.019	0	0	.1469	Mg _{окт}	0.024	0	0	.1590

Для кристалла стехиометрического состава $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$ значения периодов элементарной ячейки были равны: $a = 5.1428 \text{ \AA}, c = 13.8443 \text{ \AA}$. Легирование кристалла LiNbO_3 магнием и бором методом гомогенного легирования приводит к увеличению значений периодов элементарной ячейки по сравнению с соответствующими данными для кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$.

Анализируя данные рентгеноструктурного анализа, представленные в табл. 4.3, можно констатировать, что примесь (Mg) в случае гомогенно-легированных кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Mg:B}$ занимает регулярную позицию лития и пустой кислородный октаэдр. При этом коэффициент заселенности пустого октаэдра выше, чем коэффициент заселенности позиции лития в обоих исследованных образцах. Кроме того, с увеличением концентрации магния увеличивается количество дефектов по ниобию: Nb_{Li} , $\text{Nb}_{\text{окт}}$ и V_{Nb} .

В образце B:Mg4-ГЛ ($C(\text{Mg}) = (2.5) \ 3.6 \text{ мол\%}$;) магний смещен от регулярной позиции лития по направлению к центру октаэдра. При увеличении концентрации в образце B:Mg1 -гомогенного легирования направление смещения магния меняется на противоположное. Различный характер расположения примесных атомов в литиевом кислородном октаэдре указывает на то, что при разных концентрациях магния дефект будет оказывать различное влияние на сегнетоэлектрические свойства, в частности, на суммарное значение спонтанной поляризации. Аналогичная ситуация наблюдается для собственного дефекта Nb_{Li} .

В таблице 4.4 приведены уточненные значения координат ($x/a, y/b, z/c$) атомов, периодов (a, c) элементарной ячейки, заселенностей соответствующих позиций (G) в решетке, а также значения факторов недоверности для двух исследуемых кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Mg:B}$, полученных методом твердофазного легирования.

В кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:Mg:B}$, полученных методом твердофазного легирования, также наблюдается увеличение значений периодов элементарной ячейки, по сравнению с данными для кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$. Но, в отличие от кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Mg:B}$, полученных методом гомогенного легирования, магний занимает только позицию лития. При этом так же, как и в кристаллах, полученных методом гомогенного легирования, наблюдаются смещения магния в октаэдре от регулярной позиции лития. При концентрации 3.25 мол%

магний смещается к центру октаэдра, а при большей концентрации 3.87 мол% – к кислородной плоскости. Однако эти смещения незначительны по сравнению с данными для кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Mg:B}$, полученных методом гомогенного легирования.

Табл. 4.4. Результаты полнопрофильного анализа. Модели расположения собственных и примесных дефектов в кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:Mg:B}$, полученных методом твердофазного легирования. Периоды элементарной ячейки a , c ; концентрация магния – $C(\text{Mg})$, весовой профильный R_{wp} и профильный R_p факторы недовосточности

ТФЛ									
$C(\text{Mg}) = 3.25 \text{ мол\%};$ $R_{\text{wp}}(\%) = 4.68, R_p(\%) = 6.89$ $a = 5.1453 \text{ \AA}, c = 13.8528 \text{ \AA}$					$C(\text{Mg}) = 3.87 \text{ мол\%}$ $R_{\text{wp}}(\%) = 3.83, R_p(\%) = 4.94$ $a = 5.1475 \text{ \AA}, c = 13.8584 \text{ \AA}$				
ион	G	x/a	y/b	z/c		G	x/a	y/b	z/c
Nb	0.96	0	0	0	Nb	0.94	0	0	0
O	1.0	.0549	.3361	.0633	O	1.0	.0519	.3451	.0643
Li	0.955	0	0	.2810	Li	0.95	0	0	.2812
Nb_{Li}	0.01	0	0	.2808	Nb_{Li}	0.01	0	0	.2759
$\text{Nb}_{\text{окт}}$	0.02	0	0	.1040	$\text{Nb}_{\text{окт}}$	0.004	0	0	.1140
Mg_{Li}	0.035	0	0	.2822	Mg_{Li}	0.039	0	0	.2800

Таким образом, рентгеноструктурные исследования позволили объяснить существенное увеличение коэффициента распределения магния K_D в кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:Mg:B}$ гомогенного легирования по сравнению с кристаллами $\text{LiNbO}_3\text{:Mg:B}$ твердофазного легирования с позиции точечной дефектной структуры кристаллов. Так, в кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:Mg:B}$ гомогенного легирования магний занимает регулярную позицию лития (Mg_{Li}) и пустой кислородный октаэдр ($\text{Mg}_{\text{окт}}$), что является следствием наследования кристаллом структуры прекурсора, состоящего из смеси фаз $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:Mg:B-Mg}_{0.67}\text{Nb}_{11.33}\text{O}_{29}\text{:B}$. То есть магний, встраивающийся в кислородные октаэдры при золь-гель синтезе прекурсора, остается в них при синтезе фазы ниобата лития. Далее при выращивании кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:Mg:B}$ из расплава эти октаэдры с локализованными катионами магния соответствуют пустым октаэдрам структуры LiNbO_3 . В то же время, в кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:Mg:B}$ твердофазного легирования магний занимает только регулярные позиции лития, которые примесь занимает при синтезе фазы LiNbO_3 из смеси $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-MgO-H}_3\text{BO}_3$. Такое различие дефектной структуры и обеспечивает различие в величине коэффициентов распределения магния K_D в кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:Mg:B}$ ГЛ и $\text{LiNbO}_3\text{:Mg:B}$ твердофазного легирования.

Из уточненных значений координат атомов и периодов элементарной ячейки кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Mg:B}$ и кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$ рассчитывались расстояния Me-O (Me: Nb, Li, Mg) в соответствующих кислородных октаэдрах. Полученные данные приведены в табл. 4.5.

Табл. 4.5. Межионные расстояния, рассчитанные для исследованных кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Mg:B}$ разного генезиса и данные для кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$

Пары атомов	$\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$	Гомогенное легирование		Прямое легирование	
$C_B(\text{Mg})$, мол %		3.6	4.2	3.25	3.87
длины связей Li-O, Nb-O в LiO_6 , NbO_6 октаэдрах					
Li-O	2.244	2.250	2.346	2.253	2.246
Li-O	2.143	2.075	2.131	2.112	2.074
Nb-O	2.099	2.126	2.148	2.135	2.110
Nb-O	1.839	1.866	1.777	1.831	1.882
длины связей $\text{Nb}_{\text{Li}}\text{-O}$, $\text{Mg}_{\text{Li}}\text{-O}$					
$\text{Nb}_{\text{Li}}\text{-O}$	2.270	2.277	2.294	2.255	2.299
$\text{Nb}_{\text{Li}}\text{-O}$	2.132	2.062	2.154	2.111	2.050
$\text{Mg}_{\text{Li}}\text{-O}$	-	2.151	2.426	2.241	2.256
$\text{Mg}_{\text{Li}}\text{-O}$	-	2.127	2.102	2.118	2.068

В случае гомогенного легирования степень искажения литиевого октаэдра LiO_6 в кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:Mg:B}$ растет, то есть увеличивается разница между длинными и короткими расстояниями Li-O по сравнению с данными для кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$. В кристалле $\text{LiNbO}_3\text{:Mg:B}$, полученном методом твердофазного легирования с концентрацией магния 3.25 мол%, наблюдается минимальная из исследованных кристаллов разница между короткими и длинными расстояниями в литиевом октаэдре – 0.141 Å.

В кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:Mg:B}$, полученных методом гомогенного легирования, степень искажения регулярного ниобиевого октаэдра растет с увеличением концентрации магния. При концентрации магния (2.5) 3.6 мол% разница между короткими и длинными расстояниями Nb-O равна 0.26 Å, что примерно соответствует кристаллу $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$. При концентрации магния 4.2 мол% данная величина увеличивается до 0.371 Å. В кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:Mg:B}$, полученных методом твердофазного легирования, наблюдается обратная ситуация.

В образцах $\text{LiNbO}_3\text{:Mg:B}$ твердофазного легирования вхождение магния в литиевый октаэдр (Mg_{Li}) не приводит к сильным его искажениям. В то же время, в образцах $\text{LiNbO}_3\text{:Mg:B}$ гомогенного легирования при вхождении магния в регулярные литиевые позиции наблюдаются заметные изменения длин связей в октаэдре MgLiO_6 по сравнению с соответствующими данными для регулярного октаэдра LiO_6 .

Таким образом, в зависимости от технологии получения кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Mg:B}$ заметно изменяется их структурное состояние. В образцах $\text{LiNbO}_3\text{:Mg:B}$, полученных методом гомогенного легирования, магний занимает регулярные позиции лития (Mg_{Li}) и регулярные пустые октаэдры ($\text{Mg}_{\text{окт}}$), а в образцах, полученных методом твердофазного легирования, – только литиевые

позиции (Mg_{Li}). При этом в кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:Mg:B}$, полученных методом гомогенного легирования, вхождение магния в литиевую позицию приводит к заметным изменениям расстояний Me-O (Me: Mg) в соответствующем октаэдре MgLiO_6 . Легирование LiNbO_3 магнием и бором вне зависимости от способа легирования приводит к увеличению периодов элементарной ячейки по сравнению с кристаллом $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$. При этом кристалл $\text{LiNbO}_3\text{:Mg:B}$, полученный методом твердофазного легирования, с концентрацией магния 3.87 мол%, содержит наименьшее количество собственных дефектов из всех исследованных кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Mg:B}$. Очевидно, что разные типы дефектов в кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:Mg:B}$ твердофазного и гомогенного легирования будут оказывать различное влияние на физические свойства, о чем говорит характер их расположения в структуре кристалла.

Для оценки влияния бора на структуру кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Mg:B}$ методами полнопрофильного рентгеноструктурного анализа произведено исследование дефектной структуры одного кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ твердофазного легирования и двух кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ гомогенного легирования. Целью исследования было установление моделей внедрения и характера распределения примесных и собственных дефектов, возникающих при вхождении Mg в решетку. Для решения этой задачи также был использован рентгеноструктурный анализ, на основе данных которого возможна разработка моделей характера расположения собственных дефектов в решетке ниобата лития [16, 28].

Были исследованы два кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ гомогенного легирования с концентрацией магния 5.0 и 4.74 мол% (Mg1-ГЛ и Mg2-ГЛ), соответственно, и один кристалл $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ твердофазного легирования с концентрацией магния 4.9 мол% (Mg2-ТФЛ). Кристаллы $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ гомогенного легирования получены из шихты, синтезированной с использованием прекурсора $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:Mg}$. Рентгенограммы исследованных образцов кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ подобны и соответствуют рентгенограмме ниобата лития с пространственной группой симметрии $R3c$. В таблице 4.6 представлены уточненные методом полнопрофильного анализа значения периодов элементарной ячейки кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$.

Табл. 4.6. Уточненные методом полнопрофильного анализа (методом Ритвельда) значения периодов элементарной ячейки кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$

№ образца		Mg1-ГЛ	Mg2-ТФЛ	Mg2-ГЛ
$\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$	$C_{\text{в}}, \text{ мол\%}$	5.0	4.9	4.74
	$a, \text{ \AA}$	5.1503	5.1506	5.1488
	$c, \text{ \AA}$	13.8687	13.8693	13.8644

Анализ полученных данных показывает, что во всех исследуемых образцах кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ разного генезиса значение периода с практически совпадают и выше на $\sim 0.02\text{\AA}$, чем таковые значения в кристалле $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$. Значения периода a также выше, чем в кристалле $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$. В образце

$\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ (Mg2-ГЛ) при концентрации примеси 4.74 мол% значение периода а меньше, чем соответствующие значения в остальных исследуемых образцах кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$.

В целом во всех вариантах легирования кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ значения обоих периодов элементарной ячейки близки и выше, чем значения периодов в решетке кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$. Это совпадает с результатами для кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Mg:B}$, полученных методами гомогенного и твердофазного легирования, (табл. 4.3 и 4.4).

После уточнения профильных параметров рентгенограммы, к которым относятся и периоды ячейки, уточнялись структурные характеристики кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$: тепловые параметры, координаты атомов, коэффициенты заполнения позиций. В процессе уточнения были рассмотрены все известные из литературных данных модели собственных дефектов конгруэнтных кристаллов ниобата лития и модели размещения атомов примеси при легировании. Критериями выбора той или иной модели служили значения факторов недостоверности, а также устойчивость параметров модели в ходе уточнения. Результаты уточнения структурных характеристик исследованных кристаллов ниобата лития, легированных магнием, приведены в табл. 4.7.

Табл. 4.7. Уточненные значения координат атомов (x/a, y/b, z/c) и коэффициентов заполнения позиций G в кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$

	G	x/a	y/b	z/c		G	x/a	y/b	z/c
Образец Mg1-ГЛ: $C_B = 5.0$ мол%					Образец Mg2-ТФЛ: $C_B = 4.9$ мол%				
$R_{wp}(\%) = 13.42, R_p(\%) = 11.18$					$R_{wp}(\%) = 10.57, R_p(\%) = 7.54$				
Nb	0.91	0	0	0	Nb	0.91	0	0	0
O	1.00	0.0798	0.3308	0.0664	O	1.00	0.0726	0.3285	0.0649
Li	0.96	0	0	0.2836	Li	0.926	0	0	0.2852
Nb_{Li}	0.013	0	0	0.2864	Nb_{Li}	0.023	0	0	0.28
Nb_{okt}	0.025	0	0	0.13	Nb_{okt}	0.015	0	0	0.16
Mg_{Li}	0.025	0	0	0.2712	Mg_{Li}	0.06			0.123
Mg_{okt}	0.031	0	0	0.128	Mg_{okt}	0	0	0	
Образец Mg2-ГЛ: $C_B = 4.74$ мол%									
$R_{wp}(\%) = 11.44, R_p(\%) = 8.38$									
Nb	0.91	0	0	0					
O	1	0.0642	0.3332	0.0664					
Li	0.95	0	0	0.292					
Nb_{Li}	0.011	0	0	0.278					
Nb_{okt}	0.027	0	0	0.122					
Mg_{Li}	0.025	0	0	0.27					
Mg_{okt}	0.02	0	0	0.127					

Анализируя полученные данные (табл. 4.7), можно констатировать, что во всех исследуемых образцах коэффициент заселенности позиций ниобия примерно совпадает – $G \sim 0.91$, и возникают вакансии по ниобию. При этом часть атомов ниобия находится в пустом октаэдре и в позиции лития. Следует отметить, что общая суммарная заселенность этих позиций ниобием в исследуемых образцах вне зависимости от способа легирования составляет ~ 0.038 . В образцах кристаллов Mg1-ГЛ и Mg2-ГЛ при концентрациях легирующей примеси 5.0 и 4.74 мол% большая часть ниобия находится в пустом октаэдре. В то же время, в образце $\text{LiNbO}_3\text{:Mg Mg2-ТФЛ}$ большая часть атомов ниобия находится в позиции лития, образуя антиструктурные дефекты Nb_{Li} .

В кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:Mg:B}$ гомогенного легирования заселенность ниобием пустых октаэдров также выше, чем позиция лития, но разница не столь значительна, как в кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:Mg ГЛ}$.

В кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ гомогенного легирования магний (подобно ниобию) занимает как вакантные октаэдры, так и позиции лития в кристаллической решетке ниобата лития, (табл. 4.7). Вхождение примесного катиона Mg^{2+} в вакантный октаэдр приводит к дополнительному увеличению дефектности структуры кристалла ниобата лития вследствие нарушения существующего порядка следования катионов и вакансий вдоль полярной оси кристалла. При таком внедрении могут образовываться комплексные дефекты: так как расстояние между ионами металлов должно быть больше суммы атомных радиусов, то вероятно возникновение рядом вакансии ниобия или лития. В кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:Mg:B}$ гомогенного легирования также наблюдается вхождение примеси магния в позиции лития и пустые октаэдры, (табл. 3). В этом кристаллы $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ гомогенного легирования и $\text{LiNbO}_3\text{:Mg:B}$ гомогенного легирования подобны, (табл. 4.3 и 4.7). Таким образом, существенного влияния бор на особенности дефектной структуры содержащих магний кристаллов LiNbO_3 гомогенного легирования не наблюдается.

В то же время, для кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ твердофазного легирования и $\text{LiNbO}_3\text{:Mg:B}$ гомогенного легирования дефектная структура несколько отличается. Если в кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:Mg:B}$ твердофазного легирования все катионы магния занимали позиции лития, образуя дефекты Mg_{Li} с заселенностью позиций $\sim 0.035\text{--}0.039$ (табл. 4), то в кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ твердофазного легирования примесные катионы магния также локализуются в литиевых октаэдрах, формируя дефекты Mg_{Li} но с более чем в 1.5 раза более высокой заселенностью, составляющей ~ 0.06 , (табл. 4.7). Такое отличие дефектной структуры кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Mg ТФЛ}$ и $\text{LiNbO}_3\text{:Mg:B}$ твердофазного легирования проявляется благодаря структурообразующему влиянию бора, присутствующего в расплаве.

Из уточненных значений координат атомов и периодов элементарной ячейки рассчитывались расстояния металл – кислород в октаэдрах, а также расстояния металл – металл вдоль полярной оси в решетке кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ твердофазного и гомогенного легирования. Расчеты выполнены как для ниобия и лития в основных позициях, так и для случая дефектов: магний и ниобий в позиции лития, (табл. 4.8).

Дефектная структура кристаллов ниобата лития одинарного и двойного легирования

Табл. 4.8. Рассчитанные межатомные расстояния для кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ и данные для кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$

Пары атомов	$\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$	Номера образцов		
		Mg1-ГЛ	Mg2-ТФЛ	Mg2-ГЛ
		Концентрация Mg в кристалле		
C, мол%		5.0	4.9	4.74
Расстояния Nb-O в октаэдрах NbO_6 основного мотива				
Nb-O	2.099	2.091	2.119	2.103
Nb-O	1.839	1.794	1.783	1.825
Расстояния Li-O в октаэдрах LiO_6 основного мотива				
Li-O	2.244	2.246	2.231	2.204
Li-O	2.143	2.243	2.226	2.172
Расстояния Mg_{Li} -O в октаэдрах MgLiO_6				
Mg_{Li} -O	-	2.370	-	2.392
Mg_{Li} -O	-	2.199	-	2.110
Расстояния Nb_{Li} -O в октаэдрах NbLiO_6				
Nb_{Li} -O	2.263(3)	2.259	2.278	2.310
Nb_{Li} -O	2.076(7)	2.216	2.208	2.140
Расстояния между атомами металла в области основного мотива:				
вдоль полярной оси Nb-Li, Li- Nb'				
Nb-Li	3.869(7)	3.933	3.956	4.048
Li -Nb'	3.065(7)	3.001	2.979	2.884
Расстояния между атомами металла в области дефекта по примеси легирующей:				
вдоль полярной оси Nb- Mg_{Li} , Mg_{Li} -Nb';				
Nb - Mg_{Li}	-	3.761	3.751	3.743
Mg_{Li} -Nb'	-	3.173	3.181	3.189
Расстояния между атомами металла в области дефекта по ниобию:				
вдоль полярной оси Nb-Nb $_{\text{Li}}$, Nb $_{\text{Li}}$ -Nb';				
Nb -Nb $_{\text{Li}}$	3.883(1)	3.972	3.883	3.854
Nb $_{\text{Li}}$ -Nb'	3.051(1)	2.962	3.051	3.078

Во всех исследованных кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ значения длинных и коротких связей в октаэдрах LiO_6 основного мотива уменьшаются по сравнению с кристаллом $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$. В образце Mg1-ГЛ с концентрацией примеси 5.0 мол%

форма октаэдров стремится к правильной, короткие и длинные расстояния практически равны. При этом наибольшее искажение формы октаэдра LiO_6 происходит в образце Mg2-ГЛ , (табл. 4.8).

В то же время, ниобиевые октаэдры в кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ искажены сильнее, чем литиевые. Наибольшая деформация октаэдров NbO_6 основной структуры наблюдается в образце Mg2-ТФЛ с концентрацией примеси 4.9 мол%. В этом кристалле разница между значениями коротких и длинных расстояний в октаэдре NbO_6 достигает 0.336 Å, (табл. 4.8). В кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ гомогенного легирования искажение октаэдров NbO_6 лишь немного превышает таковое в кристаллах $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$.

При внедрении ниобия в литиевый октаэдр $\text{Nb}_{\text{Li}}\text{O}_6$ в образце Mg2-ГЛ заметно увеличивается степень деформации относительно литиевого октаэдра LiO_6 основного мотива структуры и относительно соответствующих результатов для образцов Mg1-ГЛ и Mg2-ТФЛ и кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$, (табл. 4.8).

Следует отметить, что вхождение магния в литиевый октаэдр $\text{Mg}_{\text{Li}}\text{O}_6$ структуры кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ еще сильнее искажает форму октаэдра, чем вхождение ниобия в аналогичный октаэдр $\text{Nb}_{\text{Li}}\text{O}_6$ ниобия, (табл. 4.8). В кристаллической решетке исследуемых кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ вдоль полярной оси также наблюдаются заметные изменения длин связей как в области основного мотива, так и в области примесного и собственного дефектов: Mg_{Li} и Nb_{Li} , (табл. 4.8).

Таким образом, гомогенное легирование кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ приводит к заметным изменениям структуры в области примесного дефекта. Причем наиболее заметное изменение структуры наблюдается в образце Mg2-ГЛ с концентрацией примеси 4.74 мол%, (табл. 4.8). Нужно также отметить, что во всех исследованных образцах кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ наибольшее увеличение дефектности кристалла происходит при внедрении части катионов ниобия и магния в вакантные октаэдры структуры ниобата лития.

В то же время, для кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Mg:B}$, выращенных из боросодержащего расплава, в отличие от кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$, степень искажения октаэдра LiO_6 заметно растет, то есть увеличивается разница между длинными и короткими расстояниями Li-O по сравнению с данными для кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$, (табл. 4.5 и 4.8).

В кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:Mg:B}$, полученных методом гомогенного легирования, степень искажения регулярного ниобиевого октаэдра растет с увеличением концентрации магния, а кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:Mg:B}$, полученных методом твердофазного легирования, наблюдается обратная ситуация, (табл. 4.5). В кристаллах же $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ наибольшее искажение октаэдра NbO_6 наблюдается как раз для кристалла, полученного методом ТФЛ, (табл. 4.5 и 4.8).

В образцах $\text{LiNbO}_3\text{:Mg:B}$ твердофазного легирования вхождение магния в литиевый октаэдр (Mg_{Li}), в отличие от кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$, не приводит к сильным его искажениям, (табл. 4.5 и 4.8).

Таким образом, присутствие бора в расплаве при получении кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Mg:B}$ заметно изменяет их структурное состояние по сравнению с

кристаллами $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$. Разные типы дефектности структуры и величины искажения октаэдров структуры в кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:Mg:B}$ и $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ будут однозначно приводить к различию их физических характеристик.

4.3. МАКРО-, МИКРОСТРУКТУРА КРИСТАЛЛОВ $\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$ РАЗНОГО ГЕНЕЗИСА

При анализе влияния особенностей технологии на практически важные характеристики кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$ разного генезиса необходимо учитывать способ получения серии кристаллов с разной концентрацией примеси в едином технологическом цикле. Так, по-видимому, дополнительное усложнение структуры расплава возникает и последовательно накапливается в случае применения метода разбавления при росте серии кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$. То есть, когда при выращивании серии кристаллов в едином технологическом цикле после выращивания первого кристалла для получения последующего кристалла с меньшей концентрацией примеси в расплав добавляется номинально чистая шихта ниобата лития конгруэнтного состава. Это усложнение структуры расплава особенно заметно для гомогенно-легированной шихты. Так, область сосуществования фаз $\text{Mg}_{0.67}\text{Nb}_{11.33}\text{O}_{29}$ и $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:Mg}$ по факту двухфазная. Еще больше разнообразия в структуру расплава при выращивании серии кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$ вносит понижение содержания легирующего элемента путем разбавления расплава номинально чистой шихтой ниобата лития конгруэнтного состава. Спектр ионных комплексов в расплаве при максимальной концентрации примеси отличается от такового при минимальной концентрации. Если бы каждый кристалл выращивался из вновь полученного расплава, то в нижнем пределе содержания примеси расплав не содержал бы тех комплексов, которые присутствуют в верхнем пределе концентраций исследуемого диапазона: они появляются при большей концентрации примеси. В нашем случае при выращивании первого кристалла, когда концентрация примеси максимальна, спектр ионных комплексов в расплаве отличается от такового при минимальной концентрации, когда выращивается последний кристалл серии. Каждой концентрации примеси соответствует свой набор ионных комплексов в расплаве, отличающихся по составу и структуре. При снижении концентрации примеси путем разбавления расплав наследует в определенном количестве все варианты комплексов, соответствующих термодинамическому равновесию, начиная от ионных комплексов, присущих расплаву с максимальной концентрацией легирующей добавки. То есть, при снижении концентрации примеси некоторая часть комплексов из диапазона с высокой концентрацией примеси продолжает присутствовать в расплаве, нарушая термодинамическое равновесие из-за нехватки времени на его достижение, обуславливая тем самым неустойчивость процесса кристаллизации и, как следствие, возможность повышения дефектности кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$.

В то же время, исследованные кристаллы $\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$, по крайней мере, полученные методом ТФЛ, показывают достаточно высокую структурную и оптическую однородность. Так, на рис. 4.6 представлены типичные изображения Z-срезов кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$ после термической обработки для гомогенно-легированных (а) и твердофазно легированных (б), полученные методом дифференциально-интерференционного контраста (ДИК).

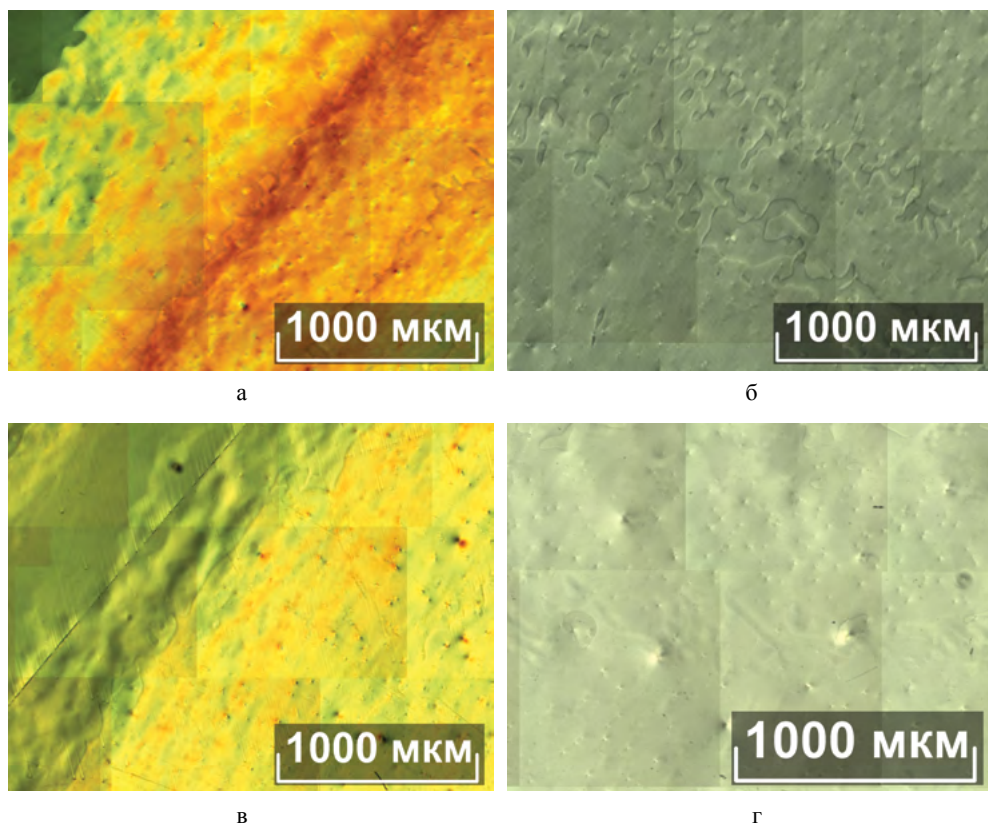


Рис. 4.6. Изображения кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$ после термического отжига: гомогенного легирования B:Mg 4-ГЛ (а) и B:Mg1-ГЛ (в); твердофазного легирования B:Mg2-ТФЛ (б) и B:Mg3-ТФЛ (г). Z-срез. Изображение получено методом ДИК

Эти изображения показывают наличие девиации оптической плотности кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$, которая проявляется на микро- и макроуровне, (рис. 4.6). На макроуровне это обнаруживается в наличии разных псевдоцветов в изображении, полученном методом ДИК, (рис. 4.6 а, в). Как правило, подобный дефект устраняется повторной длительной высокотемпературной термической обработкой кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$. На микроуровне при получении изображения методом ДИК неоднородность кристалла проявляется в виде бугорков или светящихся точек. Это, по сути, один и тот же дефект, который в зависимости от выбора фокусного расстояния проявляется на ДИК-изображении по-разному, (рис. 4.6). Этот дефект в той или иной степени при-

сутствует во всех исследованных кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$ вне зависимости от способа легирования и концентрации примеси. Но количество подобных микродефектов в кристаллах твердофазного легирования $\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$ существенно меньше, чем в кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$, полученных методом гомогенного легирования, (рис. 4.6). Кроме того, в отличие от гомогенно-легированных кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$, в кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$ твердофазного легирования практически отсутствуют девиации оптической плотности, (сравните рис. 4.6 а, в и рис. 4.6 б, г).

На основе анализа ДИК-изображений наиболее дефектным образцом среди исследованных кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$ является кристалл В:Мг 4-ГЛ с минимальной в серии гомогенно-легированных кристаллов концентрацией легирующей примеси ~ 3.6 мол%, (рис. 4.6а). Причиной этого, по-видимому, как раз и является использование технологии разбавления при выращивании серии кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$. Кристалл В:Мг 4-ГЛ был последним в серии гомогенно-легированных кристаллов, а, следовательно, расплав при его выращивании содержал максимальное количество типов ионных комплексов, накопившихся за весь период выращивания серии кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$, что привело к максимально неравновесной кристаллизации и, соответственно, повышенной дефектности кристалла.

Еще одной особенностью выращивания кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$ является присутствие в расплаве сильного комплексообразователя – бора. Бор почти не входит в кристалл $\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$, но принципиально изменяет структуру расплава, а также повышает его вязкость с каждым выращенным кристаллом. При этом изменяются скорости диффузионных процессов и конвективных потоков и, тем самым, в расплаве создаются локальные области различного рода неравновесных состояний. Таким образом, даже в условиях разбавления расплава первоначальный его состав вследствие очень малого коэффициента распределения бора отклоняется от исходного в сторону увеличения концентрации бора. При этом содержание бора увеличивается с каждым вновь выращенным кристаллом $\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$. По этой причине получение композиционно и структурно одинаковых кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$ имеет ограничение по количеству кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$, произведенных в едином технологическом цикле. Отчасти поэтому кристалл В:Мг 4-ГЛ, будучи последним в серии, выделяется большей дефектностью в сравнении с предыдущими кристаллами $\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$ ГЛ этого ростового цикла.

Важно еще раз отметить, что все ДИК-изображения поверхности кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Mg,B}$ Z-ориентации, выращенных из твердофазно легированной шихты, имеют лишь очень незначительную макронеоднородность, находящуюся лишь на краях пластин, и незначительную микронеоднородность в виде светящихся точек по всей площади образцов, (рис. 4.6 б, г). Причиной этого, по-видимому, является отсутствие наследования структуры двухфазного прекурсора $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:B:Mg}$, как это имеет место при гомогенном легировании, и близости к единице коэффициента распределения K_D магния, (табл. 4.2). В исследованном концентрационном диапазоне это приводит к более од-

нородной и равновесной структуре расплава при использовании твердофазно легированной шихты $\text{LiNbO}_3\text{:Mg,B}$ и, соответственно, сравнительно малой дефектности кристаллов.

Для всех исследованных кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Mg,B}$ на Z-срезах наблюдаются слабо выраженные ростовые кольца нерегулярного расположения и протяженности, (рис. 4.7). Такие полосы роста на z-срезах обычно, в существенно более четко выраженном виде, наблюдаются в кристаллах LiNbO_3 , легированных РЗЭ [29]. Подобные полосы роста на Z-срезе кристаллов ниобата лития, легированных РЗЭ, обусловлены конвективными потоками в расплаве [29]. Для кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Mg,B}$ слабая выраженность ростовых полос связана с меньшей интенсивностью конвективных потоков, что обусловлено присутствием бора, заметно повышающего вязкость расплава, (рис. 4.7).

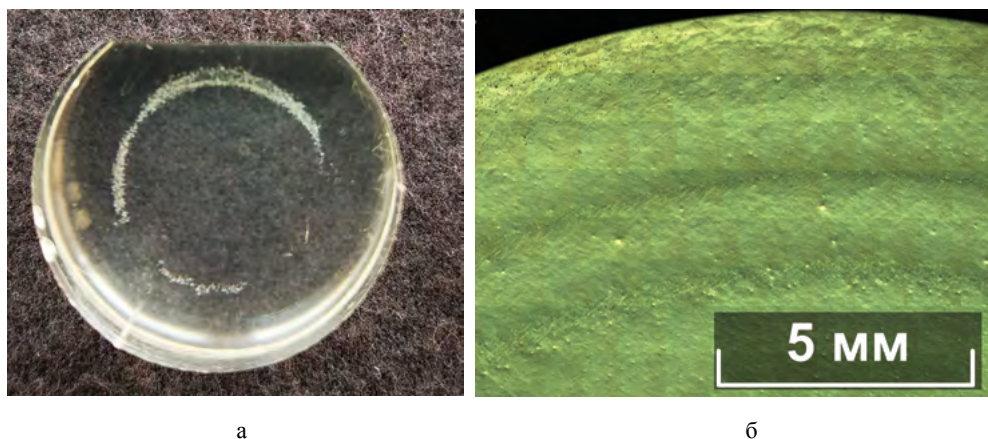


Рис. 4.7. Макроструктура z-среза кристаллов Mg,B1-ГЛ(a) и Mg,B1-ТФЛ (б) . Z-срез кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Mg,B}$. Изображение (а) получено в светлом поле, изображение (б) получено методом ДИК

Следует также отметить полное отсутствие полосчатой структуры на Y-срезах кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Mg,B}$ (рис. 4.8 а, б, в, г), обычно присущей Y-срезам подавляющего большинства кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ как гомогенного легирования, так и твердофазного легирования [17, 30], (рис. 4.8 д). Отсутствие полосчатой структуры на Y-срезах является практически важным положительным следствием присутствия в расплаве при выращивании кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Mg,B}$ сильного комплексообразователя – бора. Наличие трудноустраняемой полосчатой структуры в направлении перпендикулярном оси роста кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ (рис. 4.8 д) заметно снижает потенциал их коммерческого использования для создания устройств преобразования лазерного излучения. При этом для изготовления оптических элементов приходится выбирать отдельные участки кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$, свободные от подобной полосчатой структуры. Таким образом, кристаллы $\text{LiNbO}_3\text{:Mg,B}$ обладают важным преимуществом перед кристаллами $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$, поскольку в них подобная полосчатая структура не формируется совсем, (рис. 4.8 а, б, в, г).

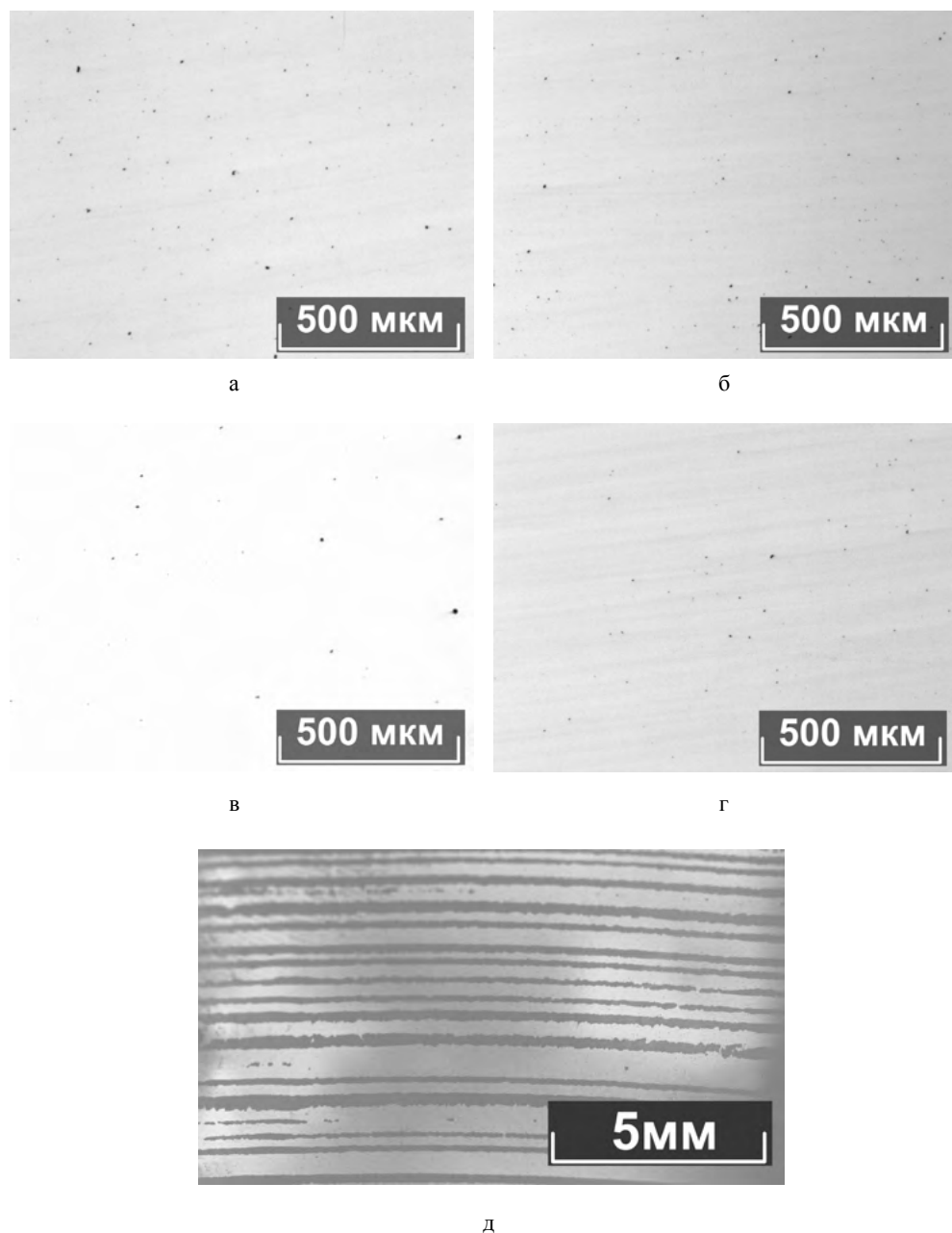


Рис. 4.8. Макроструктура кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Mg,B}$ и $\text{LiNbO}_3\text{:Mg: Mg,B1-TФЛ}$ (а); Mg,B4-TФЛ (б); Mg,B1-ГЛ (в); Mg,B4-ГЛ (г); Mg1-TФЛ (д). Y-срез

Таким образом, для всех исследованных кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Mg,B}$ на Z-срезах наблюдаются нечеткие ростовые доменные кольца нерегулярного расположения и протяженности и полное отсутствие полосчатой структуры, обычно присущей кристаллам $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ [17, 30] на Y-срезах кристаллов.

Исследование микроструктуры методами оптической микроскопии показало, что у всех кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Mg:B}$ на фоне базовой блочной субструктуры (сетки) обязательно присутствуют дополнительные дефекты в виде скоплений треугольных микродоменов различных конфигураций с разной плотностью их распределения, (рис. 4.9). Границы отдельных элементов блочной структуры являются фактически малоугловыми границами, которые, как известно, в кристалле образованы дислокациями [31, 32]. Таким образом, границами блоков являются дислокационные структуры, куда сбрасываются внутренние напряжения и дефекты.

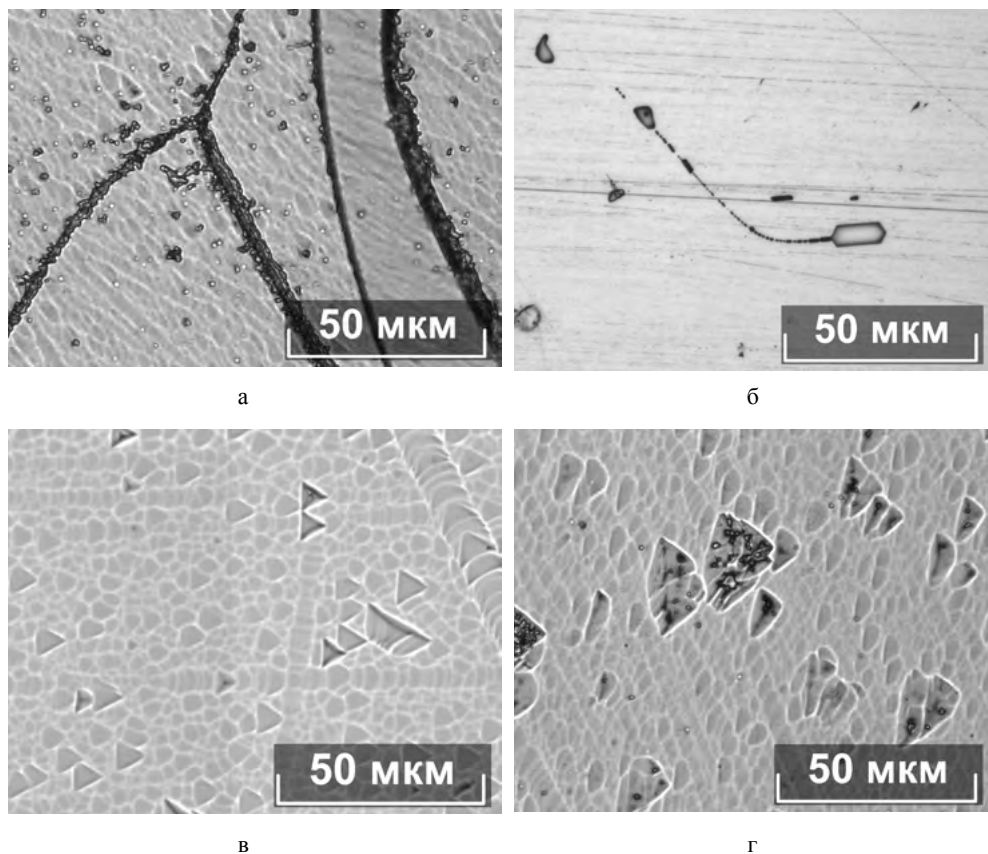


Рис. 4.9. Микроструктура кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Mg,B}$: Mg,B4-ГЛ (а); Mg,B2-ГЛ (б); Mg,B1-ТФЛ (в); Mg,B4-ТФЛ (г). Z-срез

В кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:Mg,B}$ гомогенного легирования наблюдается также наличие дислокационных сетей и линий, возникающих в местах выхода механических и термических напряжений, (рис. 4.9 а, б). Среди кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Mg,B}$, выращенных с использованием гомогенно-легированной шихты, наименее однородная микроструктура наблюдается у кристалла Mg,B4-ГЛ, (рис. 4.9 а). Микроструктура кристалла Mg,B4-ГЛ отличается от всех остальных исследованных кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Mg,B}$ еще и тем, что в этом кристалле

наблюдаются совокупности блоков (субструктура) с разной преимущественной ориентацией, (рис. 4.9 а). Это приводит к появлению повышенных локальных механических напряжений, и, как следствие, образованию микротрещин в кристалле, (рис. 4.9 а). Микротрещины в кристалле являются интенсивными стоками дислокаций, что хорошо видно на рис. 4.9 а. Подобные массовые проявления дислокационных структур не наблюдаются в кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:Mg,B}$ твердофазного легирования, (рис. 4.9 в, г).

Из всех исследованных кристаллов наиболее однородная микроструктура была зафиксирована у кристалла Mg,B1-ТФЛ $[\text{Mg}]_{\text{кр}} = 3,87$ мол%, (рис. 9 в). Среди кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Mg:B}$, выращенных из гомогенно-легированной шихты, наиболее однородной микроструктурой обладает кристалл Mg,B2-ГЛ с концентрацией магния $[\text{Mg}]_{\text{кр}} = 3,9$ мол%. Таким образом, при использовании двух методов легирования (гомогенное легирование и твердофазное легирование) наиболее однородной микроструктурой обладают кристаллы $\text{LiNbO}_3\text{:Mg:B}$ с концентрацией магния в кристалле соответствующей $[\text{Mg}]_{\text{кр}} \approx 3.9$ мол%.

Ранее для кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ было показано, что кристаллы, полученные методом гомогенного легирования, имеют в области масштаба дефектов 10–500 мкм лучшую микроструктурную однородность по сравнению с кристаллами $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$, полученными методами твердофазного легирования [31]. В то же время, в уровне микронных и субмикронных размеров дефектов кристаллы $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ гомогенного легирования обладают большей дефектностью по сравнению с кристаллами $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$, полученными методами твердофазного легирования, и имеют субструктурную «сетку» со сплошными и четкими границами [31], что свидетельствует об их повышенной дефектности в этой масштабной области. Данные оптической микроскопии в работе [31] подтверждаются результатами рентгеноструктурных и оптических исследований. Таким образом, исследования кристаллов методом оптической микроскопии показали, что дефектность кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ разного генезиса существенно зависит от рассматриваемого масштабного уровня. Тенденция, обнаруженная в работе [31] для кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$, полученных методами гомогенного и твердофазного легирования, в целом справедлива и для кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Mg,B}$, полученных методами гомогенного и твердофазного легирования.

4.4. ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КРИСТАЛЛОВ $\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$ РАЗНОГО ГЕНЕЗИСА

4.4.1. Оптические спектры кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$ разного генезиса

На рисунке 4.10 представлены спектры пропускания образцов кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Mg,B}$ гомогенного и твердофазного легирования в виде пластин с тол-

щиной ~ 1 мм и фрагментов кристаллических буль толщиной ~ 22 мм. Форма спектров пропускания образцов кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Mg,B}$ ГЛ и ТФЛ в целом не зависит от способа легирования кристалла, но незначительно изменяется при существенном изменении толщины пластин, (рис. 4.10).

Поскольку спектры пропускания отражают информацию об оптических характеристиках кристалла на всем пути следования светового луча, то увеличение толщины исследуемого образца часто позволяет проявиться тем элементам дефектной структуры кристалла, которые не наблюдаются при исследовании сравнительно тонких пластин, (рис. 4.10). Так, на рис. 4.10 уровень пропускания тонких пластин незначительно выше, чем фрагментов кристаллических буль толщиной ~ 22 мм. Кроме того, при большей толщине образцов кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Mg,B}$ гомогенного и твердофазного легирования «накопленная дефектность» приводит к проявлению весьма слабых полос поглощения вблизи ~ 481 и ~ 652 нм, которые обычно связывают с поглощением поляронов и биполяронов [8], (рис. 4.10(2)). Следует отметить, что наличие полос поглощения вблизи ~ 480 и ~ 650 нм присуще всем гомогенно-легированным металлической примесью (Zn или Mg) кристаллам LiNbO_3 независимо от концентрации и типа легирующей добавки [31]. В то же время, в кристаллах LiNbO_3 , легированных металлической примесью (Zn или Mg) методом твердофазного легирования, полос поглощения вблизи ~ 480 и ~ 650 нм не наблюдается [31]. Таким образом, проявляется еще один эффект влияния присутствия следовых количеств бора в кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:Mg,B}$: слабые полосы поглощения вблизи ~ 481 и ~ 652 нм наблюдаются как для гомогенно-легированных кристаллов, так и для кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Mg,B}$ твердофазного легирования, (рис. 4.10(2)).

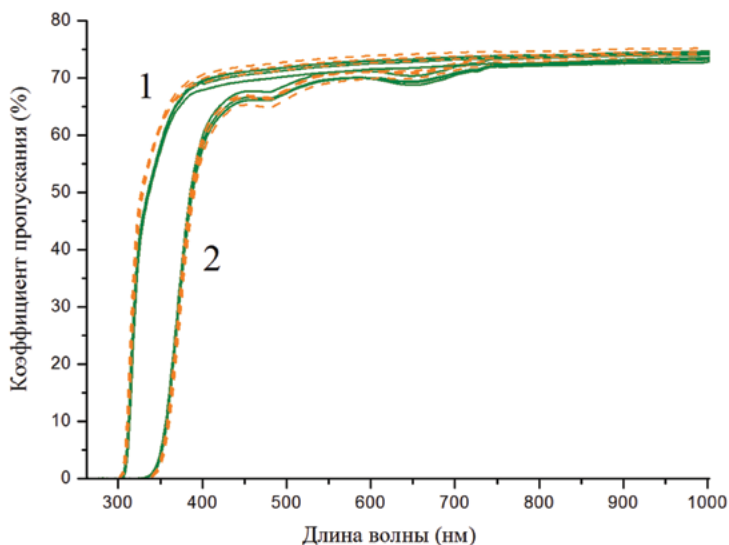


Рис. 4.10. Спектры пропускания кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Mg,B}$: Mg,B1-ТФЛ (пунктирная линия) и Mg,B2-ГЛ (сплошная линия). Толщина кристаллических пластин ~ 1 мм (1) и фрагментов кристаллических буль ~ 22 мм (2)

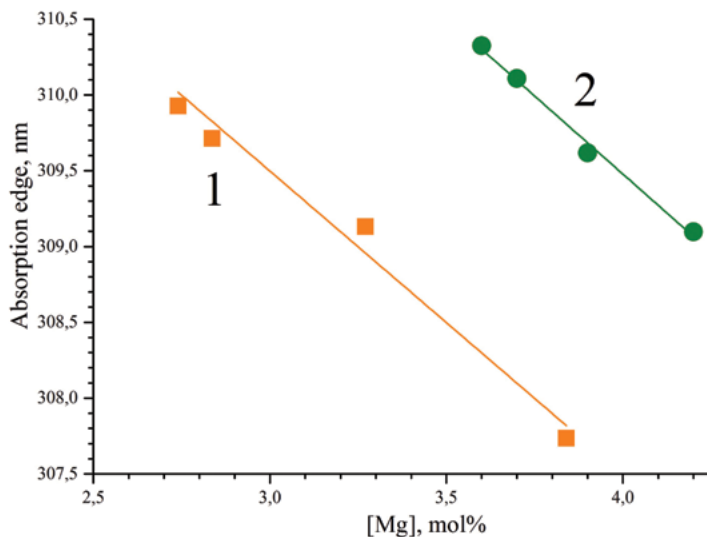


Рис. 4.11. Зависимость края поглощения от концентрации магния в кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:Mg,B}$: кристаллы ТФЛ (1) и кристаллы ГЛ (2). Толщина кристаллических пластин ~ 1 мм

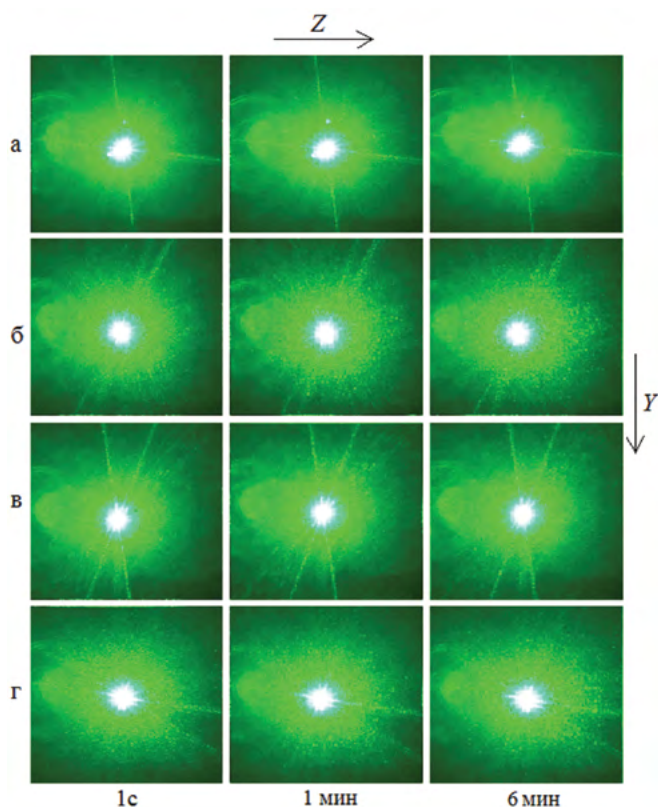
На рисунке 4.11 представлена зависимость края поглощения кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Mg,B}$ гомогенного и твердофазного легирования от концентрации магния в кристалле. Аппроксимация экспериментальных данных проведена на линейной функции с коэффициентом корреляции 0,99 для гомогенно-легированных кристаллов и 0,98 для твердофазно легированных кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Mg,B}$, соответственно. Заметно, что для гомогенно- твердофазно легированных кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Mg,B}$ край поглощения сдвигается в коротковолновую область с увеличением концентрации примеси магния, (рис. 4.11). В то же время, край поглощения кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Mg,B}$ твердофазного легирования незначительно (~ 3.5 нм) сдвинут в область коротких длин волн, по сравнению с гомогенно-легированными кристаллами $\text{LiNbO}_3\text{:Mg,B}$, (рис. 4.11). Это свидетельствует о несколько меньшем количестве заряженных электронных структурных дефектов в кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:Mg,B}$ твердофазного легирования по сравнению с кристаллами $\text{LiNbO}_3\text{:Mg,B}$ гомогенного легирования и коррелирует с данными по исследованию дефектной структуры кристаллов методом Ритвельда, (табл. 4.3 и 4.4). Таким образом, исследование спектров пропускания также подтверждает влияние способа легирования на оптические свойства кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Mg,B}$.

4.4.2. Фотоиндуцированное рассеяние света в кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$ разного генезиса

Концентрационный порог, после которого в кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ наблюдается наиболее сильное подавление эффекта фоторефракции, по данным работы [8], находится вблизи ~ 5.5 мол% MgO . Влияние следовых количеств бора в кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:Mg,B}$ проявляется также и в том, что заметное пода-

вление фоторефрактивной чувствительности происходит при гораздо меньшей концентрации металлической примеси магния. Картины ФИРС кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Mg,B}$ ТФЛ и ГЛ представлены на рис. 4.12 и 4.13. ФИРС возбуждалось лазером Nd:YAG (MLL-100), $\lambda_0 = 532$ нм, $I \sim 6.3$ Вт/см². Рассеянное кристаллом излучение падало на полупрозрачный экран, размещенный за кристаллом, и регистрировалось цифровой видеокамерой. В экспериментах по ФИРС лазерный луч направлен вдоль оси X , а вектор напряженности E электрического поля лазерного излучения параллелен полярной оси Z кристалла.

При исследовании ФИРС в кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:Mg,B}$ показано, что заметное подавление фоторефрактивного эффекта наблюдается уже при концентрации магния ($[\text{MgO}] = 2.56$ мол%) для кристаллов твердофазного легирования и ($[\text{MgO}] = 3.6$ мол%) для кристаллов гомогенного легирования, (табл. 4.2, рис. 4.12 и 4.13). Для всех исследованных кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Mg,B}$ деструкции лазерного луча не наблюдается, (рис. 4.12 и 4.13). То есть, даже при сравнительно высокой интенсивности возбуждающего излучения ($I \sim 6.3$ Вт/см²) фоторефрактивный отклик отсутствует, индикатриса ФИРС не раскрывается, а наблюдается только круговое рассеяние на статических структурных дефектах. Картина рассеяния не изменяется во времени и сохраняет форму на протяжении всего эксперимента, (рис. 4.12 и 4.13). Угол рассеяния составляет не более 3 градусов. Картина рассеяния сохраняет форму, близкую к кругу на протяжении всего эксперимента, (рис. 4.12 и 4.13). Такое временное поведение картин ФИРС и



отсутствие деструкции лазерного луча свидетельствует о заметном подавлении эффекта фоторефракции во всех исследованных кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:Mg,B}$ твердофазного и гомогенного легирования.

Рис. 4.12. Картины ФИРС кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$ ТФЛ: $[\text{Mg}] = 2.56$ (а), 2.73 (б), 3.25 (в), 3.87 (д) мол%. $\lambda = 532$ нм. $I \sim 6.3$ Вт/см²

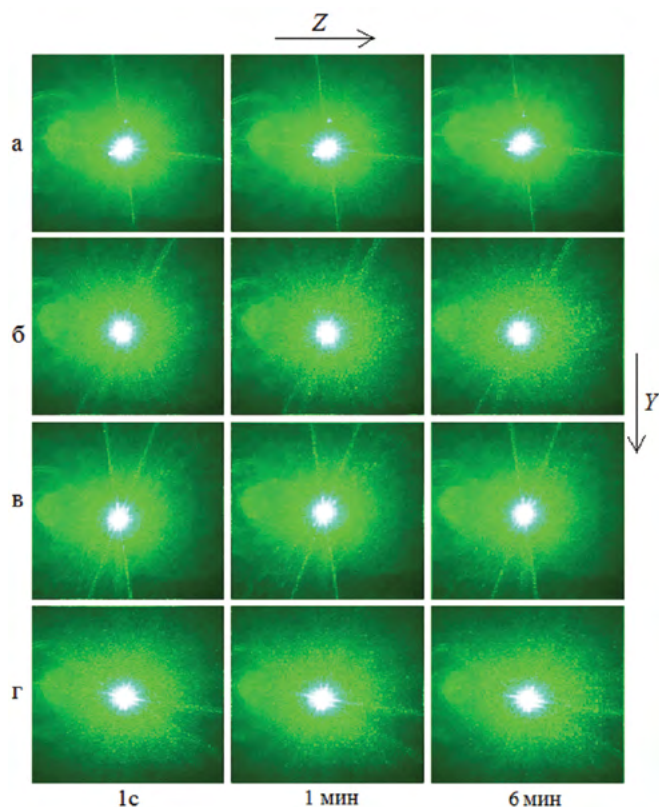


Рис. 4.13. Картины ФИРС кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$ ГЛ: $[\text{Mg}] = 3.6$ (а), 3.7 (б), 3.9 (в), 4.2 (г) мол%. $\lambda = 532$ нм. $I \sim 6.3$ Вт/см²

Исследования методами лазерной коноскопии подтверждают достаточно высокую структурную и композиционную и, как следствие, высокую оптическую однородность кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Mg,B}$ твердофазного легирования, (рис. 4.14). Кристаллы $\text{LiNbO}_3\text{:Mg,B}$ твердофазного легирования в целом обладают достаточно однородной микроструктурой, (рис. 4.9 в, г). Кроме того, для кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Mg,B}$ твердофазного легирования коэффициент распределения магния K_D во всем исследованном интервале концентраций близок к единице (табл. 4.2), что предопределяет их высокую композиционную однородность вдоль оси роста кристалла.

4.4.3. Лазерная коноскопия кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$ разного генезиса

Коноскопические картины всех образцов $\text{LiNbO}_3\text{:Mg,B}$ твердофазного легирования показывают хорошее оптическое качество и высокую оптическую однородность исследованных кристаллов. Они соответствуют стандартным коноскопическим картинам одноосных кристаллов. Наблюдается круговая симметрия, при которой черный контрастный «мальтийский крест» сохраняет целостность в центре поля зрения, а изохромы представляют собой concentric окружности с центром в точке выхода оптической оси, (рис. 4.14).

Выше было показано, что из всех исследованных кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Mg,B}$ твердофазного легирования наиболее однородная микроструктура была зафиксирована у кристалла Mg,B1-ТФЛ $[\text{Mg}]_{\text{кр}} = 3,87$ мол%, (рис. 4.9 в). Исследования методами лазерной коноскопии однозначно это подтверждают. Самые качественные коноскопические картины, не содержащие каких-либо дефектов, зафиксированы именно для кристалла Mg,B1-ТФЛ $[\text{Mg}]_{\text{кр}} = 3,87$ мол%, (рис. 4.14 (1, 2)). Более того, при сканировании по плоскости входной грани кристаллической пластины для кристалла $\text{Mg,B1-твердофазного}$ легирования были получены практически не отличающиеся между собой коноскопические картины (на рис. 4.14 не показаны). Поскольку структурная однородность кристаллов при использовании метода разбавления в едином технологическом цикле в целом понижается при разбавлении расплава, то для кристалла $\text{Mg,B4-твердофазного}$ легирования наблюдаются несколько менее совершенные коноскопические картины, (рис. 4.14 (7, 8)). При более подробном рассмотрении на коноскопических картинах кристалла $\text{Mg,B4-твердофазного}$ легирования имеются небольшие аномалии. На ветвях «мальтийского креста» видны очень незначительные аномалии в виде очень слабо выраженной дополнительной интерференционной структуры на фоне основной коноскопической картины, наблюдается также очень незначительная деформация самого «мальтийского креста», (рис. 4.14 (7, 8)). В то же время, коноскопические картины всех исследованных кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Mg,B}$ твердофазного легирования в целом соответствуют коноскопическим картинам оптически одноосного кристалла (без признаков аномальной оптической двуосности), (рис. 4.14). При увеличении мощности лазерного излучения до $6,3 \text{ Вт/см}^2$ никаких дополнительных аномалий на коноскопических картинах кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Mg,B}$ не наблюдается,

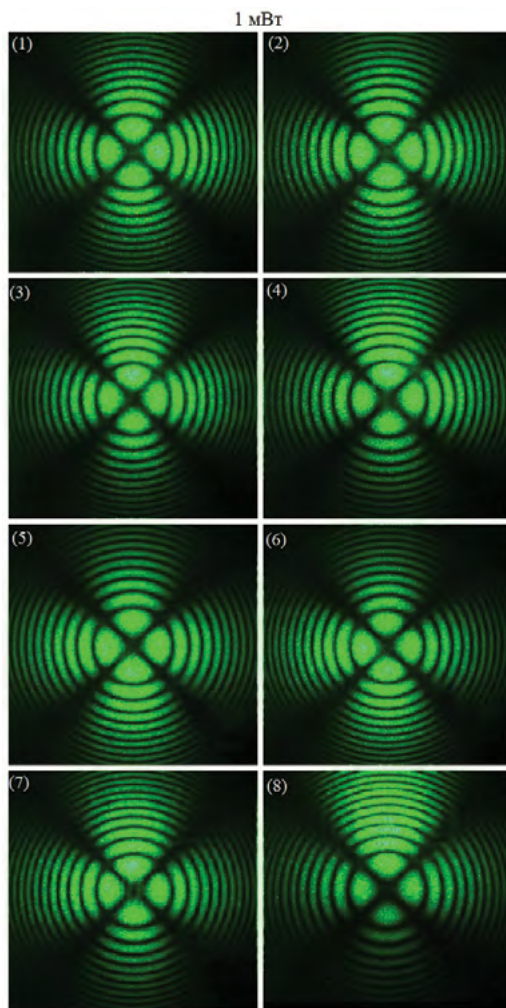


Рис. 4.14. Коноскопические картины кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$ ТФЛ: $[\text{Mg}] = 3,87$ (1, 2), 3,25 (3, 4), 2,73 (5, 6), 2,56 (7, 8) мол%. $\lambda = 532 \text{ нм}$. Толщина пластин $\sim 3 \text{ мм}$. $\lambda = 532 \text{ нм}$. $P = 1$ и 90 мВт

(рис. 4.14). Отсутствие дополнительных аномалий на коноскопических картинах кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}, \text{B}$ твердофазного легирования при увеличении мощности лазерного излучения (рис. 4.14) вызвано отсутствием фоторефрактивного отклика в этих кристаллах, (рис. 4.12).

Ожидаемо, что коноскопические картины $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Mg}$ гомогенного легирования менее совершенны, чем коноскопические картины $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Mg}$ твердофазного легирования, (рис. 4.14 и 4.15). Так, на ветвях «мальтийского креста» наблюдаются дефекты, свидетельствующие о присутствии признаков аномальной оптической двуосности, (рис. 4.15 (1, 2, 5, 6, 7, 8)).

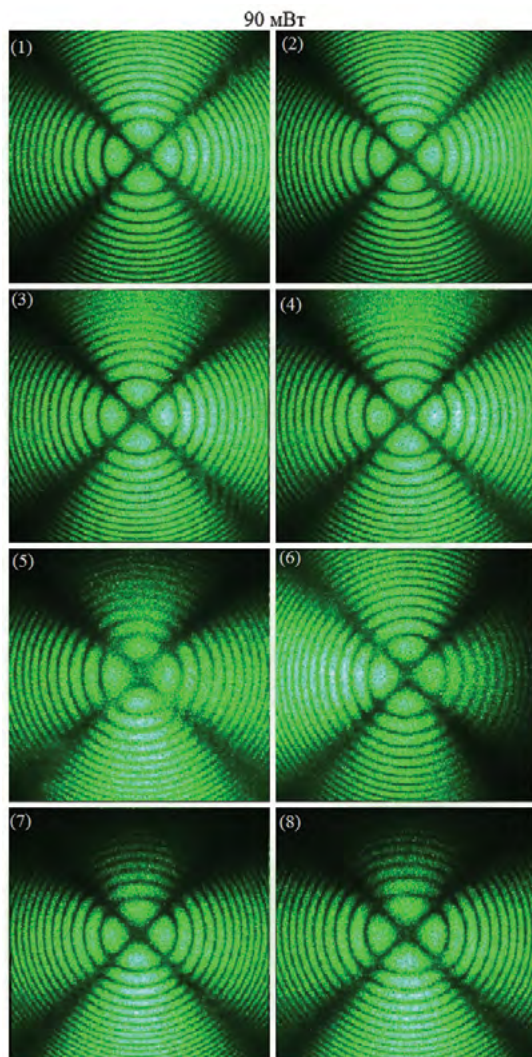


Рис. 4.15. Коноскопические картины кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Mg}$ ГЛ: $[\text{Mg}] = 4.2$ (1, 2), 3.9 (3, 4), 3.7 (5, 6), 3.6 (7, 8) мол%. $\lambda = 532$ нм. Толщина пластин ~ 3 мм. $\lambda = 532$ нм. $P = 1$ и 90 мВт

Для кристаллов $\text{Mg}, \text{B3-ГЛ}$ и $\text{Mg}, \text{B4-ГЛ}$ «мальтийский крест» вытянут в вертикальном направлении, соответствующем направлению деформации оптической индикатрисы кристалла, без разрыва в центре креста, а изохромы приобретают форму эллипсов, (рис. 4.15 (5, 6, 7, 8)). Для кристалла $\text{Mg}, \text{B1-ГЛ}$ наблюдается незначительная спекл-структура, особенно заметная в области нижней полуплоскости, исчезающая при увеличении мощности лазерного излучения до 6.3 Вт/см^2 , (рис. 4.15 (1, 2)). Некоторое улучшение коноскопической картины кристаллов $\text{Mg}, \text{B1-ГЛ}$ при увеличении мощности лазерного излучения, по-видимому, связано с «залечиванием» электронных дефектов лазерным лучом. Дефекты на ветвях «мальтийского креста», деформация оптической индикатрисы кристалла, изменение формы изохром, по-видимому, обусловлены более развитой микроструктурой кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}:\text{Mg}$ гомогенного легирования, неоднородностью вхождения легирующей примеси в структуру кристалла и, как следствие, механическими напряжениями. Неоднородность

вхождения примеси в кристаллы $\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$ гомогенного легирования вызвана заметным отклонением коэффициента распределения K_D магния от единицы во всем исследованном интервале концентрации примеси, (табл. 4.2).

Для всех исследованных кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$ гомогенного легирования отсутствуют заметные дополнительные аномалии на коноскопических картинах кристаллов при увеличении мощности лазерного излучения, (рис. 4.15). Это обусловлено так же, как и для кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$ твердофазного легирования, отсутствием заметного фоторефрактивного отклика в этих кристаллах, (рис. 4.12 и 4.13).

При исследовании методами оптической микроскопии было установлено, что среди кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Mg:B}$, выращенных из гомогенно-легированной шихты, наиболее однородной микроструктурой обладает кристалл Mg,B2-ГЛ с концентрацией магния $[\text{Mg}] = 3.9$ мол%. Это однозначно подтверждается при исследовании коноскопических картин: из всех исследованных кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$ гомогенного легирования наиболее совершенной коноскопической картиной, соответствующей стандартным коноскопическим картинам одноосных кристаллов без заметных признаков аномальной оптической двуосности, обладает кристалл Mg,B2-ГЛ, (рис. 4.15(3, 4)). То есть, вид коноскопических картин подтверждает хорошее оптическое качество и высокую оптическую однородность кристалла Mg,B2-ГЛ, (рис. 4.15(3, 4)).

Среди кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Mg,B}$ гомогенного легирования наименее однородная микроструктура наблюдается у кристалла Mg,B4-ГЛ, (рис. 4.9 а). Это также однозначно подтверждается при исследовании коноскопических картин: из всех исследованных кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$ гомогенного легирования наименее совершенной коноскопической картиной обладает именно кристалл Mg,B4-ГЛ, (рис. 4.15(7, 8)). Более того, при сканировании по плоскости входной грани получены коноскопические картины, заметно отличающиеся между собой, (рис. 4.16). Это указывает на наличие существенной оптической неоднородности исследованного кристалла по объему.

На коноскопических картинах имеются дефекты и спекл структуры на ветвях «мальтийского креста», что указывает на неоднородность вхождения легирующей примеси в структуру кристалла, (рис. 4.16). Присутствуют признаки аномальной оптической двуосности: «мальтийский крест» вытянут в вертикальном направлении, соответствующем направлению деформации оптической индикатрисы кристалла, имеются просветления и даже разрывы в центре «мальтийского креста», изохромы приобретают форму эллипсов, (рис. 4.16). Сравнительно невысокая оптическая однородность кристалла Mg,B4-ГЛ обусловлена двумя причинами:

1. Усложнением структуры расплава при выращивании серии кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$ методом разбавления расплава (кристалл Mg,B4-ГЛ является последним в серии кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$ ГЛ);

2. Тем, что коэффициент распределения K_D кристалла Mg,B4-ГЛ при выращивании кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$ ГЛ имеет наибольшее отклонение от единицы ($K_D = 1.47$), что предопределяет его сравнительно высокую концентрационную неоднородность, (табл. 4.2).

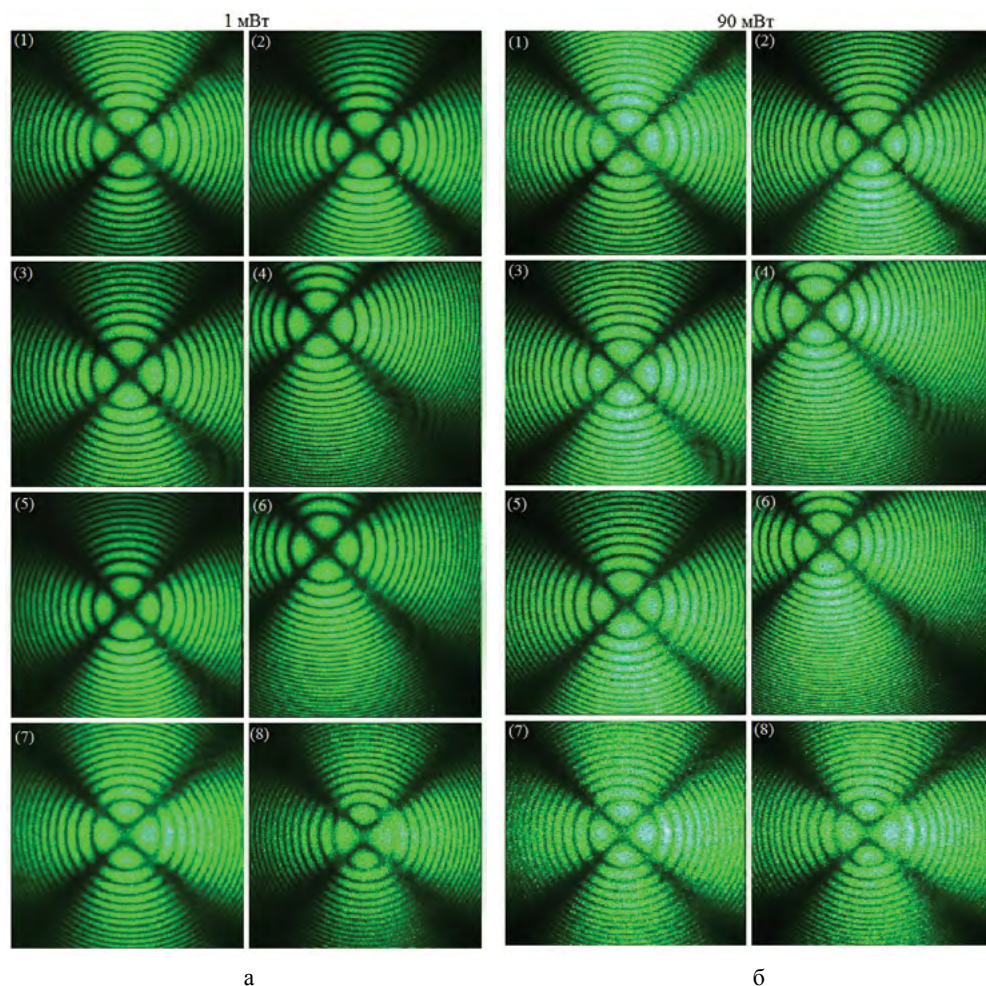


Рис. 4.16. Коноскопические картины кристалла Mg,B4-ГЛ: [Mg] = 3.6 мол% при сканировании по плоскости входной грани кристаллической пластины. Толщина пластины ~ 3 мм. $\lambda = 532$ нм. P = 1(а) и 90(б) мВт

Таким образом, однозначно показано хорошее соответствие результатов экспериментальных исследований монокристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$ разного генезиса, полученных различными методами физико-химических исследований: полнопрофильного рентгеноструктурного анализа, оптической микроскопии, оптической спектроскопии, ФИРС и лазерной коноскопии.

Показано, что коэффициент распределения магния K_D в ГЛ кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:Mg,B}$ в ~ 1.25–1.45 раза выше, чем для ТФЛ кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Mg,B}$. Установлены физико-химические и структурные причины различия коэффициентов распределения K_D магния при выращивании кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$ и $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ из шихты гомогенного и твердофазного легирования. При этом показано, что радикальное влияние на физико-химические условия кристаллизации магниесодержащих кристаллов ниобата лития оказывает как способ

легирования, так и присутствие бора в расплаве. Установлено, что присутствие бора в расплаве, по крайней мере, для случая твердофазного легирования заметно повышает композиционную и оптическую однородность кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$, поскольку в присутствие бора K_D магния приближается к единице и практически не зависит от его концентрации в расплаве. Таким образом, присутствие следовых количеств бора оказывает благоприятное влияние на выращивание твердофазно легированных кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Mg,B}$ и, скорее, негативное при выращивании гомогенно-легированных кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Mg,B}$. Так, при гомогенном легировании присутствие бора в расплаве приводит к тому, что при изменении концентрации магния в расплаве K_D в кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ изменяется даже более резко, чем при выращивании гомогенно-легированных кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ разного состава.

Методами полнопрофильного рентгеноструктурного анализа исследованы особенности дефектной структуры и деформация кислородных октаэдров в кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$ и $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$, полученных с использованием разных способов легирования. При этом однозначно подтверждены существенные различия в дефектной структуре кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$ и $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ разного генезиса. Показано, что в кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$ и $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ твердофазного легирования катионы магния занимают только позиции лития в структуре, образуя дефекты Mg_{Li} . В то же время, в кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$ и $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ гомогенного легирования катионы магния занимают как позиции лития, так и пустые октаэдру в структуре, образуя дефекты Mg_{Li} и $\text{Mg}_{\text{окт}}$. Оценено влияние бора на различие структурных характеристик кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$ и $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ разного генезиса. Структурные характеристики $\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$ и $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ разного генезиса сравниваются с данными для кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$.

Проведен анализ влияния особенностей технологии на практически важные характеристики кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$ разного генезиса при получении серии кристаллов с разной концентрацией примеси в едином технологическом цикле. Показано, что дополнительное усложнение структуры расплава возникает и последовательно накапливается в случае применения метода разбавления при росте серии кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$, когда для получения последующего кристалла с меньшей концентрацией примеси в расплав добавляется номинально чистая шихта ниобата лития конгруэнтного состава. Так, наиболее дефектным образцом среди исследованных кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$ является кристалл B:Mg4-ГЛ с минимальной в серии гомогенно-легированных кристаллов концентрацией легирующей примеси ~ 3.6 мол%. Причиной этого является использование технологии разбавления при выращивании серии кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$, поскольку кристалл B:Mg4-ГЛ был последним в серии гомогенно-легированных кристаллов. То есть, расплав при его выращивании содержал максимальное количество типов ионных комплексов, накопившихся за весь период выращивания серии кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$, что привело к максимально неравновесной кристаллизации и, соответственно, повышенной дефектности кристалла. Исследовано влияние бора на микроструктуру кри-

сталлов $\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$. Отсутствие полосчатой структуры на Y-срезах является практически важным положительным следствием присутствия в расплаве при выращивании кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Mg,B}$ твердофазного и гомогенного легирования сильного комплексообразователя – бора. Наличие полосчатой структуры в направлении перпендикулярном оси роста кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ заметно снижает потенциал их коммерческого использования в качестве материала для устройств преобразования лазерного излучения.

Из всех исследованных кристаллов наиболее однородная микроструктура была зафиксирована у кристалла Mg,B1-ТФЛ $[\text{Mg}]_{\text{кр}} = 3.87$ мол%. Среди кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Mg:B}$, выращенных из гомогенно-легированной шихты, наиболее однородной микроструктурой обладает кристалл Mg,B2-ГЛ с концентрацией магния $[\text{Mg}]_{\text{кр}} = 3.9$ мол%. Таким образом, при использовании двух методов легирования (гомогенное легирование и твердофазное легирование) наиболее однородной микроструктурой обладают кристаллы $\text{LiNbO}_3\text{:Mg:B}$ с концентрацией магния в кристалле, близкой к $[\text{Mg}] \approx 3.9$ мол%.

При исследовании спектров пропускания показано, что для кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Mg,B}$ гомогенного и твердофазного легирования край поглощения существенно сдвигается в коротковолновую область с увеличением концентрации примеси магния. В то же время, край поглощения кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Mg,B}$ твердофазного легирования незначительно (~ 3.5 нм) сдвинут в область коротких длин волн, по сравнению с кристаллами $\text{LiNbO}_3\text{:Mg,B}$ гомогенного легирования. Это свидетельствует о несколько меньшем количестве заряженных электронных структурных дефектов в кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:Mg,B}$ твердофазного легирования, по сравнению с кристаллами $\text{LiNbO}_3\text{:Mg,B}$ гомогенного легирования и в целом коррелирует с данными по исследованию дефектной структуры кристаллов методом Ритвельда.

При исследовании ФИРС в кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:Mg,B}$ показано, что заметное подавление фоторефрактивного эффекта наблюдается уже при концентрации магния ($[\text{MgO}] = 2.56$ мол%) для кристаллов твердофазного легирования и ($[\text{MgO}] = 3.6$ мол%) для кристаллов гомогенного легирования. Концентрационный порог, после которого в кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ наблюдается сильное подавление эффекта фоторефракции, находится вблизи $[\text{Mg}] \sim 5.5$ мол% MgO . Таким образом, влияние следовых количеств бора в кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:Mg,B}$ проявляется также и в том, что заметное подавление фоторефрактивной чувствительности происходит при гораздо меньшей концентрации металлической примеси магния, чем в кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$.

Исследования методами лазерной коноскопии подтверждают достаточно высокую структурную и композиционную и, как следствие, высокую оптическую однородность кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Mg,B}$ твердофазного легирования. Коноскопические картины всех образцов $\text{LiNbO}_3\text{:Mg,B}$ твердофазного легирования соответствуют стандартным коноскопическим картинам одноосных кристаллов. Наблюдается круговая симметрия, при которой черный контрастный «мальтийский крест» сохраняет целостность в центре поля зрения, а изохромы представляют собой концентрические окружности с центром в

точке выхода оптической оси. Коноскопические картины $\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$ гомогенного легирования, в целом, менее совершенны, чем коноскопические картины $\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$ твердофазного легирования. Так, на ветвях «мальтийского креста» могут наблюдаться дефекты, свидетельствующие о присутствии признаков аномальной оптической двуосности. Так, для кристаллов Mg,B3-ГЛ и Mg,B4-ГЛ «мальтийский крест» вытянут в вертикальном направлении, соответствующем направлению деформации оптической индикатрисы кристалла, без разрыва в центре креста, а изохромы приобретают форму эллипсов. Для кристалла Mg,B1-ГЛ наблюдается незначительная спекл-структура, особенно заметная в области нижней полуплоскости коноскопической картины.

Для всех исследованных кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$ гомогенного легирования отсутствуют заметные дополнительные аномалии на коноскопических картинах кристаллов при увеличении мощности лазерного излучения. Это обусловлено так же, как и для кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$ твердофазного легирования, отсутствием заметного фоторефрактивного отклика в этих кристаллах. Из всех исследованных кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$ гомогенного легирования наиболее совершенной коноскопической картиной, соответствующей стандартным коноскопическим картинам одноосных кристаллов, без заметных признаков аномальной оптической двуосности обладает кристалл Mg,B2-ГЛ . В то же время, кристалл Mg,B2-ГЛ обладает наиболее однородной микроструктурой среди исследованных кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$ гомогенного легирования. Среди кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Mg,B}$ гомогенного легирования наименее однородная микроструктура наблюдается у кристалла Mg,B4-ГЛ и этот же кристалл обладает наименее совершенной коноскопической картиной. Более того, при сканировании по плоскости входной грани образца кристалла Mg,B4-ГЛ получены коноскопические картины, заметно отличающиеся между собой. Это указывает на наличие существенной оптической неоднородности исследованного кристалла по объему.

Таким образом, в работе определены оптимальные технологические подходы к выращиванию оптически однородных кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$ с высокой стойкостью к оптическому повреждению. Основные результаты исследований серии кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$ опубликованы в работе [33].

Глава 5

ВЫРАЩИВАНИЕ, ДЕФЕКТНАЯ СТРУКТУРА И НЕКОТОРЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОМИНАЛЬНО ЧИСТЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ РАЗНОЙ СТЕХИОМЕТРИИ

5.1. ОСОБЕННОСТИ ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВА НОМИНАЛЬНО ЧИСТЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ РАЗНОЙ СТЕХИОМЕТРИИ

В настоящее время получены впечатляющие результаты по выращиванию кристаллов ниобата лития стехиометрического и конгруэнтного состава высокого оптического качества и больших размеров. Причем существенно более дешевые методы выращивания из конгруэнтного расплава с добавлением легирующих примесей, резистентных к оптическому повреждению, позволяют получать высокосовершенные кристаллы, не уступающие по некоторым своим свойствам стехиометрическому ниобату лития. При этом в легированных кристаллах оптический диапазон может быть расширен в ультрафиолетовую область до ~ 0.300 мкм от 0,32 мкм, то же самое наблюдается и в области существенного улучшения упругооптических и фотоупругих параметров. Тем не менее, исследователи, занимающиеся акустооптическими фильтрами, модуляторами и дефлекторами, по-прежнему считают кристаллы ниобата лития слишком «грязными» для применения, отдавая предпочтение диоксиду теллура (парателлуриту). Здесь полезно отметить, что ниобат лития обладает областью гомогенности на фазовой диаграмме и поэтому номинально чистый кристалл может рассматриваться как твердый раствор, свойства которого могут меняться в широком диапазоне [1–6]. И в качестве твердого раствора, при добавлении соответствующих легирующих примесей или изменении концентрации компонентов раствора (величины $R = [Li]/[Nb]$), можно целенаправленно изменять свои свойства, в частности, по отношению к акустическому поглощению. Здесь можно привести пример твердого раствора $TiBr_{1-x}I_x$ (KRS-5), акустооптического материала, коэффициент акустооптического качества которого близок к акустооптическому качеству парателлурита. В последние годы исследования легированных кристаллов ниобата лития, выращенных из стехиометрического и конгруэнтного расплавов, позволили получать кристаллы с пониженной

дефектностью, что определяет их высокое структурное совершенство. Кроме того, варьирование параметров в схеме роста, улучшение качества исходной шихты, анализ равновесия в фазе тройных систем и $\text{Li}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{K}_2\text{O}$ и $\text{Li}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{V}_2\text{O}_5$ позволяют получать новый тип ниобата лития – кристаллы с упорядоченными структурными кластерами.

Кристалл LiNbO_3 обладает эффектом фоторефракции, величину которого можно регулировать в широких пределах путем изменения состава и состояния дефектности [4, 7, 8]. Ширина запрещенной зоны в кристалле LiNbO_3 близка к ширине зоны в широкозонных полупроводниках и колеблется от 3.48 до 3.73 эВ в зависимости от состава кристалла [9]. Отсутствие центра инверсии в пространственной группе симметрии $R3c (C_{3v}^6)$ и высокие значения нелинейно-оптических коэффициентов [2, 5–8] обуславливают возможность применений кристаллов LiNbO_3 для создания функциональных материалов, обеспечивающих параметрическое преобразование частоты лазерного излучения в терагерцовую область спектра с возбуждением поляритонных волн. Эти материалы применяются при производстве электрооптических модуляторов, преобразователей частоты для генерации оптических гармоник лазерного излучения, реализации линейки частот при вынужденном комбинационном рассеянии света и т.д. При этом физические характеристики функциональных оптических материалов на основе ниобата лития существенно зависят от состояния дефектности кристаллов, используемых для их изготовления.

Ниобат лития – кислородно-октаэдрическая нестехиометрическая фаза переменного состава с широкой областью гомогенности на фазовой диаграмме (от 44.5 до 50.5 мол% Li_2O (при температуре плавления $T \approx 1530\text{K}$), то есть почти 6 мол% [2, 7, 10]. Характерной особенностью кристалла LiNbO_3 , как фазы переменного состава, является возможность целенаправленного формирования в кристаллической структуре широкого спектра различных дефектов (как точечных, так и пространственно-протяженных). Дефекты возникают вследствие искажений кристаллической решетки в процессе выращивания, вследствие фотоиндуцированных процессов (“optical damages”) при воздействии на кристалл лазерным излучением, вследствие целенаправленного изменения величины $R = \text{Li}/\text{Nb}$, вследствие введения в кристалл легирующих примесей. Разнообразие дефектов в структуре кристалла LiNbO_3 приводит к появлению множества локализованных уровней в запрещенной зоне. Переход возбужденного электрона между такими уровнями энергии в запрещенной зоне может приводить к передаче энергии, как колебаниям кристаллической решетки, так и к появлению люминесценции. Практически все виды дефектов оказывают существенное в той или иной степени влияние на физические характеристики кристалла LiNbO_3 [2–8, 11–14]. Регулируя состояние дефектности кристалла LiNbO_3 , можно в широких пределах изменять физические характеристики различных материалов для оптики и акустики на его основе.

Одним из наиболее чувствительных и информативных методов исследования состояния дефектной структуры кристаллов LiNbO_3 разного состава, полученных по разным технологиям, является спектроскопия комбинационного

рассеяния света (КРС) первого и второго порядков [7, 12, 14]. Спектры КРС обладают высокой чувствительностью к изменению взаимодействий между структурными единицами а, следовательно – и к различным достаточно тонким перестройкам структуры кристалла, возникающим при изменении его состава и условий выращивания. Они позволяют не только констатировать наличие беспорядка в кристалле, но и установить его связь с движением частиц, образующих кристалл, поскольку процессы разупорядочения приводят к нарушению правил отбора в спектре, к изменению таких спектральных параметров, как частота и ширина линий, их интенсивность и форма, состояние поляризации, мультиплетность расщепления и т.д. Анализируя изменения в спектре КРС, можно получать достаточно надежные данные о взаимодействии между структурными единицами кристалла, о фазовых превращениях, о структуре, об образовании кластеров, гибридных и метастабильных модификаций, подвижности, упорядоченности структурных единиц и их фрагментов в кристалле.

Несмотря на большое число исследований спектров КРС как номинально чистых (с разным отношением Li/Nb), так и легированных кристаллов LiNbO_3 разного состояния дефектности (обзоры даны в работах [7, 12, 14]), полученных по разным технологиям, к настоящему времени остаются нерешенными ряд важных вопросов. Эти вопросы являются предметом дискуссий и представляют интерес для дальнейших экспериментальных и теоретических исследований. К ним относятся установление причин проявления в спектрах КРС реальных кристаллов LiNbO_3 так называемых дополнительных («лишних») линий, не предусмотренных правилами отбора для пространственной группы $R3c$ ($C3v$), характеризующей элементарную ячейку кристалла, а также - причин проявления в спектрах КРС линий A_2 типа симметрии, предсказываемых в результате расчетов из первых принципов (*ab initio*) [15, 16], но запрещенных правилами отбора как в спектрах КРС, так и ИК-спектрах поглощения для идеальной кристаллической структуры ниобата лития.

Цель данной главы – выяснение характера изменений в спектрах комбинационного и квазиупругого рэлеевского рассеяния света, обусловленных различными дефектами кристаллической решетки, при температурах далеких от сегнетоэлектрического структурного фазового перехода. Эти исследования выполнены путем анализа спектров КРС, квазиупругого рассеяния света, оптической микроскопии, термо- и фотолюминесценции конгруэнтных ($[\text{Li}]/[\text{Nb}] = 0.946$) образцов кристаллов LiNbO_3 , полученных по разным технологиям. Все образцы существенно отличались состоянием дефектности структуры. Общее состояние дефектности структуры исследованных кристаллов оценивалось также по их макро- и микроструктуре, изученной методами оптической микроскопии, а также по акустическому поглощению, измеренному радиотехническим методом. Все кристаллы были монодоменизированы методом высокотемпературного электродиффузионного отжига. Контроль степени монодоменичности осуществлялся методом анализа частотной зависимости электрического импеданса и путем определения величины статического пьезомодуля ($d_{33\text{ст}}$) кристаллической були.

Были исследованы две группы кристаллов конгруэнтных ($\text{LiNbO}_{3\text{congr}}$), выращенных из конгруэнтного расплава методом Чохральского в воздушной атмосфере: глубоко дефектные кристаллы для акустических применений в качестве пьезорезонаторов (тип I), и кристаллы гораздо более высокого качества для применений в нелинейной оптике (тип II). При исследовании термoluminescении было выполнено сравнение результатов, полученных для конгруэнтных и стехиометрических кристаллов.

5.2. ВЫРАЩИВАНИЕ КОНГРУЭНТНЫХ И СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ МОНОКРИСТАЛЛОВ LiNbO_3 РАЗНОГО СОСТОЯНИЯ ДЕФЕКТНОСТИ И ИХ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДАМИ СПЕКТРОСКОПИИ КРС И ОПТИЧЕСКОЙ МИКРОСКОПИИ

Кристаллы $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ первой группы (тип I) выращивались в существенно разных неоптимальных условиях с целью исследования влияния дислокаций и других микро- и макродефектов на добротность Q пьезорезонаторов. Для этой I группы кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{congr}}$ скорости вытягивания затравки из расплава изменялись от 5 до 23 мм/час, при этом частота вращения затравки оставалась постоянной – 15 об/мин. При этом имел место весьма высокий температурный градиент температуры на фронте кристаллизации $\sim 3\text{--}5$ К/мм. Для синтеза шихты ниобата лития использовался пентаоксид ниобия Nb_2O_5 производства Соликамского магниевого завода марки А, полученный методом парового гидролиза с использованием Технических условий № 1763-025-00545484-2000. Известно [5], что уменьшение скорости вытягивания приводит к резкому уменьшению плотности дислокаций в кристаллах LiNbO_3 . Необходимо отметить, что в настоящее время выращивание кристаллов LiNbO_3 хорошего оптического качества с низкой концентрацией собственных дефектов ведется при скоростях вытягивания кристалла из расплава не превышающих 1–3 мм/час и осевым градиентом менее 1 К/мм.

Кристаллы $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ методом Чохральского в воздушной атмосфере из платиновых тиглей $\varnothing 75$ мм в условиях малого (~ 0.5 К/мм) осевого градиента в направлении полярной оси (z -срез) при постоянных скоростях вращения (~ 18 об/мин) и перемещения (~ 0.8 мм/час). При этом скорость приращения кристалла составляла ~ 1.1 мм/час. Выращивание кристаллов производили на ростовой установке «Кристалл-2», снабженной системой автоматического контроля диаметра кристалла. Была использована конструкция теплового узла, позволяющая создавать в объеме платинового экрана изотермическую зону для послеростового отжига кристаллов и выращивать кристаллы $\text{LiNbO}_{3\text{congr}}$ в условиях сравнительно малого температурного градиента на фронте кристаллизации ~ 0.5 К/мм. Параметры процесса роста кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{congr}}$ II типа подбирались исходя из необходимости получения плоского фронта кристаллизации, что априори обеспечивает достаточно высокое структурное совершенство кристалла и

достигается экспериментальным подбором следующих параметров: скорости вытягивания, скорости вращения штока и температурного градиента на фронте кристаллизации. Кристаллы $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ II типа имели плоский фронт кристаллизации. После выращивания кристаллы $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ II типа отжигали при 1200°C в ростовой установке в течение 10 часов и далее охлаждали со скоростью ~ 50 град/час. Длительный послеростовой отжиг в изотермической зоне под платиновым экраном требуется для снятия термических и механических напряжений. Для синтеза шихты ниобата лития, использованной для выращивания кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ II типа, также использовался пентаоксид ниобия Nb_2O_5 марки А производства Соликамского магниевого завода марки А и карбоната лития Li_2CO_3 высокой степени чистоты с концентрацией посторонних примесей на уровне $< 3 \cdot 10^{-4}$ мас%. Из этих исходных компонентов методом синтеза-грануляции была получена гранулированная шихта конгруэнтного состава ($[\text{Li}_2\text{O}] = 48.6$ мол%) с высокой насыпной плотностью (~ 3.0 г/см³). Примесный состав шихты ниобата лития и выращенных кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ определен с помощью метода спектрального анализа, приведен в табл. 5.1.

Табл. 5.1. Примесный состав исходной шихты ниобата лития и исследованных кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$

Примесь	Концентрация примеси в шихте, мас%	Содержание примеси в кристалле, мас%
Mn, V, Mg, Sn, Cu	$< 1 \cdot 10^{-4}$	$< 2 \cdot 10^{-4}$
Pb, Ni, Cr	$< 1 \cdot 10^{-4}$	$< 2 \cdot 10^{-4}$
Co, Mo	$< 4 \cdot 10^{-4}$	$< 5 \cdot 10^{-4}$
Si, Fe	$< 5 \cdot 10^{-4}$	$< 5 \cdot 10^{-4}$
Ti	$< 3 \cdot 10^{-4}$	$< 5 \cdot 10^{-4}$
Al	$< 1 \cdot 10^{-3}$	$< 5 \cdot 10^{-4}$
Zr	$< 5 \cdot 10^{-4}$	$< 1 \cdot 10^{-3}$
Ca	$< 5 \cdot 10^{-4}$	$< 1 \cdot 10^{-3}$
Te, Sb	$< 5 \cdot 10^{-4}$	$< 5 \cdot 10^{-4}$
Bi	$< 4 \cdot 10^{-4}$	$< 5 \cdot 10^{-4}$

Стехиометрические $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ и конгруэнтные $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ тип I и кристаллы $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ тип II, имеющие гораздо более высокое структурное совершенство и оптическое качество, чем кристаллы типа I, были выращены методом Чохральского в воздушной атмосфере, соответственно, из расплава с 58.8 мол% Li_2O и из конгруэнтного расплава. Использовалась гранулированная шихта, полученная методом синтеза-грануляции, разработанным в ИХТРЭМС КНЦ РАН [17]. Концентрация посторонних примесей в шихте и в кристалле не превышала 5×10^{-4} мас%. Скорость вытягивания при выращивании кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ со-

ставляла 0.5 мм/час, частота вращения – 13 об/мин. Осевого градиент составлял величину 0.4 К/мм. Более подробно методика выращивания кристаллов ниобата лития изложена в работе [18].

5.3. РОСТОВЫЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ МИКРО- И МАКРОДЕФЕКТЫ В КРИСТАЛЛАХ НИОБАТА ЛИТИЯ

Исследования макро- и микродефектной структуры кристаллов ниобата лития проводили оптическим методом с помощью системы анализа изображений «Thixomet», включающей оптический микроскоп Axio Observer.D1m фирмы «Carl Zeiss», состыкованный через цифровую видеокамеру с компьютером, оснащенным программой «ThixometPRO». Кристаллические пластины LiNbO_3 предварительно шлифовали, полировали и подвергали химическому травлению при комнатной температуре в течение 20 часов в смеси минеральных кислот $\text{HF}:\text{HNO}_3 = 1:3$.

Структурные дефекты в кристаллах ниобата лития по стадии их появления можно условно разделить на ростовые и технологические. Ростовые дефекты возникают в процессе выращивания кристаллов и обусловленные физико-химическими свойствами системы расплав-кристалл и условиями выращивания, в том числе, скоростью кристаллизации. В процессе послеростовой термической и электротермической обработки кристаллов количество ростовых дефектов уменьшается вплоть до полного исчезновения некоторых типов дефектов. При этом могут возникать новые типы структурных дефектов, количество и конфигурация которых определяется технологическими параметрами процессов термической и электротермической обработки. Такие дефекты можно условно называть технологическими. Стехиометрия кристаллов ниобата лития (отношение Li/Nb) существенно влияет на конфигурацию ростовой дефектной структуры.

Характерные макро- и микродефекты кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ показаны на рис. 5.1–5.3.

Макро- и микроструктура кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ II типа гораздо менее выражена, чем кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ I типа, как это можно видеть, сравнив рис. 5.1 и 5.2. Так, на поверхностях травления X-среза кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ II типа на разных масштабных уровнях не наблюдается выраженных полос роста, (рис. 5.2 а, б). После монодоменизации на поверхностях травления Z-среза кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ II типа могут наблюдаться лишь отдельные (иногда одиночные) микродомены, (рис. 5.2 в, г).

Заметным отличием кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ является возможность выделения в процессе выращивания кристалла хорошо выраженной второй фазы (рис. 5.3 а, б), которая может не исчезать в после монодоменизации, (рис. 5.3 в). Рисунок 5.3 г демонстрирует, что температуры плавления у матрицы и второй фазы могут сильно отличаться. При этом температура ликвидуса второй фазы ниже, чем у кристаллической матрицы, поэтому вторая фаза оплавляется, образуя пору, (рис. 5.3 г). Поскольку вся структура второй фазы существенно оплавлена, нельзя добиться высокой резкости в ее изображении, (рис. 5.3 г).

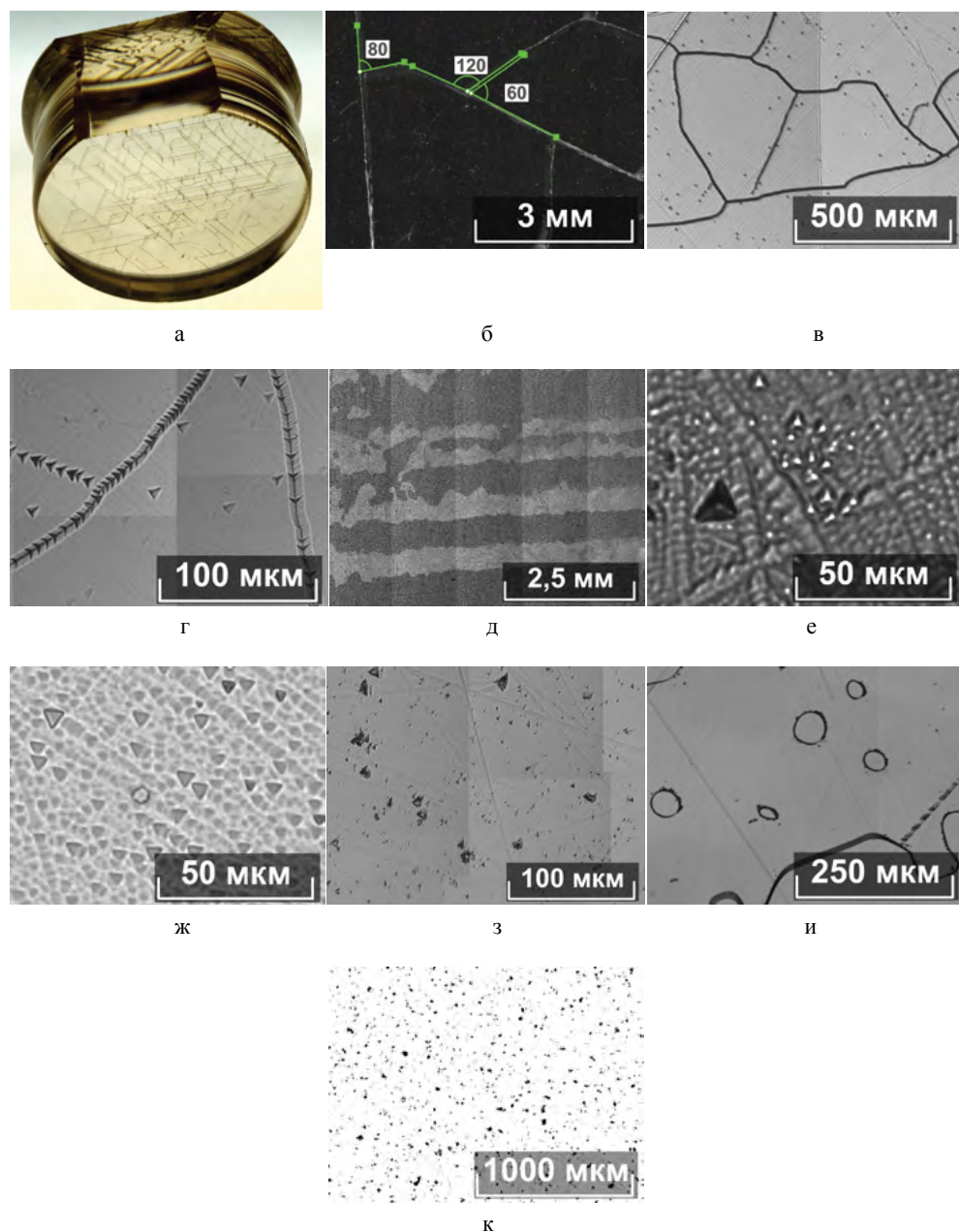


Рис. 5.1. Характерная макро- и микроструктура кристаллов LiNbO_3 тип I: (а) – ячеистая макроструктура на торце кристалла; (б) – фрагмент ячеистой макроструктуры, наблюдение в темном поле, Z-срез; (в) – область механических напряжений, проявившаяся в виде дислокационных петель, Z-срез; (г) – область механических напряжений, проявившаяся в виде сетки дислокаций, Z-срез; (д) – полосы роста, X-срез; (е) – структурная неоднородность в виде «сетки» треугольных микродоменов; (ж) – мозаичная структура, после монодоменизации, Z-срез; (з) – проявление микронеоднородности после монодоменизации на уровне единичных микродоменов, Z-срез; (и) проявление второй фазы, после монодоменизации, Z-срез; (к) – многочисленные домены субмикронных размеров, после монодоменизации, Z-срез

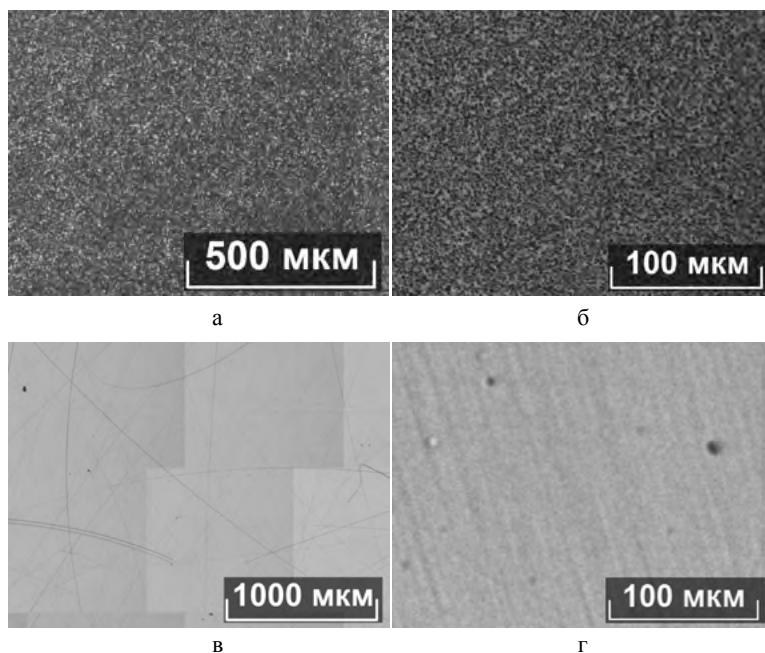


Рис. 5.2. Характерная микроструктура кристаллов LiNbO_3 тип II: (а, б) – поверхности травления X-среза; (в, г) – поверхности травления Z-среза. После монодоменизации

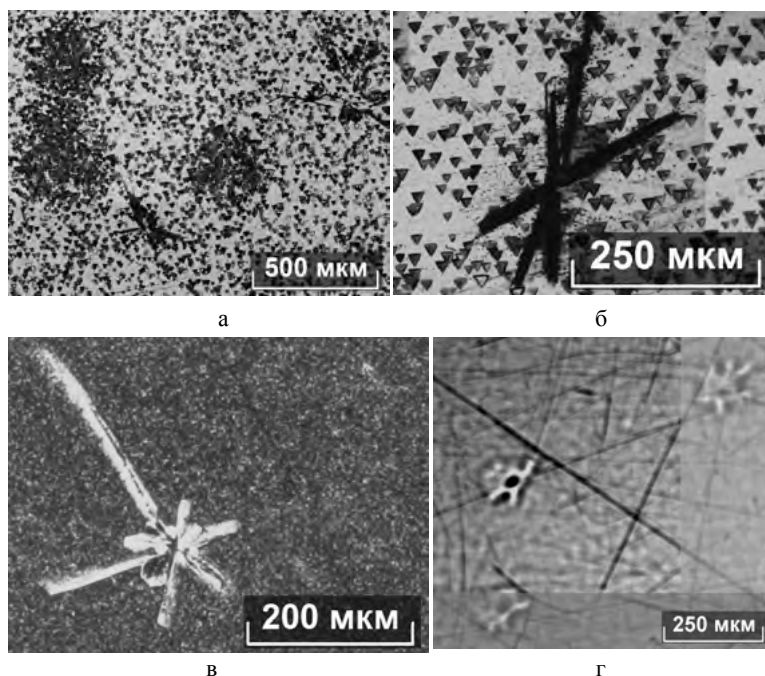


Рис. 5.3. Выделение второй фазы при выращивании кристалла LiNbO_3 : (а) - выделение фазы с некогерентными границами, Z-срез; (б) – выделение второй фазы с когерентными границами, Z-срез; (в) – вторая фаза, X-срез, после монодоменизации; (г) – плавление второй фазы с образованием поры, Z-срез, после монодоменизации

При высокой скорости вытягивания (до 23 мм/час) в кристаллах LiNbO_3 типа I возможна повышенная сегрегация примеси на торцах кристалла. В этом случае при выращивании кристалла на фронте кристаллизации происходит накопление примеси, максимальное на финальной стадии выращивания перед отрывом кристалла от расплава, что может приводить к появлению ячеистой макроструктуры, (рис. 5.1 а, б). Кроме того, в кристаллах LiNbO_3 типа I возможны существенные механические напряжения, приводящие к появлению дислокационных петель или сеток дислокаций, (рис. 5.1 в, г). В кристаллах LiNbO_3 типа I иногда наблюдаются полосы роста, на которых закрепляются границы чашеобразных макродоменов, (рис. 5.1 д). В кристаллах LiNbO_3 типа I также наблюдаются различные микроструктурные неоднородности, например, в виде сетки микродоменов (рис. 5.1 е) или мозаичной субструктуры, (рис. 5.1 ж). Субструктура – совокупность отдельных, незначительно разориентированных блоков с размерами порядка тысяч или десятков тысяч межатомных расстояний. Такая субструктура, по-видимому, соответствует кластерам, возможность формирования которых в кристаллах LiNbO_3 ранее была показана в работе [20] методами компьютерного моделирования. Как известно, малоугловые границы в кристалле образованы дислокациями, это означает, что субструктурная «сетка» образована дислокациями, расположенными определенным образом, и, поскольку сами дислокации являются совокупностью структурных дефектов, то из этого следует, что вид субструктурной «сетки», в известной степени, характеризует общее структурное совершенство кристалла [21]. В кристаллах LiNbO_3 типа I после монодоменизации также могут быть обнаружены остаточные фрагменты микродоменов, выделение второй фазы или многочисленные домены субмикронных размеров, (рис. 5.1 з, и, к.)

5.4. ФОРМИРОВАНИЕ ТОЧЕЧНЫХ И ПРОТЯЖЕННЫХ ДЕФЕКТОВ В КРИСТАЛЛЕ LiNbO_3 , КАК В НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОЙ ФАЗЕ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА И ИХ ПРОЯВЛЕНИЕ В СПЕКТРАХ КРС

Особенности формирования точечных и протяженных дефектов в номинально чистых кристаллах LiNbO_3 разной стехиометрии были исследованы методами спектроскопии КРС и фото- и термолюминесценции. Образцы для исследований вырезались из монодоменизированных кристаллов в форме прямоугольных параллелепипедов размерами $9 \times 7 \times 5$ мм³, ребра которых совпадали с направлениями кристаллографических осей X, Y, Z. Грани параллелепипедов тщательно полировались.

Спектры КРС образцов LiNbO_3 тип I возбуждались линией 514.5 нм аргонового лазера ИА-120 и регистрировались на модернизированном двойном монохроматоре ДФС – 24 с системой счета фотонов. Чтобы исключить влияние эффекта фоторефракции на спектр КРС, спектры возбуждались излучением малой мощности. Мощность возбуждающего излучения не превышала

3 мВт. Спектры регистрировались с разрешением 1 см^{-1} . Обработка спектров проводилась с использованием программы Origin Pro 8, точность определения частот, ширины и интенсивности линий составляла $\pm 1 \text{ см}^{-1}$, $\pm 3 \text{ см}^{-1}$ и 6% соответственно. Спектры КРС кристаллов LiNbO_3 тип II возбуждались линией 514.5 нм аргонового лазера Spectra Physics (модель 2018-RM) и регистрировались спектрографом T64000 производства Horiba Jobin Yvon с использованием конфокального микроскопа. Мощность возбуждающего излучения не превышала 3 мВт. Обработка спектров проводилась с использованием пакета программ Horiba LabSpec 5.0 и Origin 8.1. Точность определения частот ширины и интенсивностей линий составляла $\pm 1 \text{ см}^{-1}$, $\pm 3 \text{ см}^{-1}$ и 5% соответственно. Все исследования состояния дефектности кристаллов ниобата лития различного состава и степени структурного совершенства по спектрам КРС производились при комнатной температуре (T_{room}). Аномалии в спектрах кристаллов ниобата конгруэнтного и стехиометрического состава исследованы в диапазоне температур 100–450 К.

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

Особенности строения и состояние дефектной (вторичной) структуры кристаллов LiNbO_3 разного состава исследовались в работах [1–8, 11–16]. При комнатной температуре кристалл LiNbO_3 является одноосным сегнетоэлектриком и принадлежит к пространственной группе симметрии $R3c$ (C_{3v}^6). Точечная группа симметрии – $3m$. Элементарная ячейка содержит 2 формульные единицы или 10 атомов. Атомы лития и ниобия занимают позиции C_3 , а атомы кислорода – позиции C_1 . Кислородные октаэдры O_6 расположены вдоль тригональной оси Z (полярная ось) в плоскостях, перпендикулярных оси Z .

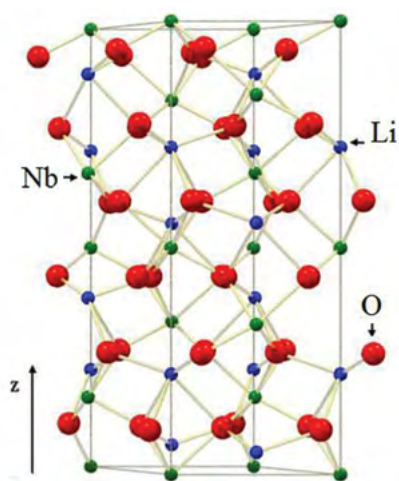


Рис. 5.4. Трехмерная модель структуры кристалла LiNbO_3

На рисунке 4 показана трехмерная модель кристаллической структуры ниобата лития.

Фрагмент структуры кристалла LiNbO_3 показан на рис. 5.4. Каждый атом ниобия смещен из центра кислородного октаэдра вдоль тригональной оси. Атомы лития, находящиеся в центрах смежных кислородных октаэдров, также смещены вдоль этой оси. Смещение атомов ниобия и лития относительно центров кислородных октаэдров приводит к появлению спонтанной поляризации и сегнетоэлектрических свойств кристалла. Причем на величину спонтанной поляризации и нелинейно-оптические свойства кристалла оказывает влияние как порядок расположения структурных единиц катионной подрешетки вдоль полярной

оси, так и особенности деформации кислородно-октаэдрических кластеров MeO_6 (Me – основные, Li, Nb или легирующие металлы).

Согласно неприводимому представлению пространственной группы C_{3v}^6 ($R3c$), распределение по симметрии колебаний в центре зоны Бриллюэна имеет вид: $5A_1(z) + 5A_2 + 10E(x,y)$ [7, 15, 16]. Из них ($1A_1(z) + 1E(x, y)$) колебаний являются акустическими, а остальные – оптическими [7, 15, 16]. В спектрах КРС и ИК-поглощения должны проявляться колебания симметрии $4A_1(z) + 9E(x, y)$. Колебания симметрии A_2 являются псевдоскалярными и не активны в спектрах КРС и ИК-поглощения. Отсутствие центра инверсии в пространственной группе симметрии кристалла приводит к появлению дипольного момента, а макроскопическое электрическое поле расщепляет каждую дипольно-активную моду на продольные (LO) и поперечные (TO) колебания. Следовательно, в спектрах КРС должны присутствовать 26 фундаментальных мод в соответствующих геометриях рассеяния. Тензоры КРС для неприводимых представлений группы симметрии C_{3v}^6 имеют вид:

$$A_1(Z) = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix} E(X) = \begin{pmatrix} 0 & c & d \\ c & 0 & 0 \\ d & 0 & 0 \end{pmatrix} E(Y) = \begin{pmatrix} c & 0 & 0 \\ 0 & -c & d \\ 0 & d & 0 \end{pmatrix} \quad (1)$$

Каждый элемент тензора КРС есть производная соответствующей компоненты тензора поляризуемости кристалла по обобщенной координате, описывающей смещение атома при колебании определенного типа симметрии. В работе [19] показано, что эффективное сечение КРС, определяющее интенсивность линий в спектре, значительно больше для компонент тензора d (для колебаний E типа симметрии) и компонент a (для колебаний A_1 типа симметрии).

Особенностью фазовой диаграммы ниобата лития является размытый максимум кривой солидуса на фазовой диаграмме $\text{Li}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5$, значение которого находится не при 50 мол% (что соответствовало бы стехиометрическому составу, $R = \text{Li}/\text{Nb} = 1$), а при значении 48.6 мол% ($R = 0.946$) [5, 7, 10]. Только при значении $R = 0.946$ состав расплава соответствует составу твердой фазы. Именно поэтому такой состав расплава называется конгруэнтным (congruent – соответствующий). Дефицит лития в нестехиометрических кристаллах и наличие вакантных октаэдров приводит к разупорядочению катионной подрешетки – порядок следования внутриоктаэдрических катионов Li^+ и Nb^{5+} и вакантных октаэдров вдоль оси третьего порядка (полярная ось), характерный для стехиометрического кристалла (Li^+ , Nb^{5+} , вакансии), нарушается. Необходимость сохранения зарядового баланса в решетке приводит к появлению многочисленных точечных дефектов замещения, основными из которых в чистом кристалле LiNbO_3 являются дефекты Nb_{Li} – ионы Nb^{5+} , занимающие позиции ионов Li^+ , являющиеся в чистом кристалле глубокими электронными ловушками, оказывающими существенное влияние на фоторефрактивные свойства кристалла [5-9]. Все виды точечных дефектов нарушают порядок чередования катионов металлов вдоль оптической оси. Кроме того, наличие точечных дефектов замещения энергетически существенно облегчает внедрение легирующих примесей

в решетку LiNbO_3 . Легкость вхождения примесей металлов в октаэдрические пустоты и сохранение симметрии элементарной ячейки при значительных искажениях геометрической формы кислородных октаэдров LiO_6 , NbO_6 , MeO_6 , VO_6 (здесь Me – металл, V – вакансия), допускают значительные концентрации легирующих металлов в кристалле [5–8]. Поэтому кристалл LiNbO_3 любого состава можно рассматривать как твердый раствор с формулой $\text{LiNb}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_6$, где Me – легирующий металл. Соответственно, интерпретация спектров КРС должна вестись с учетом особенностей структуры кристалла LiNbO_3 , как фазы переменного состава – необходим анализ вклада различного вида дефектов в параметры наблюдаемых колебательных мод. Необходимо обратить внимание на одну фундаментальную особенность твердых растворов – имеется область концентраций основных и примесных катионов, при которой наблюдается минимум поглощения ультразвука. Такая особенность ярко проявляется в кристаллах ниобата лития [21–23]. Вполне возможно, что в этой области наблюдается максимальное упорядочение вдоль полярной оси структурных единиц (основных – Li, Nb и легирующих катионов) катионной подрешетки [7].

Помимо точечных дефектов катионной подрешетки в виде неправильно расположенных вдоль полярной оси катионов и вакансий [5–8] для кристалла LiNbO_3 характерно образование пространственно протяженных дефектов: двойников, доменных стенок, кластеров и микроструктур, а также дислокаций [7, 12–14, 20–22]. В кристаллах LiNbO_3 дислокации обычно формируются при высоких скоростях вытягивания кристалла из расплава пониженной вязкости [2–5]. Кластеры обычно формируются в номинально чистых кристаллах с $\text{Li}/\text{Nb} < 1$ вблизи дефектов Nb_{Li} , а в легированных кристаллах – вблизи легирующих катионов и дефектов Nb_{Li} [3–6]. К протяженным дефектам относятся также микровключения примесных фаз Li_3NbO_4 и LiNb_3O_8 [7], дислокации и дислокационные нити и петли, комплексные дефекты, обусловленные присутствием в структуре ОН-групп [11]. Точечные дефекты катионной подрешетки способствуют образованию протяженных дефектов, связанных с отклонением соотношения компонентов расплава от стехиометрического. Все виды дефектов оказывают влияние как на нелинейно-оптические, так и на акустические свойства кристаллов. При этом определяющее влияние на акустические свойства оказывают дислокации [23, 25]. При образовании кластера в кристалле катионы Li^+ и Nb^{5+} оказываются в низкоэнергетических положениях, а кислородные октаэдры заметно искажаются, что приводит к изменению спонтанной поляризации, а также поляризуемости кислородно-октаэдрических кластеров MeO_6 (Me – основные, Li^+ Nb^{5+} и примесные катионы). То есть, особенности локализации основных, легирующих и примесных катионов в октаэдрах определяют особенности электрооптических характеристик кристалла LiNbO_3 [5–7, 26, 27]. При определенных условиях локализации примеси в структуре кристалла и ее высоких концентрациях точечные дефекты катионной подрешетки и дефекты в виде микроструктур и кластеров могут привести к значительным локальным изменениям симметрии кристалла LiNbO_3 [7, 8, 12, 14]. Особенно сильное влияние легирующих металлов на структуру кристалла может наблю-

даться при превышении нефоторефрактивными примесями (Mg, Zn, Sc, Gd, In...) пороговых концентраций, когда происходит изменение механизма вхождения легирующего катиона в решетку и существенно понижается эффект фоторефракции [7, 8, 28, 29].

Как точечные, так и протяженные дефекты могут уверенно контролировать методами спектроскопии КРС. Если точечные дефекты могут приводить к появлению локальных колебаний, за счет локального нарушения симметрии в окрестности атомов регулярной решетки [30], то примеси, внедряемые в положения исходных атомов в кристаллах LiNbO_3 с примесями замещения, приводят к нарушению периодичности структуры и, следовательно, к уширению спектральных линий [7, 12, 14]. Однако возможны и ситуации, когда примеси замещения, атомы которых имеют ионные радиусы, близкие по размерам исходным радиусам замещаемых атомов, при некоторых концентрациях могут восстановить периодичность решетки и, тем самым, упорядочить общее положение атомов в кристаллической решетке. В колебательных спектрах при этом происходит уменьшение ширин соответствующих линий с изменением концентрации замещающих примесей [7, 31, 32].

Локальные изменения симметрии кристалла LiNbO_3 могут привести к нарушению правил отбора по волновому вектору и проявлению в спектре КРС линий, запрещенных правилами отбора для пространственной группы C_{3v}^6 ($R3c$) и для конкретной поляризационной геометрии рассеяния. Действительно, в спектрах КРС реальных кристаллов LiNbO_3 разного состава и генезиса наблюдается существенно больше линий, чем разрешено правилами отбора [7, 12, 14, 33]. Помимо линий, соответствующих фундаментальным колебаниям решетки и спектру второго порядка, в спектре КРС номинально чистых и легированных кристаллов LiNbO_3 в разных геометриях рассеяния наблюдаются малоинтенсивные линии с частотами 85, 92, 100, 108, 120, 187, 200, 305, 311, 331, 412, 440, 477, 535, 605, 668, 694, 739, 743, 773, 825, 890 см^{-1} . Эти линии получили название «лишних» (дополнительных) линий [7, 12, 14, 33]. Интерпретация «лишних» линий затруднена и интенсивно дискутируется в литературе (обзоры даны в работах [7, 12, 14, 33]). Частоты «лишних» линий не совпадают с частотами фундаментальных колебаний, их интенсивность почти на два порядка меньше, а количество сопоставимо с количеством линий, соответствующих фундаментальным колебаниям кристаллической решетки.

Наряду с ангармонизмом колебаний, дефекты кристаллической структуры приводят к уменьшению времени жизни собственных колебаний решетки, что проявляется в уширении линий в спектре комбинационного рассеяния света [30]. Вследствие нарушения правил отбора по волновому вектору в спектре в исследуемой поляризационной геометрии рассеяния возможно проявление линий, запрещенных правилами в данной поляризационной геометрии рассеяния. Вследствие нарушения правил отбора по волновому вектору возможно также возрастание интенсивности низкочастотной области спектра и проявление в спектрах КРС первого порядка плотности акустических или оптических колебаний значительной части зоны Бриллюэна [7, 14, 25]. Как правило, влияние

дефектов на спектр КРС наиболее существенно проявляется при температурах в области неустойчивости кристаллической решетки при структурных фазовых переходах или плавлении. В области неустойчивости комбинационное и рэлеевское рассеяние света обнаруживают несколько ярких явлений: резкое возрастание интенсивности рассеяния на несмещенной частоте, упругое рассеяние света на статических неоднородностях и дефектах, и динамическое квазиупругое рассеяние света на медленных движениях крупномасштабных образований, структура и происхождение которых до конца не выяснены [25]. Особенности комбинационного и рэлеевского рассеяния света в окрестности фазового перехода кристалла LiNbO_3 из низкотемпературной сегнетоэлектрической фазы в парафазу были изучены достаточно подробно [6, 19, 34–38]. Однако является ли кристалл LiNbO_3 сегнетоэлектриком, с фазовым переходом типа смещения или имеет черты, характерные для ряда кристаллов перовскитов с переходом типа порядок – беспорядок, до сих пор остается предметом оживленной дискуссии [5, 6, 34, 38]. Основная причина существования противоположных точек зрения на характер фазового перехода в кристалле LiNbO_3 состоит в том, что начиная с температур 400–500 К (т.е. задолго до температуры сегнетоэлектрического структурного фазового перехода при 1420 К), наиболее низкочастотная мода спектра КРС, проявляющая существенное понижение частоты с температурой, становится сильно передемпфированной. В результате ширина линии резко возрастает, при этом растет также интенсивность низкочастотной области спектра, структура спектра размывается и в окрестности фазового перехода резко возрастает интенсивность крыла линии Рэля. В такой ситуации (при температурах вблизи сегнетоэлектрического фазового перехода) по спектрам КРС и рэлеевского рассеяния света становится сложно отделить динамический центральный пик от статического, обусловленного дефектами решетки. Существенно отметить и то, что в интервале температур 100–450 К в кристаллах ниобата лития разного состава многими авторами наблюдались аномалии в температурном поведении различных физических характеристик: проводимости, оптических, нелинейно-оптических, пьезоэлектрических и некоторых других.

5.5. ПРОЯВЛЕНИЕ ДЕФЕКТНОСТИ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ РАЗНОЙ ДОБРОТНОСТИ В СПЕКТРАХ КРС

На рисунке 5.5 приведены спектры КРС одного из образцов конгруэнтных кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ типа I акустического качества с наибольшим значением добротности ($Q = 1.45 \times 10^4$), зарегистрированные в геометрии рассеяния (ZZ). Там же в геометрии рассеяния (ZZ) приведены спектры оптически совершенных конгруэнтных и стехиометрических образцов кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ типа II и $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$. В таблице 5.2 приведены основные параметры экспериментально наблюдаемых линий, соответствующих фундаментальным колебаниям $A_1(\text{TO})$ и $E(\text{TO})$ типа симметрии.

Табл. 5.2. Отнесение частот фундаментальных и дополнительных линий в спектрах КРС номинально чистых кристаллов LiNbO_3 различного типа

Тип Мода	Тип I		Тип II			
	Конгруэнтный ($Q = 1.45 \times 10^4$)		конгруэнтный		стехиометрический	
	Частота, см^{-1}	Полуширина γ , см^{-1}	Частота, см^{-1}	Полуширина γ , см^{-1}	Частота, см^{-1}	Полуширина γ , см^{-1}
$A_1(\text{TO})$						
1 $A_1(\text{TO})$	252	36	254	30.2	256	32
2 $A_1(\text{TO})$	279	17	276	12.9	275	13.2
3 $A_1(\text{TO})$	335	15	333	9.8	335	11
4 $A_1(\text{TO})$	636	42	633	24.9	630	33.4
$E(\text{TO})$						
1E(TO)	153	15	151	10.6	152	11
2E(TO)	195	-	-	-	180	-
3E(TO)	238	13	235	11.2	237	11.8
4E(TO)	264	17	266	13.7	262	13.7
5E(TO)	326	21	320	15.6	322	16.3
6E(TO)	373	32	370	25	368	26.6
7E(TO)	432	16	430	13.3	431	17
8E(TO)	580	29	581	22.6	580	23.3
9E(TO)	-	-	-	-	610	-

В геометрии рассеяния (ZZ), согласно правилам отбора для пространственной группы симметрии $R3c$ (C_{3v}), активны 4 колебания $A_1(\text{TO})$ типа симметрии [7]. Как видно из рис.5. 5, в спектре кристалла с $Q = 1.45 \times 10^4$, наряду с четырьмя модами $A_1(\text{TO})$ типа симметрии (252, 279, 335, 636 см^{-1}), разрешенными правилами отбора, наблюдаются еще линии с частотами 478 и 530 см^{-1} , отвечающие смешанным колебаниям $E(\text{TO}+\text{LO})$ типов симметрии [7] и дополнительные особенности: широкая малоинтенсивная линия в области частот 120 см^{-1} . Кроме того, наблюдаются малоинтенсивные линии при 690 и 750 см^{-1} , не принадлежащие к фундаментальным колебаниям кристаллической решетки LiNbO_3 . Расчеты из первых принципов динамики решетки кристалла LiNbO_3 , выполненные в работах [15, 16], показывают, что малоинтенсивные линии с частотами 120, 690 и 750 см^{-1} не могут быть отнесены к фундаментальным колебаниям A_2 типа симметрии, запрещенным правилами отбора для высокосовершенной структуры кристаллов LiNbO_3 . В то же время, эти линии могут проявиться в сильно дефектных кристаллах вследствие нарушения правил отбора по волновому вектору.

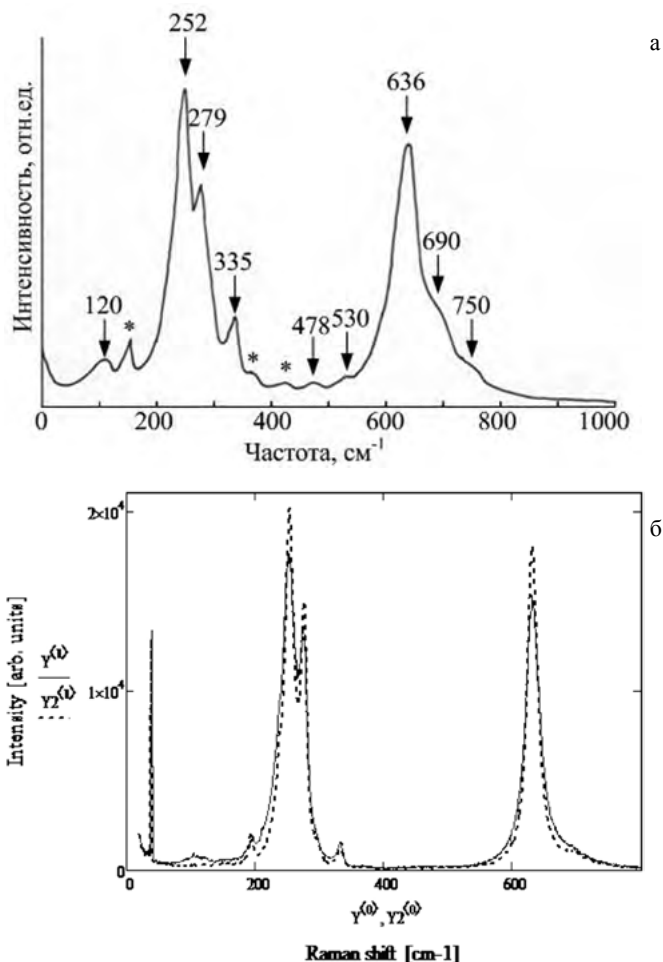


Рис. 5.5. Спектры КРС в поляризационной геометрии (ZZ): (а) конгруэнтного кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ тип I, ($Q = 1.45 \times 10^4$) (вверху). (b) кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ тип II, сплошная линия (внизу) и $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ (выделено пунктиром). $T = 293 \text{ K}$

Из рисунка 5.5 и таблицы 5.2 видно, что наблюдается значительное различие в ширине линий, соответствующих фундаментальным колебаниям решетки для кристаллов типов I и II, что свидетельствует о существенно различном состоянии дефектности этих групп кристаллов. Большое количество дополнительных малоинтенсивных линий в спектрах КРС кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ типа I, не предусмотренных правилами отбора, свидетельствует о гораздо более значительной степени разупорядочения структуры этого кристалла, по сравнению с кристаллами $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ и $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ типа II. Звездочкой на рис.5.5 отмечены экспериментально наблюдаемые линии с частотами 152 cm^{-1} , 369 cm^{-1} , 432 cm^{-1} , отвечающие фундаментальным колебаниям E(TO) типа симметрии [7] (табл.5.2), проявляющиеся в спектре в геометрии рассеяния (ZZ) вследствие неизбежных погрешностей поляризационных измерений.

5.6. ВЛИЯНИЕ ДЕФЕКТОВ НА НИЗКОЧАСТОТНЫЕ СПЕКТРЫ КРС И КВАЗИУПРУГОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА В КРИСТАЛЛАХ НИОБАТА ЛИТИЯ

В спектрах КРС всех исследованных конгруэнтных кристаллов обоих типов (I и II), в геометриях рассеяния, в которых проявляются колебания $A_1(TO)$ типа симметрии, в области частот $100\text{--}120\text{ см}^{-1}$ присутствует широкая малоинтенсивная линия, которая отсутствует в спектре стехиометрического кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ (см. рис. 5.5 и 5.6). Интересно отметить и то, что для стехиометрических кристаллов высокой степени структурного совершенства, полученных по технологии НТТССГ (High temperature top speed solution growth) [11, 13] в области валентных колебаний ОН-групп наблюдается всего лишь одна узкая (3 см^{-1}) линия [11], а в идеальном стехиометрическом кристалле вообще не должно быть такой линии. Регистрация низкочастотных спектров КРС в области температур $100\text{--}440\text{ К}$ не обнаруживает возрастания, характерного для спектров второго порядка, интенсивности линии с частотой 120 см^{-1} [39, 40]. В то же время, при нагревании конгруэнтных образцов от температуры 400 К до 1200 К обнаруживается существенное понижение частоты и аномальное уширение низкочастотной моды 274 см^{-1} , проходящей через моду 254 см^{-1} [37]. При этом малоинтенсивная линия в области частот 120 см^{-1} резко возрастает по интенсивности и сливается с крылом линии Рэля квазиупругого рассеяния света, интенсивность которого также резко возрастает.

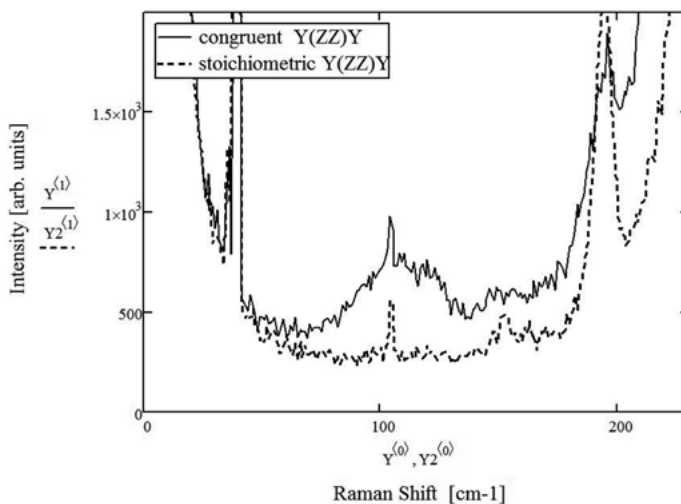


Рис. 5.6. Спектры КРС в поляризационной геометрии (ZZ) в низкочастотной области кристаллов: $\text{LiNbO}_{3\text{congr}}$ (сплошная линия) и $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ (пунктирная линия). $T = 293$

Наиболее естественно предположить, что происхождение малоинтенсивной линии в области 120 см^{-1} в конгруэнтных образцах связано с плотностью акустических состояний, которая проявляется в спектрах КРС из-за нарушения

правил отбора по волновому вектору, связанному с дефектами стехиометрии. В пользу такого предположения говорит тот факт, что форма этой полосы меняется в различных геометриях рассеяния, а также то обстоятельство, что при повышении температуры происходит сильное взаимодействие между фундаментальным колебанием 274 см^{-1} $A_1(\text{TO})$ типа симметрии, частота которого существенно понижается с повышением температуры, и линией с частотой 120 см^{-1} , приводящее к аномальному уширению линии с частотой 274 см^{-1} и резкому возрастанию интенсивности линии с частотой 120 см^{-1} [19, 34–38]. Такое поведение характерно для взаимодействия колебательной моды с двухчастичным колебательным возбуждением – в данном случае с плотностью состояний акустических фононов $\text{TA}+\text{TA}$ или $\text{TA} + \text{LA}$ ветвей. Попадая в область двухфононной акустической плотности состояний, оптический фонон распадается на два продольных, а затем и поперечных акустических фонона, что приводит к уширению линии оптического фонона и возрастанию плотности акустических состояний. В работах [41, 42] на основе данных по неупругому рассеянию медленных нейтронов [43] в кристалле LiNbO_3 была рассчитана плотность акустических состояний дисперсионных ветвей $\text{TA} + \text{LA}$ и одночастичная спектральная плотность колебаний при условии взаимодействия низкочастотной фундаментальной моды 254 см^{-1} с двухчастичным акустическим спектром. Расчеты показали хорошее согласие со спектрами КРС первого порядка в кристалле LiNbO_3 при различных температурах. Природа малоинтенсивной линии с частотой 120 см^{-1} обсуждается также в работе [44]. Однако, если оптические моды не проявляют сдвига по частоте, как это происходит при увеличении температуры, но эксперименты проводятся при постоянной температуре и для кристаллов с различной концентрацией макродефектов, то наблюдаемая корреляция между уширением линии оптических фононов и возрастанием интенсивности в области частот максимума акустической плотности состояний вызвана одной и той же причиной – релаксацией на дефектах из-за нарушенных правил отбора по волновому вектору. При этом оптические и акустические фононы взаимодействуют через затухание – мнимую часть собственной энергии. Связано ли происхождение линии в области 120 см^{-1} с проявлением плотности состояний акустических колебаний в спектрах первого порядка из-за нарушения правил отбора по волновому вектору в кристаллах с дефектами, можно было бы проверить только путем прямого формирования такого рода дефектов в процессе выращивания кристалла. При этом спектры КРС должны быть зарегистрированы для образцов, акустическая добротность которых хорошо известна и измерена с высокой точностью.

На рисунке 5.7 представлены низкочастотные спектры КРС кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ типа I с различными акустическими добротностями, зарегистрированные в геометрии рассеяния (ZZ), соответствующей колебаниям $A_1(\text{TO})$ – типа симметрии. Как видно из рис. 5.7, интенсивность линии с частотой 120 см^{-1} значительно возрастает при уменьшении величины добротности от 1.45×10^4 до 0.35×10^4 . Рост интенсивности линии с частотой 120 см^{-1} хорошо коррелирует с уширением линий фундаментальных колебаний 254 и 274 см^{-1} ,

(табл. 5.2). Таким образом, между интенсивностью линии с частотой 120 см^{-1} и акустической добротностью существует прямая зависимость: с уменьшением добротности (увеличением акустического поглощения) интенсивность полосы возрастает по логарифмическому закону. В таблице 5.3 представлены значения интенсивности полосы и величин добротности образцов. Данные в таблице 5.4 аппроксимируются линейным законом вида

$$I(Q) = a \cdot \text{Log}(Q) + b, \quad (3)$$

где $a = -0,99452 \pm 0,06925$ и $b = 4,24832 \pm 0,26941$. Достоверность аппроксимации составляет 0,98, что соответствует коэффициенту корреляции $R = 0,99$. На рисунке 5.8 представлен график зависимости интенсивности линии с частотой 120 см^{-1} от добротности образцов. Преобразованное соотношение (3),

$$Q = C \cdot e^{-\frac{I}{|a|}}, \quad \text{где } C = e^{-b/a}$$

в частности, может быть использовано для построения калибровочной кривой определения добротности конгруэнтных образцов ниобата лития по интенсивности низкочастотной линии 120 см^{-1} , принадлежащей, по-видимому, максимуму плотности акустических состояний. Нужно отметить, что при ранее исследованных различных способах выращивания номинально чистых кристаллов ниобата лития, близких по составу к стехиометрическому, [13, 45], была обнаружена существенная корреляция между интенсивностью линии с частотой 120 см^{-1} в спектрах КРС и молярным составом флюса K_2O в исходной шихте.

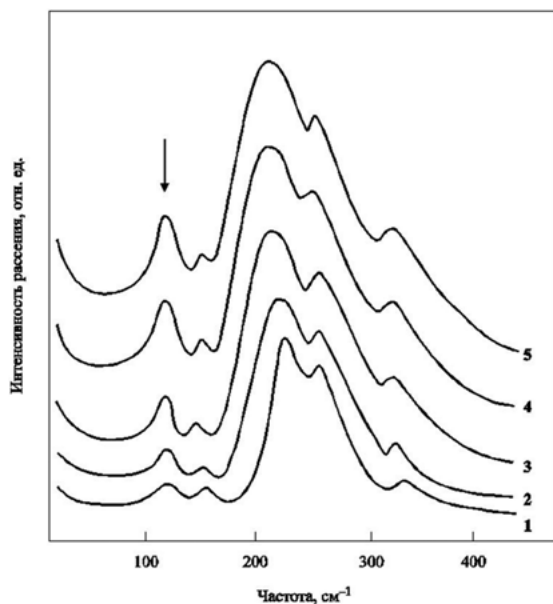


Рис. 5.7. Низкочастотные спектры КРС $A_1(\text{TO})$ фононов, полученные в поляризационной геометрии рассеяния (ZZ) для конгруэнтных кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{congr}}$ типа I с различными акустическими добротностями. 1 – $Q = 1.45 \times 10^4$, 2 – $Q = 1.17 \times 10^4$, 3 – $Q = 0.85 \times 10^4$, 4 – $Q = 0.52 \times 10^4$, 5 – $Q = 0.35 \times 10^4$

Табл. 5.3. Спектральная интенсивность КРС полосы 120 см^{-1} в образцах ниобата лития с различной акустической добротностью

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

Таким образом, результаты проведенных исследований показывают, что, во-первых, обсуждаемая линия с частотой 120 см^{-1} действительно может являться важным количественным признаком дефектности структуры ниобата лития. Более того, высокая степень корреляции интенсивности линии и акустической добротности образцов указывает на происхождение линии с частотой 120 см^{-1} как особенности плотности акустических состояний, проявляющейся в спектре первого порядка в результате нарушения правил отбора по волновому вектору, во все увеличивающейся области зоны Бриллюэна. Это происходит из-за возрастания плотности дефектов и увеличения размеров областей искажения идеальной решетки (кластеров). Проявление акустической плотности состояний в спектрах усиливается благодаря взаимодействию фундаментального колебания и двухфононной акустической зоны через затухание. Об этом механизме свидетельствует существенное уширение линий с частотами 254 см^{-1} и 274 см^{-1} , соответствующих фундаментальным колебаниям $A_1(\text{TO})$ типа симметрии, с ростом дефектности кристалла (рис. 5.7) и корреляция этого уширения с интенсивностью полосы 120 см^{-1} (рис. 5.8). При этом сдвиг частоты этих линий практически не происходит.

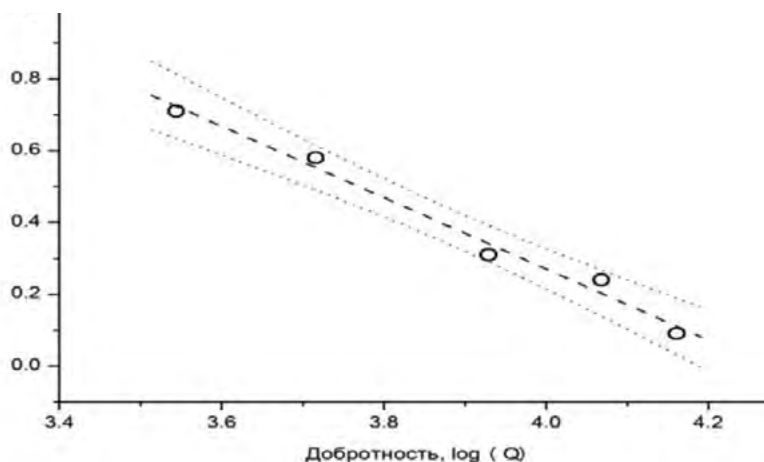


Рис. 5.8. Зависимость интенсивности полосы 120 см^{-1} в кристаллах LiNbO_3 типа I ниобата лития от акустической добротности Q . Пунктирной линией показана аппроксимация эмпирических данных (кружки) линейным законом. Точками отображена зона достоверности аппроксимации параметров полученной зависимости с 95% вероятностью

Наряду с особенностями низкочастотных спектров кристаллов LiNbO_3 была изучена также связь между интенсивностью квазиупругого рассеяния света и дефектностью образцов. Для этого нами были построены зависимости рассе-

яния света на частотах 70, 50, 40, 30, 20 и 10 см⁻¹ для образцов с различными добротностями. Все спектры нормировались на уровень возбуждающей линии. В таблице 5.4 приведены значения интенсивностей на различных частотах в образцах с различными добротностями. На рисунке 5.9 показаны зависимости интенсивности квазиупругого рассеяния от добротности образцов на различных частотах, приведенных в табл. 5.4.

Табл. 5.4. Значения интенсивности квазиупругого рассеяния на образцах с различными добротностями

Добротность $Q \cdot 10^4$	Интенсивность линий на соответствующих частотах (отн. ед.)					
	70 см ⁻¹	50 см ⁻¹	40 см ⁻¹	30 см ⁻¹	20 см ⁻¹	10 см ⁻¹
0.35	0.69	0.98	1.20	1.44	1.75	2.34
0.52	0.50	0.69	0.78	1.05	1.23	1.43
0.85	0.24	0.26	0.37	0.46	0.53	0.61
1.17	0.11	0.10	0.16	0.21	0.25	0.28
1.45	0.05	0.06	0.10	0.15	0.16	0.17

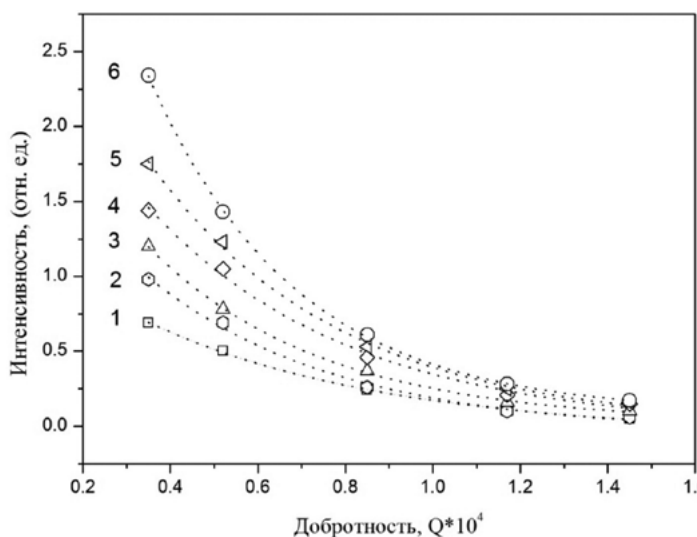


Рис. 5.9. Зависимость интенсивности рассеяния света от добротности LiNbO₃ типа I конгруэнтных образцов ниобата лития на различных частотах: 1–70 см⁻¹, 2–50 см⁻¹, 3–40 см⁻¹, 4–30 см⁻¹, 5–20 см⁻¹, 6–10 см⁻¹. Пунктирными линиями показаны результаты аппроксимации

Аппроксимация эмпирических данных с наибольшей достоверностью описывается экспоненциальным законом вида:

$$I(Q) = I_0 + A \cdot \exp(-B \cdot Q) \quad (4).$$

Значения параметров аппроксимации с соответствующими погрешностями приведены в табл. 5. 5. Достоверность аппроксимации степенным законом ниже, а ошибки определения параметров выше, чем у использованного нами экспоненциального приближения. Необходимо отметить, что точность аппроксима-

ции возрастает при уменьшении частоты крыла линии Рэлея. Для одноосного сегнетоэлектрика кристалла LiNbO_3 характерны крупномасштабные дефекты: границы зерен мозаичной структуры, дислокации, линии и петли дислокаций параллельных оси спонтанной поляризации, а также кластеры. Кроме того, при концентрациях дефектов выше некоторой критической, дальнедействующие силы могут приводить к образованию сверхструктуры – упорядочению дефектных областей в направлении оси спонтанной поляризации или близкому к ней [12]. Естественно поэтому ожидать роста интенсивности рассеяния света на низких частотах, где основной вклад дает квазиупругое рассеяние света на крупномасштабных неоднородностях. Возрастание интенсивности квазиупругого рассеяния света с ростом концентрации дефектов нами описывалось в модели взаимодействия ангармонического осциллятора через затухание с релаксацией акустических колебаний на дефектах. В этой модели интенсивность квазиупругого рассеяния света выражается соотношением [46–47]:

$$I(\omega, Q) = [n(\omega, T) + 1] \cdot \frac{\left[\gamma_0 + \frac{\delta(Q)^2 \tau(Q)}{1 + \omega^2 \tau(Q)^2} \right] \omega}{\left[\omega_0^2 + \delta(Q)^2 - \omega^2 - \frac{\delta(Q)^2}{1 + \omega^2 \tau(Q)^2} \right]^2 + \omega^2 \cdot \left[\gamma_0 + \frac{\delta(Q)^2 \tau(Q)}{1 + \omega^2 \tau(Q)^2} \right]^2} \quad (5).$$

В выражении (5) ω_0 , γ_0 – частота и затухание оптической моды $2A_1(\text{TO})$ – 274 см^{-1} и 13 см^{-1} соответственно. Параметр взаимодействия оптической моды с релаксатором на дислокациях $\delta(Q)$ и время релаксации $\tau(Q)$ зависят от добротности измеряемых образцов, а, следовательно, от концентрации дислокаций. Параметрами аппроксимации интенсивности квазиупругого рассеяния соотношением (5) при различных величинах добротностей образцов были затухание моды $2A_1(\text{TO})$ γ_0 , параметр связи осциллятора с релаксатором $\delta(Q)$ и время релаксации $\tau(Q)$. На рисунке 5.10 приведены результаты аппроксимации спектров квазиупругого рассеяния света по соотношению (1).

Табл. 5.5. Параметры аппроксимации эксперимента спектров квазиупругого рассеяния по соотношению (4)

Параметры аппроксимации законом $I(Q) = I_0 + A \cdot \exp(-B \cdot Q)$							
Частота, см^{-1}	I_0	S_0 , Стандартная ошибка I_0	A	S_A , Стандартная ошибка A	B	S_B , Стандартная ошибка B	D*
70	-0.05	0.018	1.42	0.03	1.85	0.11	0.999
50	-0.04	0.061	2.33	0.24	2.33	0.38	0.992
40	0.022	0.022	2.83	0.12	2.51	0.14	0.999
30	-0.014	0.092	3.14	0.29	2.16	0.36	0.993
20	-2.517E-4	0.069	3.96	0.27	2.31	0.25	0.997
10	0.088	0.018	6.37	0.16	2.98	0.08	0.9997

D* – достоверность аппроксимации соотношением (4).

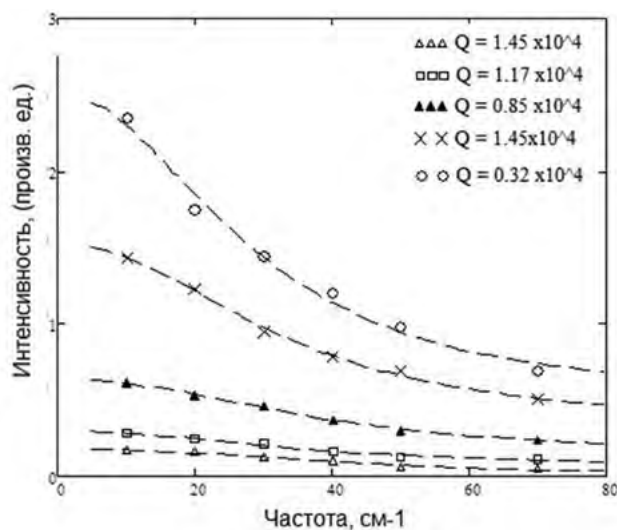


Рис.5.10. Интенсивность квазиупругого рассеяния света в образцах кристаллах LiNbO_3 типа I LiNbO_3 различной добротности: 1 – $Q = 1.45 \times 10^4$, 2 – $Q = 1.17 \times 10^4$, 3 – $Q = 0.85 \times 10^4$, 4 – $Q = 0.52 \times 10^4$, 5 – $Q = 0.35 \times 10^4$. Пунктирными линиями показаны результаты аппроксимации

Приближение данных по рассеянию проводилось также и степенным законом. Однако частота оптической моды не была параметром подгонки, так как она менялась незначительно от образца к образцу. Последний столбец табл. 5.5 содержит значения точности приближения между рядами данных эксперимента по квазиупругому рассеянию в зависимости от частоты и значениями функции в выражении (5). Как видно из таблицы 5.6, корреляция между наборами данных очень высока, что указывает на высокую достоверность аппроксимации с использованием соотношения (5).

Табл. 5.6. Параметры, использованные для приближения данных квазиупругого рассеяния по соотношению (5)

Добротность, Q	ω_0 , см^{-1}	γ_0 , см^{-1}	$\delta(Q)$, см^{-1}	$\tau(Q)$, см	Коэфф. корреляции
1.45×10^4	274	не определено	49.07	0.023	0.984
1.17×10^4	274	5.52	53.06	0.0236	0.995
0.85×10^4	274	12.20	81.59	0.025	0.998
0.52×10^4	274	53.55	117.78	0.028	0.998
0.35×10^4	274	113.35	142.5	0.031	0.994

Соотношение (5) учитывает взаимодействие оптического фонона с плотностью акустических фононов, активных в спектре благодаря нарушению правил отбора по волновому вектору при наличии дислокаций в образцах. Константа взаимодействия между оптическим фононом и релаксацией акустических фононов на дислокациях зависит от плотности дислокаций, поэтому этот па-

параметр зависит от добротности образцов через коэффициент поглощения звука. Тот же механизм лежит в основе зависимости времени релаксации от добротности образцов: с возрастанием плотности дислокаций растет плотность конденсата акустических фононов на дислокациях, в результате эффективная масса дислокационных петель и нитей возрастает, что приводит к росту времен релаксации. Одним из наиболее интересных параметров соотношения (5) является поведение затухания оптической моды в зависимости от акустической добротности образцов. Эта зависимость аппроксимируется формулой:

$$\gamma(Q) = A + B \cdot e^{C \cdot Q}, \quad (6)$$

где $A = 2.273$, $B = 559.86$, $C = -4.62$. С увеличением поглощения звука (уменьшением добротности) образца затухание оптического фонона возрастает по экспоненциальному закону. Предельное значение затухания достигается при $Q = 0$. Полученные из аппроксимации эмпирических спектров квазиупругого рассеяния света соотношением (5) зависимости константы взаимодействия и времени релаксации с высокой достоверностью описываются также экспоненциальным законом:

$$\delta(Q) = A_1 + B_1 \cdot e^{C_1 \cdot Q} \quad (7)$$

$$\tau(Q) = A_2 + B_2 \cdot e^{C_2 \cdot Q} \quad (8)$$

с параметрами $A_1 = 23.27 \text{ см}^{-1}$, $B_1 = 203.9 \text{ см}^{-1}$, $C_1 = -1.51$, $A_2 = 0.022 \text{ см}$, $B_2 = 0.02 \text{ см}$ и $C_2 = -2.462$.

Предельные значения затухания оптического фонона, константы взаимодействия и времени релаксации составляют, таким образом, значения:

$$\gamma(0) = 562 \text{ см}^{-1}, \delta(0) = 227 \text{ см}^{-1} \text{ и } \tau(0) = 1.42 \text{ пс.}$$

Интенсивность центрального пика (квазиупругого рассеяния на нулевой частоте), полученная по соотношению (5) в зависимости от добротности образцов, может быть аппроксимирована степенным законом:

$$I(\omega = 0, Q) = A_0 + B_0 \cdot Q^{C_0}, \quad (9)$$

здесь $A_0 = -0.556$, $B_0 = 1.044$, $C_0 = -1.026$.

Таким образом, интенсивность квазиупругого рассеяния на нулевой частоте расходится при стремлении добротности к нулю (возрастании коэффициентов поглощения звука) с показателем степени $\beta \approx -1.03$. Полученный результат согласуется с выводами работы [48], в которой показано, что интенсивность квазиупругого рассеяния должна возрастать пропорционально концентрации дефектов.

На рисунке 5.11 приведены зависимости обсуждаемых параметров от добротности в исследуемых образцах. Параметры (ширина линии оптического фонона, константа связи осциллятора с затуханием релаксатора, время релаксации) возрастают по экспоненциальному закону с уменьшением акустической добротности (возрастанием плотности дислокаций) в образцах. Достоверность аппроксимации во всех случаях высока и близка к единице. Корреляционная матрица для параметров γ , δ и τ приведена в табл. 5.7.

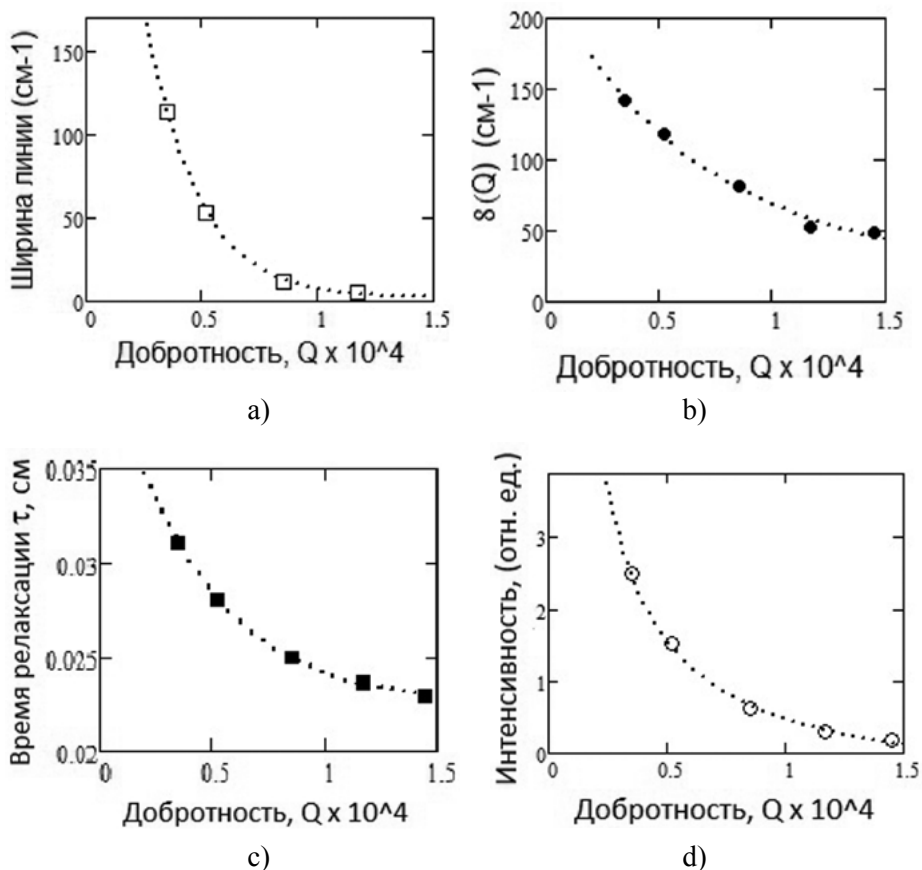


Рис. 5.11. Графики зависимостей параметров, приведенных в таблице 3(4) от добротности кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{congr}}$ типа I образцов конгруэнтного ниобата лития. (а) Зависимость ширины линии оптической моды 274 см^{-1} от добротности (пустые квадраты). Пунктирной линией показаны результаты приближения аналитической функцией (6). Достоверность аппроксимации $D = 0.9997$. (б) Константа связи оптической моды с релаксатором, при различных добротностях (показаны заполненными кружками). Пунктирная линия – приближение соотношением (7) с достоверностью аппроксимации $D = 0.994$. (с) Время релаксации как функция добротности (заполненные квадраты). Пунктирной линией показаны результаты приближения аналитической функцией по соотношению (8) (пунктир) с достоверностью аппроксимации $D = 0.999$. (д) Расходимость интенсивности упругого рассеяния на нулевой частоте (пустые кружки). Пунктирной линией показаны результаты приближения степенным законом (9) с достоверностью аппроксимации $D = 0.998$

Интенсивность упругого рассеяния на нулевой частоте расходится по степенному закону с показателем степени близким к единице, при стремлении добротности к нулю (возрастании плотности дислокаций). Очевидно, интенсивность упругого рассеяния в нашем эксперименте пропорциональна концентрации дислокаций и макродефектов различного рода. Однако конкретный вид связи между коэффициентом поглощения звука и концентрацией макродефектов неизвестен. Необходимо проведение эксперимента по рентгеновской топографии для каждого из участвующих в эксперименте образцов

в целях количественной оценки концентрации макро дефектов и установления соотношения между плотностью макродефектов и коэффициентом поглощения звука. И, хотя механизмы упругого статического и динамического рассеяния света обсуждались, главным образом, в связи с наблюдением центрального пика в окрестности фазовых переходов, т.е. вблизи неустойчивости решетки, такие условия можно подготовить, создавая, например, путем сильного легирования различные концентрации крупномасштабных дефектов в процессе выращивания кристаллов. Тем самым моделируется в какой-то степени неустойчивость решетки по отношению к дефектам и появляется возможность количественно оценить вклад дефектов в параметры квази-упругого и упругого рассеяния света.

Табл. 5.7. Репрезентативные корреляционные подматрицы для параметров аппроксимации спектров рассеяния света в ниобате лития соотношением (5) при двух значениях добротности

Конгруэнтный образец при $Q1 = 1.45 \times 10^4$			
	γ	τ	δ
γ	1.00	0.93	-0.987
τ	0.93	1.00	-0.96
δ	-0.987	-0.96	1.00
Конгруэнтный образец при $Q5 = 0.35 \times 10^4$			
	γ	τ	δ
γ	1.00	0.89	-0.966
τ	0.89	1.00	-0.94
δ	-0.966	-0.94	1.00

В качестве проверки корректности предложенного механизма влияния дефектов на форму крыла линии квазиупругого рассеяния света мы выполнили аппроксимацию эмпирических данных также гауссовой функцией. Если все рассеивающие объекты находятся в разных условиях хаотически распределенных по объему рассеяния, то мы получим более точное описание формы крыла линии Рэлея функцией Гаусса и, следовательно, будем иметь неоднородное уширение линии рассеяния. На рисунке 5.12 показаны результаты приближения интенсивности квазиупругого рассеяния в ниобате лития гауссовой функцией в образцах с различной добротностью. При возрастании плотности дислокаций (уменьшении добротности) точность аппроксимации гауссианом падает, и максимальная погрешность соответствует наибольшей плотности дефектов (верхняя кривая на графике – рис. 5.12). Применение модели (5) показывает обратную картину – с возрастанием плотности дислокаций точность приближения возрастает. Кроме того, что мы имеем общий механизм, определяющий уширение линий оптических и акустических фононов, рост степени однородности уширения с ростом плотности дислокаций можно также объяснить корреляцией между дислокациями, то есть созданием коррелированного поля дислокаций при некотором критическом значении плотности.

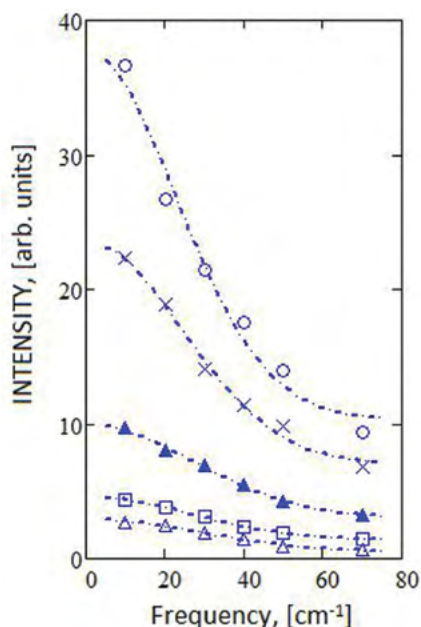


Рис. 5.12. Интенсивность квазиупругого рассеяния света в конгруэнтных кристалла LiNbO_3 типа I различной добротности: 1 – $Q = 1.45 \times 10^4$, 2 – $Q = 1.17 \times 10^4$, 3 – $Q = 0.85 \times 10^4$, 4 – $Q = 0.52 \times 10^4$, 5 – $Q = 0.35 \times 10^4$. Штрих-пунктирными линиями показаны результаты аппроксимации экспериментальных данных гауссианом. Обозначения те же, что и на рис. 10

5.7. АНОМАЛИИ В КРИСТАЛЛАХ НИОБАТА ЛИТИЯ В ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР 100–400 К И ИХ ПРОЯВЛЕНИЕ В СПЕКТРАХ КРС

Обычно аномалии в температурном поведении физических характеристик сегнетоэлектрических кристаллов наблюдаются вблизи точек структурных фазовых переходов и связаны с неустойчивостью кристаллической решетки по некоторым ее параметрам, возникающим вследствие дефектности кристалла [50]. Однако для кристаллов ниобата лития, номинально чистых и легированных, при существенно более низких температурах, чем точка сегнетоэлектрического фазового перехода (~1483 К), в диапазоне 200–400 К, наблюдаются аномалии в температурном поведении проводимости, оптических, нелинейно-оптических, диэлектрических, пьезоэлектрических, пьезоэлектрических характеристик, зависящие от состава и генезиса кристалла [51–62]. Наличие аномалий часто бывают причиной того, что для некоторых важных оптических приложений кристалл LiNbO_3 , несмотря на уникальные физические характеристики (высокие значения температуры Кюри, спонтанной поляризации, электрооптических коэффициентов и др.), считается «грязным» материалом. Выявление и установление механизмов образования аномалий в кристаллах LiNbO_3 разного состава в практически значимом диапазоне температур 200–400 К является актуальным

для устранения причин нестабильности физических характеристик и отработки технологий высокосовершенных нелинейно-оптических материалов на основе монокристалла LiNbO_3 . Особый интерес представляют исследования аномалий в кристаллах стехиометрического состава ($R = \text{Li}/\text{Nb} = 1$). Эти кристаллы ввиду гораздо более низкого значения напряженности коэрцитивного поля по сравнению с кристаллами других составов (~ 3 кВ/см и $\sim 20\text{--}23$ кВ/см) [12, 63–65], в настоящее время наиболее перспективны для создания высокосовершенных материалов для преобразования лазерного излучения на периодически поляризованных доменах микронных и субмикронных размеров.

Известно, что повышение температуры от азотной до комнатной для большинства сегнетоэлектрических кристаллов приводит к тушению термостимулированной люминесценции в ближнем ультрафиолете и видимой области спектра [62]. Для кристалла LiNbO_3 любого состава повышение температуры до 400 К, кроме того, приводит к уменьшению до нуля эффекта фотоиндуцированного изменения показателя преломления [5, 7, 8] и к увеличению проводимости [55, 57]. Эти факты позволяют предположить, что аномалии в диапазоне 200–400 К могут быть обусловлены перестройкой в кристалле LiNbO_3 при изменении температуры сложной системы неравновесных дефектов с локализованными на них носителями зарядов (собственных, примесных, технологических и т.п. [3, 7, 8, 14, 66–68]), характерных для фоторефрактивного кристалла LiNbO_3 , как гетеродесмической кислородно-октаэдрической фазы переменного состава. При перестройке системы заряженных дефектов в фоторефрактивном кристалле LiNbO_3 происходят изменения внутренних электрических полей [3, 7], что может вызвать изменения поляризуемости межатомных связей, принимающих участие в колебании и изменении поляризуемости элементарной ячейки в целом. Изменение поляризуемости приводит к изменению интенсивностей линий в фоновом спектре [7].

В данном разделе приведены результаты сравнительных исследований спектра КРС, низкотемпературной термолюминесценции (возникающей без воздействия лазерного излучения) стехиометрического ($\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$) и конгруэнтного ($\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$) кристаллов ниобата лития, сделан подробный анализ причин существенно более аномального температурного поведения в диапазоне 100–440 К интенсивностей линий в спектре КРС кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ по сравнению с кристаллом $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$. Стехиометрический и конгруэнтный кристаллы LiNbO_3 существенно отличаются микроструктурой, особенностями упорядочения структурных единиц катионной подрешетки вдоль полярной оси, концентрацией и типом неравновесных дефектов в виде мелких и глубоких электронных ловушек, особенностями расположения энергетических уровней в запрещенной зоне, степенью деформации кислородно-октаэдрических кластеров NbO_6 [7, 12, 15, 66–69]. Интегральные характеристики низкотемпературной термолюминесценции были исследованы в режиме линейного нагрева образцов в диапазоне 80–270 К без воздействия лазерного излучения с использованием оригинальной экспериментальной установки. Приемником излучения служил ФЭУ SRJ-100. Регистрация температурных зависимостей интенсивности свечения выполнена

с помощью многоканального АЦП ZetLab 220, связанного с компьютером. Система управления температурой выполнена на основе программного регулятора Термодат-19Е с использованием распределенного Pt-термометра в обратной связи. Для получения картин фотоиндуцированного рассеяния света (ФИРС) использовался Nd:YAG лазер (MLL-100), $\lambda_0 = 532$ нм.

На рисунке 5.13 приведены температурные зависимости интенсивностей линий в спектре КРС кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$ и $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$, соответствующих фононам $A_1(\text{TO})$ и $E(\text{TO})$ типа симметрии и интегральной термолюминесценции этих же кристаллов. Видно, что для кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$ в температурной зависимости интенсивностей практически всех линий наблюдается глубокий и широкий минимум в диапазоне 120–380 К. В то же время для кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$ таких глубоких аномалий не обнаружено. Особенности температурной зависимости термолюминесценции кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ и $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$ также существенно различаются, (рис. 5.13). Минимум в температурной зависимости интенсивностей линий в спектре КРС кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$ и $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ наиболее сильно проявляется для линии с частотой 255 см^{-1} ($T = 293\text{ К}$), соответствующей сильно смешанным ангармоничным фундаментальным колебаниям $A_1(\text{TO})$ типа симметрии внутриоктаэдрических ионов Nb^{5+} (квазизмягкая мода) и ионов O^{2-} , происходящих преимущественно вдоль полярной оси [7, 15, 16]. Уместно отметить, что смещение иона Nb^{5+} из центра октаэдра вдоль полярной оси приводит к возникновению спонтанной поляризации и сегнетоэлектричества в кристалле LiNbO_3 [5, 6].

Из рисунка 5.13 видно, что в спектре кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$ интенсивности линий, соответствующих колебаниям $E(\text{TO})$ типа симметрии, происходящих преимущественно перпендикулярно полярной оси [7, 15, 16], с изменением температуры практически не изменяются. Совсем иная ситуация наблюдается для кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$, в котором практически отсутствуют точечные дефекты Nb_{Li} , но при этом существует более развитая система неравновесных дефектов, чем в кристалле $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$ [7, 14, 63, 71]. В спектре кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ с изменением температуры наблюдается аномальное поведение интенсивности практически всех линий, соответствующих как фононам $A_1(\text{TO})$, так и фононам $E(\text{TO})$ типа симметрии. При этом температурная зависимость интенсивности линии, отвечающей полносимметричным колебаниям кислородных октаэдров $A_1(\text{TO})$ типа симметрии (630 см^{-1} , $T = 293\text{ К}$, «дышащая мода») в спектре кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ не испытывает аномалий. Для кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ аномалии минимальны и для температурного поведения интенсивности линии с частотой 580 см^{-1} , соответствующей дважды вырожденным колебаниям кислородных октаэдров $O_6 E(\text{TO})$ типа симметрии. Эти факты свидетельствуют о более высокой устойчивости к воздействию температуры кислородных октаэдров O_6 стехиометрического кристалла по сравнению с конгруэнтным. Однако при этом кислородно-октаэдрические кластеры NbO_6 , определяющие спонтанную поляризацию и поляризуемость элементарной ячейки, а, следовательно - сегнетоэлектрические и нелинейно-оптические свойства кристалла, подвержены температурному воздействию.

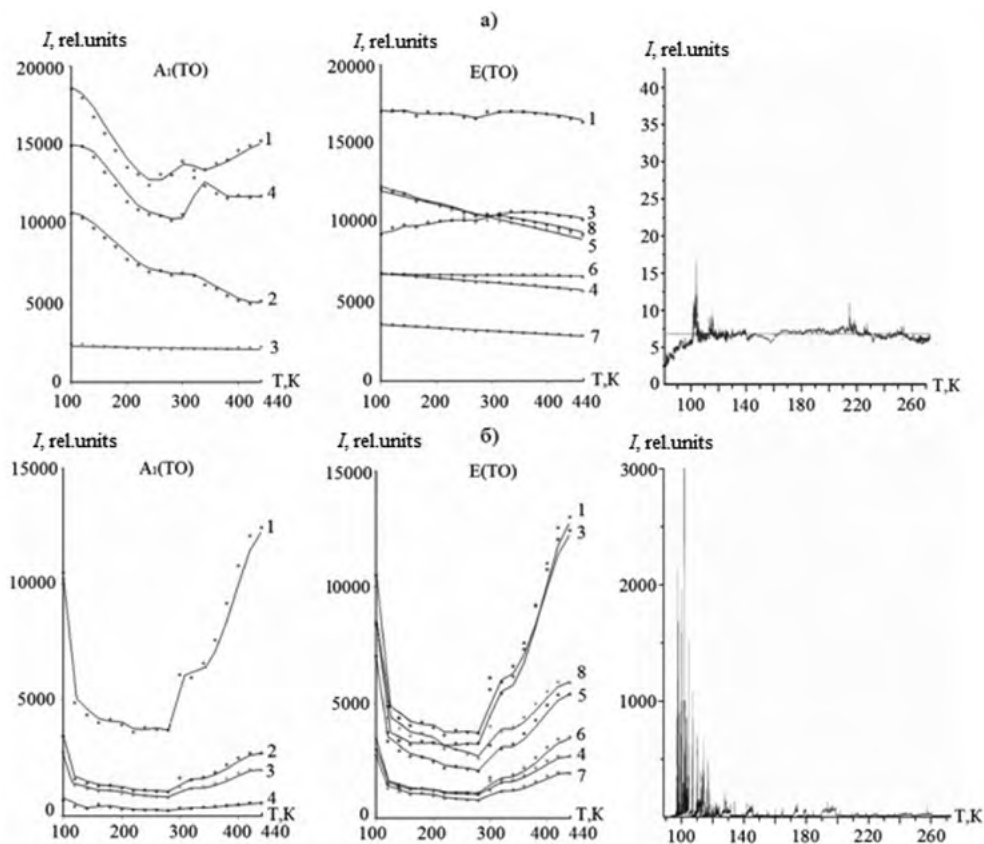


Рис. 5.13. Температурные зависимости интенсивностей линий спектра КРС, соответствующих фундаментальным колебаниям решетки $A_1(\text{TO})$ и $E(\text{TO})$ типа симметрии и термолюминесценции кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$ (а) и $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$ (б). Колебания $A_1(\text{TO})$ типа симметрии: 1 – 274 $1A_1(\text{TO})$, 2 – 333 $2A_1(\text{TO})$, 3 – 432 $3A_1(\text{TO})$, 4 – 875 $4A_1(\text{TO})$ cm^{-1} . Колебания $E(\text{TO})$ типа симметрии: 1 – 152 $1E(\text{TO})$, 3 – 237 $3E(\text{TO})$, 4 – 262 $4E(\text{TO})$, 5 – 322 $5E(\text{TO})$, 6 – 368 $6E(\text{TO})$, 7 – 435 $7E(\text{TO})$, 8 – 579 $8E(\text{TO})$ cm^{-1} . $T = 293$ K

Согласно данным многочисленных исследований конгруэнтных кристаллов LiNbO_3 , номинально чистых и легированных (обзоры даны в работах [7, 12, 13, 14, 35, 71]), параметры элементарной ячейки, координаты атомов и частоты линий в спектре КРС, соответствующих фундаментальным колебаниям решетки, в диапазоне температур 100–450 K не испытывают аномалий. Температурные зависимости ширины и частот всех линий в спектре КРС исследованных нами кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$ и $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$, соответствующих фундаментальным колебаниям решетки, также не испытывают аномалий в температурном интервале 100–440 K [7]. Эти факты свидетельствуют о высокой устойчивости основной структуры кристалла (прежде всего, координат основных ионов Li^+ , Nb^{5+} , O^{2-}) к воздействию температуры в интервале 100–450 K. Таким образом, причины аномалий в температурном поведении интенсивностей линий в спектре КРС следует искать в особенностях температурной перестройки системы неравно-

весных дефектов кристалла LiNbO_3 . Необходимо отметить, что в стехиометрическом кристалле подрешетка неравновесных дефектов (мелких электронных ловушек) существенно «богаче», чем в конгруэнтном кристалле [7, 8, 39, 66]. Кроме того, стехиометрический состав, согласно фазовой диаграмме, при температурах ниже 400 К находится на границе области гомогенности и является метастабильным [7, 5, 72].

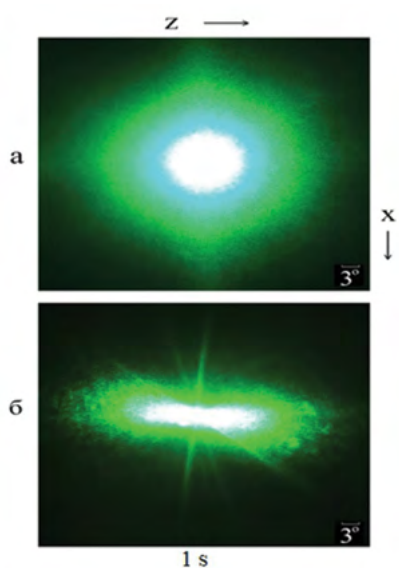
В аномальное температурное поведение интенсивностей линий в спектре КРС кристалла LiNbO_3 могут внести вклад, в основном, три фактора, зависящие от температуры: эффект фоторефракции, домены и микроструктурированность кристалла. Домены, кластеры и микроструктуры, обладающие собственной структурой, составом, размерами и четко выделенными границами являются важной особенностью вторичной структуры кристалла LiNbO_3 [5, 55, 57, 64, 67]. На их границах может происходить интенсивное рассеяние и деполяризация возбуждающего лазерного излучения, которые могут влиять на вид спектра КРС в поляризованном излучении. При этом доля рэлеевского рассеянного излучения на границах и интенсивность линий в спектре КРС могут изменяться при изменении границ доменов, кластеров и микроструктур. Однако для кристалла ниобата лития изменения границ доменов диапазоне 100–450 К представляются маловероятными ввиду высокой энергии активации границ [53, 55, 59]. Необходимо отметить и то, что мы исследовали монодоменизированные образцы. Таким образом, для диапазона температур 100–450 К для кристалла LiNbO_3 вклад в изменение интенсивности рассеянного возбуждающего лазерного излучения и, соответственно, в изменение интенсивности линий в спектре КРС, за счет изменения доменных границ будет постоянным с температурой и незначительным по величине.

В кристалле LiNbO_3 под действием лазерного излучения происходят различные фотоиндуцированные процессы, связанные с пространственным разделением зарядов и возникновением фотоэлектрических полей (фотовольтаического E_{PV} и диффузионного E_D), которые приводят к образованию многочисленных лазерно-индуцированных дефектов, к существенной деструкции возбуждающего спектр КРС лазерного луча в кристалле [9, 12, 73–79], (рис. 5.14). Напряженность диффузионного поля в кристалле $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$ составляет 1360 В/см, в то время как в кристалле $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ – только 104 В/см [9, 74]. Этот факт подтверждает большую концентрацию неравновесных дефектов в кристалле $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ по сравнению с кристаллом $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ и свидетельствует о том, что в кристалле $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ более сильно проявляется диффузионный механизм переноса заряда, чем в кристалле $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$. Лазерно-индуцированные дефекты находятся в неравновесном состоянии, поэтому они наиболее чувствительны к изменению температуры кристалла.

На рисунке 5.14 показаны индикатрисы спекл-структуры ФИРС для кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ и $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$. Отчетливо видна деструкция лазерного луча в кристалле $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$. При этом не обнаружено изменение поляризации лазерного излучения, прошедшего через кристалл. В то же время, при такой же плотности мощности возбуждающего лазерного излучения (6.29 В/см²) инди-

катриса ФИРС для кристалла $\text{LiNbO}_3^{\text{cong}}$ не раскрывается и наблюдается только круговое рассеяние на статических дефектах структуры кристалла. Для кристалла $\text{LiNbO}_3^{\text{cong}}$ раскрытие спекл-структуры индикатрисы ФИРС происходит при существенно большей плотности мощности возбуждающего лазерного излучения, чем в кристалле $\text{LiNbO}_3^{\text{стех}}$. При этом индикатриса ФИРС в кристаллах $\text{LiNbO}_3^{\text{стех}}$ и $\text{LiNbO}_3^{\text{cong}}$ раскрывается за одинаковое время (около 60 секунд), но особенности раскрытия различаются [73, 79].

С увеличением величины $R = \text{Li}/\text{Nb}$, то есть с приближением состава кристалла к стехиометрическому ($R \rightarrow 1$), количество дефектов Nb_{Li} и связанных с ними глубоких уровней захвата в запрещенной зоне уменьшается. Но при этом, вследствие сохранения электронейтральности кристалла, одновременно увеличивается количество равновесных и неравновесных дефектов в виде мелких ловушек электронов, наиболее чувствительных к изменению температуры, что приводит к снижению энергетического порога для появления эффекта фоторефракции. Этим можно объяснить факт раскрытия спекл-структуры индикатрисы ФИРС в кристалле $\text{LiNbO}_3^{\text{стех}}$ при существенно меньшей плотности мощности возбуждающего лазерного излучения, чем в кристалле $\text{LiNbO}_3^{\text{cong}}$ (рис. 5.14). С понижением температуры происходит «замораживание» дефектов в виде мелких электронных ловушек, которых в кристалле $\text{LiNbO}_3^{\text{stoich}}$ существенно больше, чем в кристалле $\text{LiNbO}_3^{\text{cong}}$. Факт увеличения при понижении температуры количества «замороженных» мелких фотоиндуцированных ловушек электронов в фоторефрактивном кристалле $\text{LiNbO}_3^{\text{стех}}$ подтверждают данные работы [80], в которой приведены результаты исследований влияния температуры на особенности дефокусировки лазерного луча, прошедшего через фоторефрактивный кристалл $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$, а также на фоторефрактивную неоднородность, создаваемую в кристалле лазерным лучом. Оказалось, что при азотных температурах фотоиндуцированная неоднородность кристалла



$\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ намного больше, чем при комнатной температуре. Это обусловлено тем, что при азотных температурах кристалл $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$, как и кристалл $\text{LiNbO}_3^{\text{стех}}$, характеризуется наличием максимального количества «замороженных» мелких ловушек электронов различного типа и поэтому вероятность излучательной рекомбинации фото-возбужденных носителей заряда мала.

Рис. 5.14. Прохождение поляризованного лазерного излучения через кристаллы $\text{LiNbO}_3^{\text{cong}}$ (а) и $\text{LiNbO}_3^{\text{stoich}}$ (б). Отчетливо видно фотоиндуцированное рассеяние света ее типа [38] и деструкция лазерного луча в кристалле $\text{LiNbO}_3^{\text{stoich}}$. Z – полярная ось кристалла. $\lambda_0 = 514.5$ нм. $p = 6.29$ В/см². $T = 293$ К

С этих позиций можно объяснить различия в аномальном поведении с температурой интенсивностей линий в спектре КРС кристалла $\text{LiNbO}_3^{\text{стех}}$. Резкое уменьшение интенсивности линий в спектре кристалла $\text{LiNbO}_3^{\text{stoich}}$ в области температур 100–120 К (рис. 5.13) может быть обусловлено интенсивной перестройкой электронной подсистемы кристалла, вызванной термолизом мелких электронных ловушек с последующей излучательной рекомбинацией электрон-дырочных пар в этой области температур [70]. В то же время, для кристалла $\text{LiNbO}_3^{\text{конг}}$, в котором количество мелких ловушек электронов существенно меньше, чем в кристалле $\text{LiNbO}_3^{\text{стех}}$, этот эффект выражен гораздо слабее.

Необходимо отметить и следующий факт. Ширина запрещенной зоны (3.48 эВ) в кристалле $\text{LiNbO}_3^{\text{стех}}$ меньше, чем в кристалле $\text{LiNbO}_3^{\text{конг}}$ (3.72 эВ) [74]. При этом кристалл $\text{LiNbO}_3^{\text{стех}}$ характеризуется существенно большим количеством мелких электронных ловушек по сравнению с кристаллом $\text{LiNbO}_3^{\text{конг}}$. То есть, его зонная структура локально искажена более сильно и отличается гораздо большим количеством энергетических уровней [69, 74]. Поэтому вероятность образования электрон-дырочных пар заметно больше в кристалле $\text{LiNbO}_3^{\text{стех}}$, чем в кристалле $\text{LiNbO}_3^{\text{конг}}$. Любой температуре отвечает равновесная концентрация электрон-дырочных пар [70]. Ясно, что при комнатной температуре она явно больше, чем при температуре жидкого азота. Значит, при охлаждении, даже без предварительного использования дополнительных источников энергии, может наблюдаться рекомбинация электрон-дырочных пар. В этом случае, если разрешены излучательные переходы, имеет место рекомбинационная люминесценция. При этом необходимо иметь в виду, что охлаждение приводит к заметному увеличению времени жизни неравновесного состояния (здесь – электрон-дырочных пар), поэтому при реальном времени измерений наблюдается свечение, как при нагревании, так и при охлаждении (особенно быстро).

Вследствие увеличения термолюминесценции и релеевского рассеяния на лазерно-индуцированных дефектах должно произойти уменьшение энергии, идущей на комбинационное рассеяние света. Этот процесс для кристаллов $\text{LiNbO}_3^{\text{стех}}$ и $\text{LiNbO}_3^{\text{конг}}$ ввиду значительного различия их дефектной структуры, существенно отличается. В структуре кристалла $\text{LiNbO}_3^{\text{стех}}$ присутствует гораздо больше фотоиндуцированных дефектов и дефектов в виде мелких электронных ловушек, чем в кристалле $\text{LiNbO}_3^{\text{конг}}$, которые активно «залечиваются» с повышением температуры, что приводит к отключению механизмов фоторефракции и уменьшению интенсивности релеевского рассеяния на фотоиндуцированных дефектах. Вследствие этого увеличивается доля энергии на комбинационное рассеяние света и в спектре КРС кристалла $\text{LiNbO}_3^{\text{стех}}$ в диапазоне температур ~ 300–400 К и происходит достаточно резкий рост интенсивности линий, соответствующих фундаментальным колебаниям $A_1(\text{TO})$ и $E(\text{TO})$ типа симметрии, (рис. 5.13).

5.8. ПРОЯВЛЕНИЕ ДЕФЕКТНОСТИ МОНОКРИСТАЛЛОВ $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$, $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$, $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}:(6 \text{ мас}\% \text{ K}_2\text{O})$, $\text{LiNbO}_3:\text{B}$, $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ В СПЕКТРАХ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

Как показано в предыдущих разделах, ансамбль дефектов (особенности которого определяются составом и технологиями получения кристалла), в структуре кристаллов LiNbO_3 , заметно влияет на физические свойства. При этом существенным является то, что при изменении состояния дефектности кристалла в запрещенной зоне образуются новые локальные уровни энергии, которые ответственны за релаксацию электронных возбуждений и оптическое поглощение кристалла, также влияющие на эффект фоторефракции. Нами по спектрам фотолюминесценции выполнены сравнительные исследования состояния дефектности номинально чистых кристаллов стехиометрического ($\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ и $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}:(6 \text{ мас}\% \text{ K}_2\text{O})$) и конгруэнтного состава ($\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$), кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}$, а также кристаллов LiNbO_3 , легированных Zn и Mg в широком диапазоне концентраций легирующей добавки, включающей концентрационные пороги. Технология выращивания, методы легирования исследуемых кристаллов представлены в табл. 5.8.

Регистрация спектров фотолюминесценции производилась спектрографом SOL SL-100M с ПЗС-детектором FLI ML 1107 BlackIlluminated (Hamamatsu). В качестве источника возбуждения использовался непрерывный He-Cd лазером ($\lambda_{\text{возб}} = 325 \text{ нм}$, 15 мВт). Каждый фотолюминесцентный спектр исправлялся на фоновый сигнал.

Спектры фотолюминесценции кристаллов LiNbO_3 разного состава наблюдаются в видимой и ближней ИК-области и имеют вид гало с широкими максимумами при 550, 763, 840, 920 990 нм. В наших работах [81, 82] показано, что дефекты в виде электронно-дырочной пары $\text{Nb}_{\text{Nb}}-\text{O}$, независимо от состава кристалла, люминесцируют в коротковолновой области видимого спектра (400–500 нм), в то время как точечные дефекты V_{Li} и биполяронные пары $\text{Nb}_{\text{Nb}}-\text{Nb}_{\text{Li}}$ – в длинноволновой области (500–620 нм). При соотношении $[\text{Li}]/[\text{Nb}] \approx 1$ (стехиометрический состав) благодаря уменьшению собственных центров свечения происходит тушение люминесценции в видимой области спектра. Наличие поляронной люминесценции в ближней ИК-области (700–1050 нм) обусловлено поляронами малого радиуса Nb_{Li} и примесными ионами (в том числе находящимися в кристалле в следовых количествах), локализуемыми в литиевых и ниобиевых кислородных октаэдрах. В этих же работах обнаружен перенос энергии между центрами свечения в видимой и ближней ИК-областях спектра. При этом излучательная рекомбинация преобладает в ближней ИК-области.

Табл. 5.8. Технологические особенности получения исследуемых кристаллов ниобата лития различного состава и генезиса

Кристалл	Условия выращивания монокристаллов
LiNbO_3 _{стех}	расплав с 58.6 мол% Li_2O
LiNbO_3 _{конг}	конгруэнтного расплава ($[\text{Li}_2\text{O}]/[\text{Nb}_2\text{O}_5] = 0.946$)
$\text{LiNbO}_3\cdot\text{K}_2\text{O}$	расплав конгруэнтного состава под флюсом 6.0 мол% K_2O (методом HTTSSG (high temperature top seeded solution growth technology))
$\text{LiNbO}_3\cdot\text{Zn}$	метод прямого легирования конгруэнтного расплава с концентрацией $\text{ZnO}=0.04$ и 6.5 мол%
$\text{LiNbO}_3\cdot\text{Mg,Zn}$	метод прямого легирования конгруэнтного расплава ($[\text{Mg}] = 1.09$ мол% и $[\text{Zn}] = 3.84$ мол% в кристалле)
	метод гомогенного легирования конгруэнтного расплава ($[\text{Mg}] = 1.00$ мол% и $[\text{Zn}] = 3.87$ мол% в кристалле)
Концентрация следовых примесей: Mn, V, Mg, Sn, Cu, Pb, Ni, Cr, Co, Mo, Si, Fe, Ti, Al, $\text{Ca} \leq 10^{-4}\text{--}10^{-3}$ вес. %.	

На рисунке 5.15 приставлены спектры фотолюминесценции в ближней ИК-области кристаллов LiNbO_3 _{стех}, LiNbO_3 _{конг}, $\text{LiNbO}_3\cdot(6.0 \text{ мас\% } \text{K}_2\text{O})$, $\text{LiNbO}_3\cdot\text{Zn}$ (0.04 и 6.50 мол% ZnO в кристалле), $\text{LiNbO}_3\cdot\text{Mg,Zn}$ (прямое и гомогенное легирование) относительно LiNbO_3 _{конг}. Все спектры состоят из широкого люминесцентного максимума при 1.4 – 1.5 эВ, сложная форма которого говорит о вкладе нескольких индивидуальных максимумов. В ближней ИК-области спектра природу люминесценции связывают с излучательной рекомбинацией на поляронных центрах свечения в кристаллической структуре кристаллов ниобата лития [81].

Из рисунка 5.15 видно, что, в зависимости от состава кристалла, происходит изменение интенсивности свечения спектра, но при этом форма гало не зависит от стехиометрии кристалла. Так, в кристалле LiNbO_3 _{конг}, в котором преимущественно преобладают дефекты Nb_{Li} (≈ 6.0 мол% [7, 8]), фотолюминесценция интенсивнее относительно кристалла LiNbO_3 _{стех}. Данные хорошо согласуются с данными работы [81], в которой свечение от LiNbO_3 _{конг} преобладает над люминесценцией LiNbO_3 _{стех}. В кристалле $\text{LiNbO}_3\cdot(6.0 \text{ мас\% } \text{K}_2\text{O})$, выращенном по методике HTTSSG, наблюдается усиление интенсивности свечения в 2.7 раз относительно LiNbO_3 _{конг}. В работе [81] максимум при 1.55 эВ соответствует поляронной люминесценции, связанной с Nb_{Li} . Интенсивность данной полосы излучения чувствительна к физическо-химическому воздействию и растет после восстановительного отжига в инертной атмосфере H_2 или при освещении восстановленных кристаллов приводит к разрушению биполярной пары $\text{Nb}_{\text{Nb}}^{4+}\text{--Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ на мелкие поляронные состояния типа $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ [81]. В $\text{LiNbO}_3\cdot(6.0 \text{ мас\% } \text{K}_2\text{O})$ наблюдается максимальная концентрация гидроксильных групп OH , и, соответственно, связанных с ними комплексных дефектов [81]. Такая особенность может приводить к увеличению излучательной рекомбинации поляронной люминесценции данного кристалла.

На рисунке 5.15 (б) показано изменение поляронной люминесценции в зависимости от концентрации Zn относительно LiNbO_3 _{3конг}. При концентрации Zn = 0.04 мол% (до первого порогового значения $\text{ZnO} < 3.00$ мол%) происходит падение интенсивности свечения всего спектра кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ (0.04 мол% ZnO в кристалле). При высокой концентрации цинка ($[\text{Zn}] = 6.5$ мол%) поляронная люминесценция кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ (6.5 мол% ZnO в кристалле) увеличивается и претерпевает ряд изменений: происходит тушение полос излучения в области 1.5 – 1.7 эВ и смещение люминесцентного гало на 0.02 эВ в сторону низкоэнергетической области спектра. Такая разница может быть обусловлена влиянием катиона цинка при внедрении в кристаллическую структуру кристалла ниобата лития. Так, до первого порогового значения $\text{ZnO} < 3.0$ мол% происходит плавное вытеснение Nb из литиевых позиций, тем самым уменьшается концентрация собственных дефектов (Nb_{Li} , V_{Li}). Следовательно, поляронный вклад в люминесценцию в ближней ИК-области спектра уменьшается, что и наблюдается на рис. 5.15 (б). При $3 < [\text{Zn}] < 5$ мол% происходит полное вытеснение дефектов Nb_{Li} [7], тем самым должно происходить (происходит) полное отсутствие поляронной люминесценции, связанной с дефектами Nb_{Li} , которая, возможно, вносит вклад в область 1.5 – 1.8 эВ, где происходит наибольшее уменьшение интенсивности свечения в кристалле $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ (6.5 мол% ZnO в кристалле).

На рисунке 5.15 (в) представлено сравнение влияния методов легирования в кристаллах двойного легирования (относительно LiNbO_3 _{3конг}) на люминесцентные свойства кристалла. Так, кристалл $\text{LiNbO}_3\text{:Mg,Zn}$, полученный методом прямого легирования конгруэнтного расплава, показывает более низкую излучательную рекомбинацию, чем конгруэнтный кристалл LiNbO_3 _{3конг}. С другой стороны, метод гомогенного легирования позволяет получить усиление люминесцентного гало в низкоэнергетической области спектра и уменьшить излучательную рекомбинацию поляронов в области 1.45 – 1.80 эВ. Кроме того, максимум при 1.3 эВ в гомогенно-легированном кристалле $\text{LiNbO}_3\text{:Mg,Zn}$ более выражен, чем в остальных кристаллах, а также люминесцентное гало смещается на 0.05 эВ в низкоэнергетическую область спектра.

Таким образом, путем качественного анализа влияния технологических особенностей выращивания кристаллов LiNbO_3 разного состава и генезиса можно заключить, что стехиометрия, концентрация Zn и метод легирования влияют в той или иной степени на фотолюминесценцию в ближней ИК-области. Увеличение стехиометрии кристалла приводит к уменьшению поляронной люминесценции в ближней ИК-области спектра. При этом в кристалле $\text{LiNbO}_3\text{:K}_2\text{O}$ (6 мас%), выращенном с помощью метода HTTSSG, существует большое количество дефектов в виде гидроксильных групп OH и, возможно, межузельных атомов водорода, что приводит к усилению люминесценции. При концентрации $[\text{Zn}] < 0.04$ мол% происходит подавление излучательной рекомбинации за счет уменьшения общего люминесцентного сигнала, а при концентрации $[\text{Zn}] = 6.5$ мол% происходит увеличение интенсивности свечения в низкоэнергетической области спектра с одновременным тушением излучательной рекомбинации 1.5 – 1.8 эВ с участием поляронов малого радиуса Nb_{Li} за счет их

вытеснения атомами цинка с позиций лития. Кристаллы двойного легирования $\text{LiNbO}_3:\text{Mg,Zn}$, полученные методом гомогенного легирования, показывают интенсивную излучательную рекомбинацию относительно кристаллов, полученных методом прямого легирования расплава.

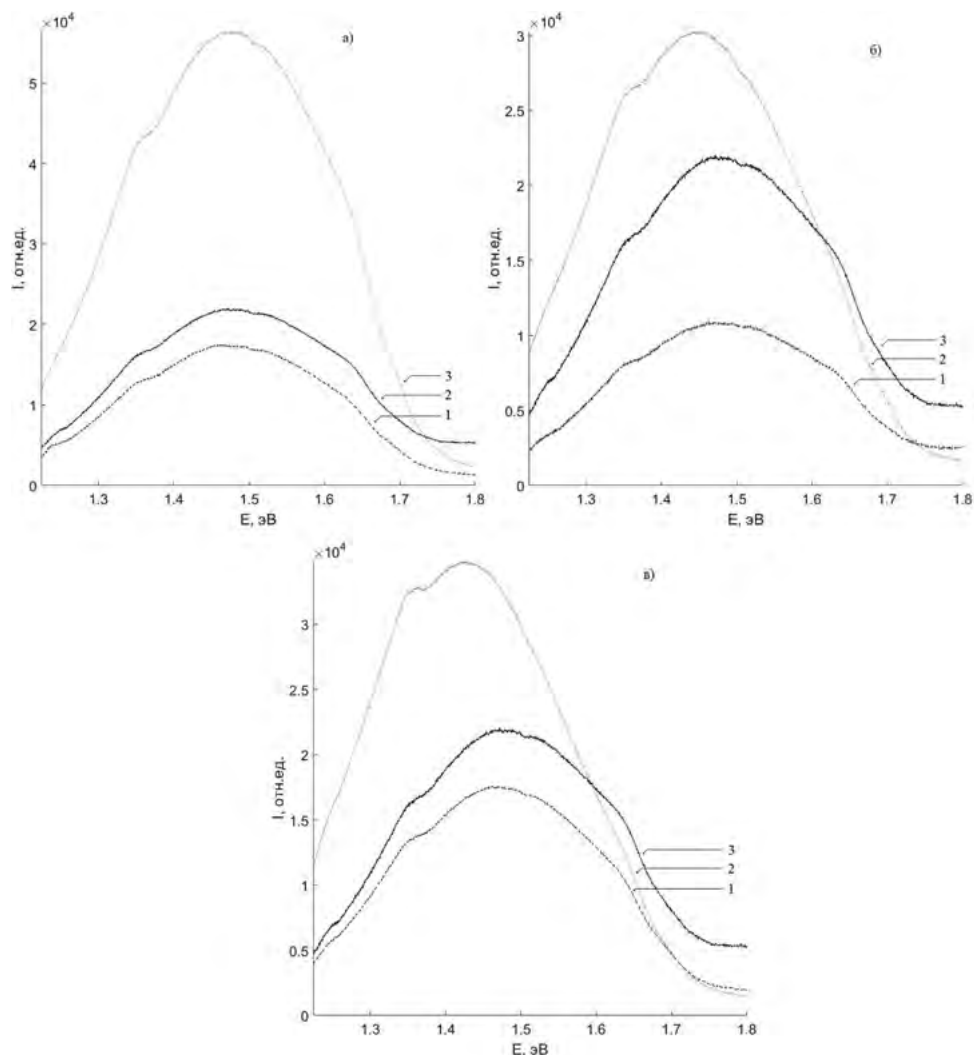


Рис. 5.15. Спектры фотолуминесценции кристаллов ниобата лития: а – $\text{LiNbO}_3:\text{K}_2\text{O}$ (6 мас%) (1), $\text{LiNbO}_3:\text{K}_2\text{O}$ (6 мас%) (2), $\text{LiNbO}_3:\text{K}_2\text{O}$ (6 мас%) (3); б – $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (0.04 мол% ZnO) (1), $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (6.50 мол% ZnO) (2), $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (6.50 мол% ZnO) (3); в – $\text{LiNbO}_3:\text{Mg,Zn}$ (прямое легирование) (1), $\text{LiNbO}_3:\text{Mg,Zn}$ (гомогенное легирование) (2), $\text{LiNbO}_3:\text{Mg,Zn}$ (гомогенное легирование) (3)

В наших работах [83, 84] исследованы кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ разного состава с концентрацией бора в кристалле 10^{-4} мас%, полученные из расплава конгруэнтного состава с использованием флюса B_2O_3 . Было высказано предположение, что отношение Li/Nb в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ близко к единице. То есть

состав кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ близок к стехиометрическому составу. Весомое доказательство близости структуры кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ к структуре стехиометрического кристалла дают спектры фотолюминесценции, (рис. 5.16). Как уже указывалось, фотолюминесценция в кристалле LiNbO_3 в видимой области спектра обусловлена, в основном, точечными дефектами Nb_{Li} . В конгруэнтном кристалле дефектов Nb_{Li} намного больше (≈ 1 мол%), чем в стехиометрическом [7,8]. При этом в идеальном стехиометрическом кристалле дефекты Nb_{Li} должны полностью отсутствовать.

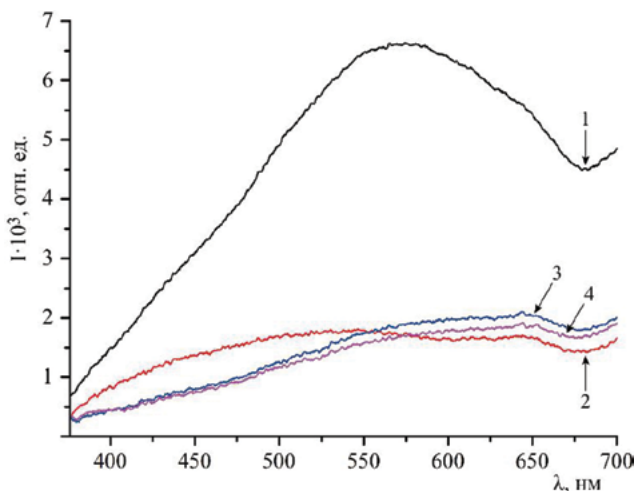


Рис. 5.16. Спектры фотолюминесценции номинально чистых монокристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ (1), $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ (2) и монокристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}(0.55(3)$ и $0.83(4)$ мол% B_2O_3 в шихте), полученных по технологии прямого твердофазного легирования шихты конгруэнтного состава оксидом бора

Из рисунка 5.16 видно, что интенсивность фотолюминесценции в кристалле $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ существенно больше, чем в кристаллах $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{B}(0.55$ и 0.83 мол% B_2O_3 в шихте). При этом спектры фотолюминесценции кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}(0.55$ и 0.83 мол% B_2O_3 в шихте) и $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ в большинстве своем схожи. Однако большая интенсивность в области 400–550 нм спектра фотолюминесценции $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ обусловлена эмиссией от центра свечения с участием V_{Li} при 500 нм, которая в стехиометрическом кристалле возникает вследствие наличия следовых количеств примесных элементов в позициях лития. В спектрах фотолюминесценции кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}(0.55$ и 0.83 мол% B_2O_3 в шихте) отсутствие свечения в диапазоне 400–550 нм может быть обусловлено снижением концентрации следовых количеств примесных элементов в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ по причине их связывания в виде боратов соответствующих составов в расплаве конгруэнтного состава. При этом в спектрах кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}(0.55$ и 0.83 мол% B_2O_3 в шихте) и $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ наблюдается сравнимая люминесценция от пар $\text{Nb}_{\text{Li}}-\text{Nb}_{\text{Nb}}$ около 600 нм. Полученные нами данные убедительно свидетельствуют о низкой концентрации дефектов Nb_{Li} кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ и близости их структуры к структуре кристалла стехиометрического

состава. Таким образом, по спектрам фотолюминесценции в видимой области подтверждено, что при легировании конгруэнтного кристалла LiNbO_3 следовыми концентрациями неметаллического элемента бора ($\approx 10^{-4}$ мас%) происходит повышение стехиометрии кристалла вследствие уменьшения концентрации дефектов Nb_{Li} . Полученные данные свидетельствуют о близости структуры кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ к структуре кристалла стехиометрического состава.

Таким образом, по спектрам КРС и квазиупругого рассеяния света, оптическим методом с помощью системы анализа изображений «Thixomet» при 296 К в диапазоне температур 100–450 К исследовано состояние дефектности конгруэнтных и стехиометрических кристаллов LiNbO_3 , различной добротности, выращенных в существенно разных условиях. Состояние дефектности образцов оценивалось по акустической добротности, измеренной резонансным радиотехническим методом. Показано, что построение калибровочной кривой для определения добротности кристалла при комнатной температуре из спектров рассеяния света можно проводить двумя способами: по интенсивности рассеяния линии резонанса акустических фононов на частоте 120 см^{-1} по формуле (3), полученной в данной работе, и по интенсивности квазиупругого рассеяния на низких частотах, пользуясь формулой (4), также полученной в данной работе.

Полученные результаты позволяют по спектрам КРС количественно оценить состояние дефектности структуры кристаллов ниобата лития, разного состава и технологий получения. Исследования макро- и микродефектной структуры кристаллов ниобата лития К показали, что напряжения, возникающие в кристаллах LiNbO_3 , выращенных в сильнонеравновесных условиях, приводят к образованию дислокаций, микро- и макроструктур и многочисленных других дефектов различного типа. С ростом концентрации дефектов различного типа обнаружено существенное уширение линий в спектре КРС с одновременным возрастанием интенсивности квазиупругого рассеяния на крыле линии Рэлея. Показано, что поведение интенсивности рэлеевского рассеяния на дефектах хорошо описывается в модели взаимодействия квазигармонического осциллятора с затуханием и медленными движениями акустических мод на дефектах с характерным временем релаксации $\tau(C)$, где C – концентрация дислокаций. Сила связи между оптической модой и релаксацией акустических фононов на дефектах $\delta^2(C)$ зависит от концентрации дефектов, и связь между этими возмущениями происходит через затухание. Хорошее согласие эксперимента с использованной моделью позволило оценить характер зависимости затухания оптического фонона, силу связи и время релаксации от концентрации дефектов: эти величины экспоненциально возрастают при уменьшении акустической добротности (в частности, при увеличении плотности дислокаций) в образцах. Установлено, что нормированная на бозе-фактор спектральная интенсивность квазиупругого рассеяния на низких частотах показывает квадратичную зависимость от частоты: в логарифмическом масштабе на частотах $10\text{--}40 \text{ см}^{-1}$ приведенная спектральная интенсивность линейно зависит от частоты с показателем степени ν^α , $\alpha \approx 2.1$, что говорит о релаксационном механизме рэлеевского рас-

сеяния света на дефектах. В то же время, интенсивность упругого рассеяния на нулевой частоте, полученная аппроксимацией использованной модели, расходуется с неограниченным ростом концентрации дефектов по степенному закону с показателем степени $\beta \approx 1,02$.

Установлено, что различное аномальное температурное поведение интенсивностей линий в спектрах КРС и термолюминесценции кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$ и $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$ в диапазоне температур 100–440 К обусловлено разным типом преобладающих ловушек электронов в этих кристаллах и отличием в температурном поведении мелких и глубоких электронных ловушек. Показано, что резкое уменьшение интенсивности линий в спектре КРС кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$ в области температур 100–120 К обусловлено интенсивной перестройкой электронной подсистемы кристалла, вызванной термолизом мелких электронных ловушек в этой области температур. При дальнейшем повышении температуры (в диапазоне температур 300–440 К) в кристалле $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$ происходит активное «залечивание» дефектов в виде мелких электронных ловушек и «отключение» соответствующих этим дефектам механизмов фото-рефракции. Этот процесс сопровождается уменьшением доли рэлеевского рассеяния света и увеличением интенсивностей линий в спектре КРС кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$. Для кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$, вследствие гораздо меньшего количества мелких ловушек электронов по сравнению с кристаллом $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$, такого резкого изменения с температурой интенсивностей линий в спектре КРС, которое наблюдается для кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$, не происходит.

Путем качественного анализа влияния технологических особенностей выращивания кристаллов LiNbO_3 разного состава и генезиса показано, что стехиометрия, концентрация Zn и Mg и метод легирования влияют в той или иной степени на фотолюминесценцию в ближней ИК-области. Увеличение стехиометрии кристалла приводит к уменьшению поляронной люминесценции. При этом в кристалле $\text{LiNbO}_3\cdot\text{K}_2\text{O}(6.0 \text{ мас}\%)$, выращенном с помощью метода HTTSSG, существует большое количество дефектов в виде гидроксильных групп OH и, возможно, межузельных атомов водорода, что приводит к усилению люминесценции. При концентрации Zn < 0.04 мол% происходит подавление излучательной рекомбинации за счет уменьшения общего люминесцентного сигнала, а при концентрации Zn = 6.5 мол% происходит увеличение интенсивности свечения в низкоэнергетической области спектра с одновременным тушением излучательной рекомбинации 1.5 – 1.8 эВ с участием поляронов малого радиуса Nb_{Li} за счет их вытеснения атомами цинка с позиций лития. По спектрам фотолюминесценции подтверждено, что при легировании конгруэнтного кристалла LiNbO_3 следовыми концентрациями неметаллического элемента бора ($\approx 10^{-4} \text{ мас}\%$) происходит повышение стехиометрии кристалла вследствие уменьшения концентрации дефектов Nb_{Li} . Полученные данные свидетельствуют о близости структуры кристалла $\text{LiNbO}_3\cdot\text{B}$ к структуре кристалла стехиометрического состава.

Результаты, изложенные в данной главе, представляют интерес не только в прикладном плане для оценки состояния дефектности кристаллов LiNbO_3

разного состава, полученных по разным технологиям, но и в фундаментальном плане с точки зрения оценки вклада дефектов в интенсивность рассеяния света в окрестности структурных фазовых переходов, так как обусловленная дефектами неустойчивость кристаллической решетки, стимулирующая фазовый переход, может быть получена не только путем внешних воздействий на кристалл, но также условиями выращивания кристаллов с контролируемой концентрацией дефектов. Кроме того, зависимость интенсивности полосы в области 120 см^{-1} и квазиупругого рассеяния света от концентрации дефектов может служить количественными признаками степени дефектности структуры. В частности, интенсивность этой линии может быть использована для контроля стехиометрии кристаллов LiNbO_3 . В спектре КРС высокосовершенных кристаллов LiNbO_3 строго стехиометрического состава $R = \text{Li}/\text{Nb} = 1$, в которых отсутствуют точечные дефекты в виде рядом стоящих одноименных катионов, интенсивность линии с частотой 120 см^{-1} должна быть равна нулю.

Глава 6

ОСОБЕННОСТИ УПОРЯДОЧЕНИЯ СТРУКТУРНЫХ ЕДИНИЦ, СОСТОЯНИЕ ДЕФЕКТНОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ LiNbO_3 ОДИНАРНОГО И ДВОЙНОГО ЛЕГИРОВАНИЯ ГАДОЛИНИЕМ, МАГНИЕМ, ТЕРБИЕМ И ЦИНКОМ

6.1. ПОЛУЧЕНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ

$\text{LiNbO}_3:\text{Gd}^{3+}(0.003 \text{ мас}\%):\text{Mg}^{2+}(0.65 \text{ мас}\%)$

и $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}^{3+}(2.24 \text{ мас}\%),$

$\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(0.04 - 5.19 \text{ мол}\% \text{ ZnO})$

и $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(0.19 - 5.29 \text{ мол}\% \text{ MgO})$

Для создания на основе монокристалла LiNbO_3 оптически высокосовершенных и композиционно однородных материалов с низким эффектом фоторефракции для преобразования оптических частот в режиме фазового квазисинхронизма на регулярных доменных структурах (PPLN-periodically-poled LiNbO_3) в настоящее время используются кристаллы одинарного легирования $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(\sim 5.0 \text{ мол}\% \text{ MgO})$ [1–4]. Однако при столь сильном легировании композиционная и оптическая однородность кристалла одинарного легирования существенно ниже таковых для номинально чистого конгруэнтного кристалла ввиду близости концентрации магния в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(\sim 5.0 \text{ мол}\%)$ к пороговому значению концентрации магния ($\sim 5.5 \text{ мол}\%$), при котором скачком меняется механизм вхождения легирующего катиона в структуру кристалла [5–7]. В этой связи представляет интерес исследовать возможности двойного легирования кристалла LiNbO_3 . Есть основания полагать, что двойным и тройным легированием, когда концентрация магния ниже пороговой концентрации, можно создавать высокосовершенные монокристаллы LiNbO_3 повышенной композиционной однородности [5, 7]. Двойное легирование позволяет более тонко, чем одинарное легирование, регулировать упорядочение структурных единиц катионной подрешетки кристалла LiNbO_3 вдоль полярной оси и поляризуемость кластеров MeO_6 ($\text{Me} - \text{Li}, \text{Nb}$, вакансия, примесный металл), определяющих, соответственно, величину спонтанной поляризации и нелинейно-оптические свойства кристалла, а также регулировать тип и концентрацию в кристалле точечных и комплексных (протяженных) дефектов. Эти де-

фекты создают в запрещенной зоне как глубокие, так и мелкие локализованные уровни энергии, существенно влияющие на величину эффекта фоторефракции и лучевую стойкость кристалла [5, 7]. В высокосовершенных кристаллах LiNbO_3 двойного легирования, в том числе, когда одна из легирующих добавок магний, наблюдается также заметное повышение нелинейно-оптических коэффициентов по сравнению с кристаллами одинарного легирования [8].

Для синтеза шихты ниобата лития использовался пентаоксид ниобия Nb_2O_5 марки А, выпущенный с использованием Технических условий № 1763-025-00545484-2000 на Solikamsk magnezium works (Solikamsk, Russian Federation) и карбоната лития Li_2CO_3 высокой степени чистоты с концентрацией посторонних примесей на уровне $< 3 \cdot 10^{-4}$ мас%. Из этих исходных компонентов методом синтеза-грануляции была получена гранулированная шихта конгруэнтного состава ($[\text{Li}_2\text{O}] = 48.6$ мол%) с высокой насыпной плотностью (~ 3.0 г/см³). Подробно получение шихты описано в работе [9]. Для оценки содержания примеси в шихте и выращенных монокристаллах и особенностей изменения их концентрации по длине кристалла были исследованы образцы монокристаллов с верхней (конус) и нижней цилиндрической части були. В размолотых образцах определяли концентрацию легирующих примесей методами атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) на спектрометре Optima 8300 ИСП-АЭС (Mg) и методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) на приборе «Квант-ФА» (Zn). В таблице 6.1 приведен типичный примесный состав гранулированной шихты и выращенного монокристалла.

Монокристаллы $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}(0.003 \text{ мас}\%)\text{:Mg}^{2+}(0.65 \text{ мас}\%)$ и $\text{LiNbO}_3\text{:Tb}^{3+}(2.24 \text{ мас}\%)$, $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}(0.04\text{--}5.19 \text{ мол}\% \text{ ZnO})$ и $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}(0.19\text{--}5.29 \text{ мол}\% \text{ MgO})$ были выращены в воздушной атмосфере из расплава методом Чохральского на ростовой установке индукционного типа «Кристалл-2» с автоматическим контролем диаметра кристалла из платинового тигля диаметром 75 мм в условиях малого (~ 2.5 град/см) осевого градиента в направлении полярной оси (z -срез, (001)). Скорость вращения монокристаллической були составляла $\sim 16\text{--}18$ об/мин, скорость вытягивания кристалла ~ 0.7 мм/час. При этом скорость приращения кристалла составляла $\sim 1.02\text{--}1.04$ мм/час. Технологические параметры роста соответствовали условию плоского фронта кристаллизации и подбирались экспериментально, исходя из необходимости получения плоского фронта кристаллизации, что должно обеспечивать достаточно высокое структурное совершенство кристалла. При выращивании монокристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}(0.003 \text{ мас}\%)\text{:Mg}(0.65 \text{ мас}\%)$ и $\text{LiNbO}_3\text{:Tb}(2.24 \text{ мас}\%)$, $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}(0.04, 0.07, 1.19, 1.42, 2.01, 4.46, 4.50, 4.54 \text{ и } 5.19 \text{ мол}\% \text{ ZnO}$ в кристалле), $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}(0.19, 1.53, 1.66, 2.14 \text{ и } 3.03 \text{ мол}\% \text{ MgO}$ в кристалле) осуществлялось прямое легирование конгруэнтного расплава ($[\text{Li}]/[\text{Nb}] = 0.946$) оксидами соответствующих металлов марки ОСЧ. Кристалл $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}(5.23 \text{ мол}\% \text{ MgO}$ в кристалле) был получен с использованием твердофазной лигатуры. Методом гомогенного легирования с использованием прекурсора $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:Me}(\text{Me} - \text{Zn, Mg})$ были получены монокристаллы: $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}(4.74 \text{ мол}\% \text{ ZnO}$ в кристалле) и $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}(5.29 \text{ мол}\% \text{ MgO}$ в кристалле).

Процесс выращивания кристалла заканчивали при достижении веса кристалла $\leq \sim 275$ г. При этом кристаллизовалось порядка $\sim 25\%$ общей массы расплава. Приблизительный вес в процессе роста кристалла определялся по показаниям датчика веса ростовой установки, точный вес кристалла определялся путем взвешивания выросшего кристалла после отделения заправки от кристаллической були. Выращенные кристаллы имели плоский фронт кристаллизации и геометрические размеры: диаметр ($\varnothing$) ≈ 38 мм, длину цилиндрической части $L_{\text{ц}} \approx 40$ мм. При выращивании монокристаллов была использована конструкция теплового узла с двойным «утеплением», описанная в работе [7], позволяющая создавать в объеме платинового экрана изотермическую зону для послеростового отжига кристалла и выращивать кристалл в условиях малого температурного градиента на фронте кристаллизации.

Табл. 6.1. Концентрация следовых количеств примесей в гранулированной шихте, в конусной и торцевой частях исследованных монокристаллов

Элементы		Mn	Ni	Al	Fe	Cr, Cu, V	Pb, Sn	Bi	Mg	Si, Ti, Mo, Ca, Co	Sb	Zr
$C \cdot 10^{-3}$, мас%	Шихта	<0.2	<0.3	<0.3	<0.3	0.3	<0.5	0.5	0.5	1	2.1	<10
	Конус кристалла	<0.2	<0.3	<0.3	0.32	0.3	<0.5	0.5	0.53	1	1.7	10
	Торец кристалла	<0.2	<0.3	1	0.38	0.3	<0.5	0.5	0.58	1	2	10

Расплав перед началом роста кристалла выдерживался 8-11 часов в условиях перегрева на $180\text{--}200^\circ\text{C}$ относительно температуры плавления ($T_{\text{пл}}=1263^\circ\text{C}$) ниобата лития для гомогенизации примеси в расплаве. После выращивания кристаллы отжигали при 1200°C в ростовой установке в течение 10 часов и далее охлаждали со скоростью ~ 50 град/час. Длительный послеростовой отжиг в изотермической зоне под платиновым экраном требуется для гомогенизации состава легированного кристалла и снятия термических и механических напряжений.

Монодоменизация монокристаллов проводилась посредством высокотемпературного электродиффузионного отжига, а именно: приложением постоянного электрического напряжения к полярным срезам кристалла в процессе его охлаждения со скоростью 20 град/час в температурном интервале $\sim 1230\text{--}870^\circ\text{C}$.

Необходимо отметить, что выращивание оптически и композиционно однородных кристаллов ниобата лития с двойным легированием методом Чохральского, особенно когда концентрация одной из легирующих добавок существенно выше концентрации другой добавки, является нетривиальной технологической задачей. Легирующие добавки Mg, Gd и др. имеют сильно различающиеся коэффициенты распределения примеси [7]. Следовательно, состав расплава вблизи фронта кристаллизации в процессе выращивания кристалла

может одновременно обогащаться одним и обедняться другим легирующим компонентом. Таким образом, состав легированного кристалла в процессе его выращивания может существенно изменяться от конуса к торцу кристалла, что приводит к понижению его композиционной и оптической однородности, то есть характеристики кристалла будут заметно различаться в разных его частях. Для минимизации подобных недостатков необходимо экспериментально подобрать оптимальные скорость вращения и перемещения кристалла, градиенты температуры в расплаве и ростовой зоне, а также различные сочетания этих параметров. Для этого эффективны такие технологические приемы, как применение специальной конструкции теплового узла, что создает малые градиенты температуры на фронте кристаллизации, использование малых скоростей кристаллизации, особую подготовку расплава перед выращиванием кристалла, длительный послеростовой отжиг и подходящие условия электротермической обработки кристалла [5, 7].

6.2. ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ, СОСТОЯНИЕ ДЕФЕКТНОСТИ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛА ДВОЙНОГО ЛЕГИРОВАНИЯ $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}(0.003 \text{ мас}\%)\text{:Mg}(0.65 \text{ мас}\%)$

Легирующие катионы Gd^{3+} и Mg^{2+} , имеющие разные валентность и ионные радиусы, являются нефоторефрактивными добавками, влияющими по-разному на состояние подрешетки дефектов кристалла, спонтанную поляризацию, геометрию кислородно-октаэдрических кластеров NbO_6 и эффект фоторефракции (optical damage). Композиционная однородность и фоторефрактивные свойства кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}^{3+}(0.003)\text{:Mg}^{2+}(0.65 \text{ мас}\%)$ сравнивались с таковыми для номинально чистых кристаллов конгруэнтного (LiNbO_3 , $R = [\text{Li}]/[\text{Nb}] = 0.946$) и стехиометрического (LiNbO_3 , $R = 1$) составов. Фоторефрактивный эффект и оптическое качество монокристаллов оценивались методами фотоиндуцированного рассеяния света (ФИРС), лазерной коноскопии. Соответствующие установки и методики описаны в работе [10]. Использовалось излучение лазера Nd:YAG (MLL-100) ($\lambda_0 = 532.0 \text{ нм}$, интенсивностью до 3.54 Вт/см^2). В экспериментах по ФИРС и при коноскопических исследованиях образец устанавливался на подвижном двухкоординатном оптическом столике, что позволило получить множество картин ФИРС и коноскопических картин, соответствующих различным участкам поперечного сечения образца. Монокристаллические образцы для исследований методами лазерной коноскопии, ФИРС и спектроскопии КРС были приготовлены в виде параллелепипедов размерами $\approx 5.0 \times 6.0 \times 8.0 \text{ мм}^3$ с ребрами, совпадающими с направлением главных кристаллографических осей. Грани параллелепипедов были тщательно отполированы.

На рисунке 6.1 представлен спектр пропускания кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}^{3+}(0.003)\text{:Mg}^{2+}(0.65 \text{ мас}\%)$.

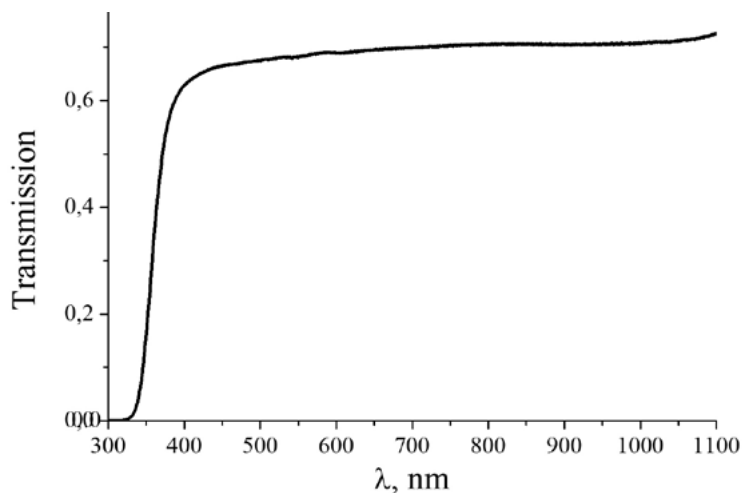


Рис. 6.1. Спектр пропускания кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}^{3+}(0.003):\text{Mg}^{2+}(0.65 \text{ мас}\%)$

Как видно из рисунка 6.1, исследуемый кристалл имеет довольно высокий и стабильный коэффициент пропускания в спектральном диапазоне 450–1100 нм.

Для исследованного кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}^{3+}(0.003):\text{Mg}^{2+}(0.65 \text{ мас}\%)$ по формуле $\Delta E_g = \frac{hc}{\lambda}$, где λ – длина волны, соответствующая краю фундаментального поглощения, h – постоянная Планка, c – скорость света в вакууме, была определена ширина запрещенной зоны. Ширина запрещенной зоны для кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}^{3+}(0.003):\text{Mg}^{2+}(0.65 \text{ мас}\%)$ составила ~ 3.62 эВ. При этом точность определения границы края фундаментального поглощения составляла ± 1.0 нм. Значение ширины запрещенной зоны для кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}^{3+}(0.003):\text{Mg}^{2+}(0.65 \text{ мас}\%)$ имеет промежуточную величину между кристаллами конгруэнтного и стехиометрического составов: $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ ~ 3.72 эВ, $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ ~ 3.48 эВ [10]. Электрическая проводимость конгруэнтного кристалла составляет $\sim 10^{-15}\text{--}10^{-14}$ (Ом·см) $^{-1}$ [5, 11]. Меньшее значение ширины запрещенной зоны в кристалле $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ свидетельствует о наличии в этом кристалле более высокой плотности мелких энергетических уровней («уровней прилипания») в запрещенной зоне, повышающих эффект фоторефракции и электропроводность кристалла.

На рисунке 6.2 представлены коноскопические картины кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}^{3+}(0.003):\text{Mg}^{2+}(0.65 \text{ мас}\%)$, полученные при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 532 нм и мощностью в 1 и 90 мВт. Там же для сравнения приведены коноскопические картины номинально чистых кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$, $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$. Из коноскопических картин, полученных при мощности лазерного излучения в 1 мВт, видно, что для кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}^{3+}(0.003):\text{Mg}^{2+}(0.65 \text{ мас}\%)$ и $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ картины соответствуют одноосным кристаллам. Причем, при столь малой мощности лазерного излучения (1 мВт) коноскопические картины отражают состояние структурной дефектности кристаллов в отсутствие эффекта фоторефракции. Коноскопические картины

кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}^{3+}(0.003):\text{Mg}^{2+}(0.65 \text{ мас}\%)$ и $\text{LiNbO}_{3\text{конгр}}$ – практические идеальные картины одноосного кристалла. В коноскопических картинах на фоне концентрических колец-изохром ветви «мальтийского креста», сформированные двумя изограми минимальной интенсивности, пересекаются в центре поля зрения, перпендикулярны друг другу и совпадают с осями пропускания поляризатора и анализатора. Такой вид коноскопических картин указывает на высокую оптическую однородность кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{конгр}}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}^{3+}(0.003):\text{Mg}^{2+}(0.65 \text{ мас}\%)$ и их высокое оптическое качество. Сканирование лазерным лучом по входной грани этих кристаллов также показывает, что оптическая однородность по объему кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}^{3+}(0.003):\text{Mg}^{2+}(0.65 \text{ мас}\%)$ высокая и совпадает с таковой для кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{конгр}}$ ¹ и существенно выше оптической однородности кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$.

Из рисунка 6.2 видно, что коноскопические картины кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ существенно отличаются от картин кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}^{3+}(0.003):\text{Mg}^{2+}(0.65 \text{ мас}\%)$ и $\text{LiNbO}_{3\text{конгр}}$. На коноскопических картинах кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ имеются признаки аномальной оптической двуосности, при которой имеет место заметная деформация оптической индикатрисы кристалла в направлении, соответствующем направлению сдвига частей «мальтийского креста». При этом изохромы вытягиваются в направлении смещения фрагментов креста и приобретают вид эллипсов. Сама коноскопическая картина значительно размыта, (рис. 6.2). Обнаруженные аномалии коноскопических картин указывают на значительную оптическую неоднородность кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$.

Из рисунка 6.2 видно, что коноскопические картины кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ существенно отличаются от картин кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}^{3+}(0.003):\text{Mg}^{2+}(0.65 \text{ мас}\%)$ и $\text{LiNbO}_{3\text{конгр}}$. На коноскопических картинах кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ имеются признаки аномальной оптической двуосности, при которой имеет место заметная деформация оптической индикатрисы кристалла в направлении, соответствующем направлению сдвига частей «мальтийского креста». При этом изохромы вытягиваются в направлении смещения фрагментов креста и приобретают вид эллипсов. Сама коноскопическая картина значительно размыта, (рис. 6.2). Обнаруженные аномалии коноскопических картин указывают на значительную оптическую неоднородность кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$.

При увеличении мощности лазерного излучения до 90 мВт в коноскопических картинах проявляются как собственная дефектность кристалла (определяемая составом и условиями выращивания кристалла), так и дефектность, наведенная лазерным излучением. Для исследования влияния ФИРС на коноскопические картины, кристаллы предварительно облучались лазерным излучением мощностью ~ 160 мВт. Увеличение мощности лазерного излучения до 90 мВт приводит к определенному усилению контраста и четкости изображения, однако, дополнительных искажений на коноскопических картинах кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}^{3+}(0.003):\text{Mg}^{2+}(0.65 \text{ мас}\%)$ и $\text{LiNbO}_{3\text{конгр}}$ не появляется, (рис. 6.2 (1),

¹ Среди всех номинально чистых (с разным отношением Li/Nb) и легированных разными металлами монокристаллов LiNbO_3 монокристалл конгруэнтного состава $\text{LiNbO}_{3\text{конгр}}$ отличается максимальной оптической однородностью [10].

(2)), что связано с отсутствием фоторефрактивного отклика данных кристаллов, (рис. 6.2.(1), (2)). Аномалии коноскопических картин кристалла LiNbO_3 при увеличении мощности лазерного излучения усиливаются: наблюдается снижение в целом контраста и резкости изображения, а также заметное «размытие» ветвей «мальтийского креста», (рис. 6.2. (3)). Значительное искажение коноскопических картин для кристалла LiNbO_3 при увеличении мощности лазерного излучения до ~ 90 мВт, очевидно, связано с наличием значительного фоторефрактивного отклика, о чем свидетельствуют также данные фотоиндуцированного рассеяния света, (рис. 6.2 (3)). При этом эффект фоторефракции обусловлен захватом на глубоких ловушках в запрещенной зоне фотоэлектронов, дрейфующих в электрическом поле, возникающем при освещении кристалла вследствие проявления фотовольтаического эффекта.

На рисунке 6.3 представлены картины ФИРС кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}^{3+}(0.003):\text{Mg}^{2+}(0.65 \text{ мас}\%)$, LiNbO_3 и LiNbO_3 , полученные при мощности лазерного излучения в 160 мВт $\lambda_0 = 532$ нм. Раскрытие спекл-структуры ФИРС в кристаллах LiNbO_3 разного состава происходит, преимущественно, вдоль полярной оси кристалла [10]. При этом возбуждающее лазерное излучение направлено перпендикулярно полярной оси. Из рисунка 6.3 видно, что картины ФИРС кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}^{3+}(0.003):\text{Mg}^{2+}(0.65 \text{ мас}\%)$ и LiNbO_3 практически не изменяются с течением времени воздействия лазерного излучения на кристалл. Причем для этих кристаллов, даже после воздействия лазерным излучением мощностью 160 мВт, $\lambda_0 = 532$ нм в течение 360 с, индикатриса спекл-структуры ФИРС не раскрывается, а наблюдается только круговое рассеяние на статических структурных дефектах, (рис. 6.3 (1), (2)). Этот факт свидетельствует об отсутствии фотоиндуцированных дефектов в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}^{3+}(0.003):\text{Mg}^{2+}(0.65 \text{ мас}\%)$ и LiNbO_3 при воздействии на него лазерным излучением с длиной волны 532 нм и мощностью 160 мВт.

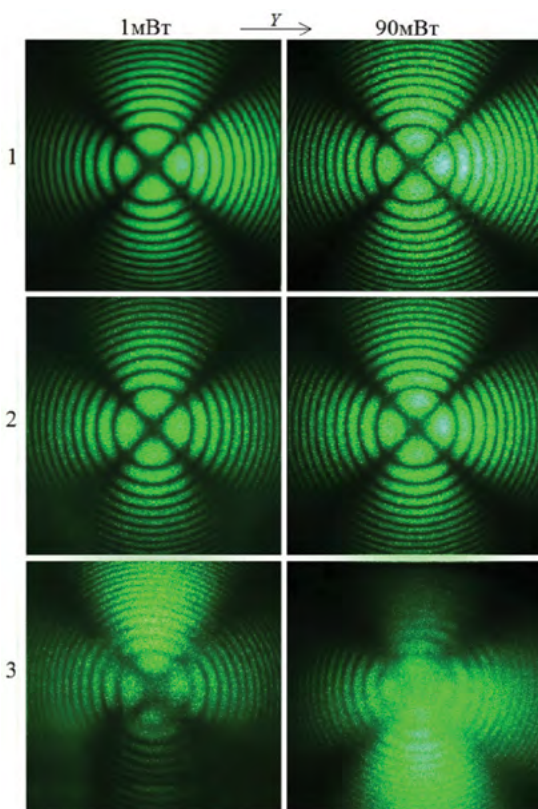


Рис. 6.2. Коноскопические картины кристаллов:

1- $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}^{3+}(0.003):\text{Mg}^{2+}(0.65 \text{ мас}\%)$;

2- LiNbO_3 ; 3 - LiNbO_3

$\lambda_0 = 532$ нм. P = 1 и 90 мВт

Для кристалла LiNbO_3 _{стех} наблюдается полное раскрытие спекл-структуры индикатрисы ФИРС. Причем динамика ее раскрытия во времени необычна. Индикатриса ФИРС раскрывается очень быстро, в течение первой секунды воздействия на кристалл лазерным излучением. В дальнейшем центральный слой спекл-структуры, соответствующий сечению лазерного луча на выходе из кристалла, практически полностью пропадает в течение первых 60 секунд после начала облучения кристалла. Затем центральный слой снова появляется, но уже имеющий гораздо меньшую яркость, чем в первые секунды облучения кристалла. Это указывает на то, что энергия лазерного луча уже после первых секунд воздействия лазерного луча на кристалл начинает существенно диссипировать на структурных дефектах в объеме кристалла. Для кристалла LiNbO_3 _{конгр} эффект диссипации энергии на структурных дефектах также присутствует, но существенно меньше и не сопровождается раскрытием спекл-структуры индикатрисы ФИРС, (рис. 6.3). Для кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}^{3+}(0.003):\text{Mg}^{2+}(0.65 \text{ мас}\%)$ эффекта диссипации энергии не наблюдается, что также указывает на малое количество структурных дефектов, (рис. 6.3 (1)).

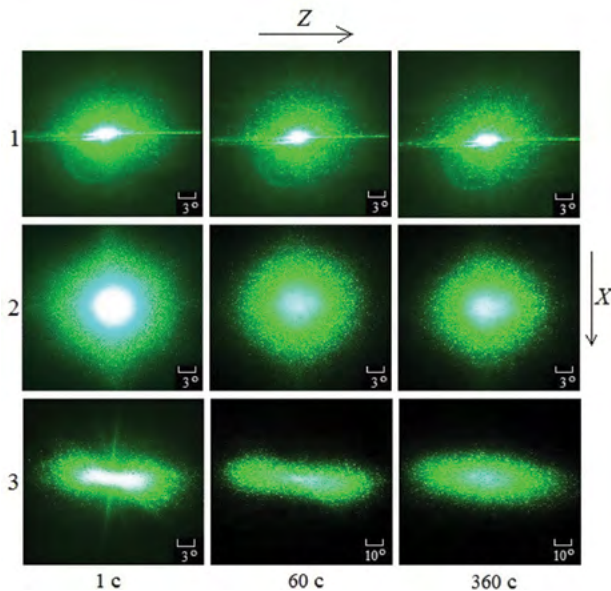


Рис. 6.3. Картины ФИРС кристаллов: 1- $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}^{3+}(0.003):\text{Mg}^{2+}(0.65 \text{ мас}\%)$; 2- LiNbO_3 _{конгр}; 3- LiNbO_3 _{стех}. $\lambda_0 = 532 \text{ нм}$. $P = 160 \text{ мВт}$

Обнаруженные различия в особенностях фотоиндуцированного рассеяния света в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}^{3+}(0.003):\text{Mg}^{2+}(0.65 \text{ мас}\%)$, LiNbO_3 _{стех} и LiNbO_3 _{конгр} свидетельствуют о наличии в запрещенной зоне кристалла LiNbO_3 _{стех} помимо глубоких энергетических уровней, высокой плотности мелких энергетических уровней (уровней «прилипания» [12]) вблизи дна запрещенной зоны, обусловленных мелкими ловушками электронов в виде дефектов V_{Li} , V_{Nb} , V_{Cu} и др., существенно повышающих диффузионные фотоэлектрические поля, определяющие особенности динамики раскрытия во времени

спекл-структуры индикатрисы ФИРС. В то же время, в кристалле $\text{LiNbO}_{3\text{конгр}}$, отличающихся высокой концентрацией (≈ 5 мас%) глубоких ловушек электронов в виде точечных дефектов Nb_{Li} [5, 6], подобных мелких ловушек электронов существенно меньше и поэтому доля фотовольтаического механизма в формировании эффекта фоторефракции существенно больше. Действительно, определенные нами по параметрам индикатрисы ФИРС по методу, описанному в работе [13], значения фотоэлектрических полей (диффузионного E_d и фотовольтаического E_{pv}) ($\lambda_0 = 532$ нм, $P = 160$ мВт (6.29 В/см²)) и значениям ширины запрещенной зоны ΔE_g (3.48, 3.72, 3.62 эВ соответственно для кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$, $\text{LiNbO}_{3\text{конгр}}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}^{3+}(0.003):\text{Mg}^{2+}(0.65$ мас%)) составили: $E_{\text{pv}} = 3178$ В/см, $E_d = 1360$ В/см (для кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$); $E_{\text{pv}} = 5620$ В/см, $E_d = 104$ В/см (для кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{конгр}}$); $E_{\text{pv}} = 3700$ В/см, $E_d = 735$ В/см (для кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}^{3+}(0.003):\text{Mg}^{2+}(0.65$ мас%)).

Таким образом, из представленных данных видно, что в ряду кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{конгр}}$, $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}^{3+}(0.003):\text{Mg}^{2+}(0.65$ мас%), $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$, наблюдается возрастание величины диффузионного поля (104, 745, 1360 В/см) и уменьшение ширины запрещенной зоны. При этом для всех кристаллов преимущественным механизмом фоторефракции является фотовольтаический, поскольку величина фотовольтаического поля существенно больше величины диффузионного поля. Следует также иметь в виду то обстоятельство, что число глубоких ловушек электронов в виде примесных многозарядных катионов переходных металлов (Fe, Cu и др.), влияющих на эффект фоторефракции и фотоиндуцированное рассеяние света, во всех исследованных кристаллах одинаково, поскольку для выращивания монокристаллов использовалась одна и та же гранулированная шихта с одинаковым составом и концентрацией следовых примесей металлов, (табл. 1).

6.3. СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА ПЕРВОГО И ВТОРОГО ПОРЯДКОВ КРИСТАЛЛОВ $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}^{3+}(0.003$ мас%): $\text{Mg}^{2+}(0.65$ мас%)

Мощным инструментом исследования структурного несовершенства кристаллов LiNbO_3 разного состава, как фоторефрактивных фаз переменного состава, являются спектры КРС первого и второго порядков, зарегистрированные в поляризованном излучении. Колебательные спектры отображают динамические характеристики кристаллической решетки, включающие в себя параметры межатомных взаимодействий, фонон-фононные взаимодействия, электрон-фононные взаимодействия. Колебательные спектры и спектры люминесценции чрезвычайно чувствительны к изменению взаимодействий между структурными единицами кристалла, а, следовательно – к различным структурным перестройкам в кристаллической решетке, возникающим при изменении его состава, к числу важнейших из которых относятся концентрационные пороги, характерные для легированных кристаллов LiNbO_3 .

Ромбоэдрическая элементарная ячейка сегнетоэлектрической фазы кристалла LiNbO_3 любого состава (номинально чистого и легированного) характеризуется пространственной группой симметрии C_{3v}^6 ($R3c$) и содержит две формульные единицы (10 атомов) [5, 6]. Атомы лития, ниобия и примесного металла занимают позицию C_3 , атомы кислорода – позицию C_1 . Фононная дисперсионная кривая имеет, таким образом, 30 колебательных ветвей, из которых 27 оптические и 3 акустические. Оптическое колебательное представление кристалла LiTaO_3 имеет вид:

$$\Gamma = 5A_1(z) + 5A_2 + 10E(x, y)$$

В КРС и ИК-поглощении при $\mathbf{k} = 0$ (в центре зоны Бриллюэна) активны $4A_1(z) + 9E(x, y)$ дипольно активных фундаментальных колебаний. Вследствие полярной природы всех оптических колебаний в кристалле происходит их расщепление на продольные (LO) и поперечные (TO). Таким образом, в спектрах КРС первого порядка, при условии распространения фононов вдоль главных кристаллографических осей, с учётом LO-TO расщепления должно проявляться 26 линий, соответствующих фундаментальным фононам. Кроме того, существуют $A_1(z) + E(x, y)$ акустических и $5A_2$ оптически неактивных фундаментальных колебаний, которые в спектрах КРС и ИК-поглощения не должны проявляться. Из вида тензоров КРС [6] следует, что в поляризации (zz) проявляются только невырожденные фононы A_1 симметрии; в поляризациях (xy), (xz), (yx), (yz), (zx), (zy) – только дважды вырожденные фононы E – типа симметрии. В поляризациях (xx) и (yy) должны присутствовать одновременно фононы $A_1(z)$ и $E(x, y)$ типов симметрии. Таким образом, в спектрах КРС кристаллов ниобата лития в области $100\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ на полярных модах должны обнаруживаться отличающиеся по частоте линии, соответствующие поперечным (TO) и продольным (LO) модам.

Экспериментально в спектре КРС монокристалла LiNbO_3 обнаружены все 26 линий, соответствующих фундаментальным колебаниям кристаллической решетки. Обзор многочисленных исследований разных авторов дан в работах [5, 6]. Помимо линий, соответствующих фундаментальным колебаниям, в спектре КРС в диапазоне частот $80\text{--}900\text{ см}^{-1}$, многими авторами были обнаружены малоинтенсивные («лишние») линии, принадлежащие спектру второго порядка. Их количество сравнимо с количеством линий, соответствующих фундаментальным колебаниям решетки. Необходимо отметить, что интенсивность спектра второго порядка в диапазоне частот $80\text{--}900\text{ см}^{-1}$ почти на два порядка меньше интенсивности линий, соответствующих фундаментальным колебаниям решетки.

Необходимо отметить также, что до настоящего времени колебательные спектры кристаллов LiNbO_3 в диапазоне частот $1000\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ вообще не исследовались. Считалось, что в этом диапазоне частот нет линий, за исключением линий, соответствующих деформационным колебаниям атомов водорода в гидроксильных группах OH. Однако в этом диапазоне частот могут проявляться линии второго порядка, соответствующие обертонам про-

цессам, возникающим при сильном ангармонизме колебаний ионов кристаллической решетки. Так, в спектрах КРС второго порядка могут проявляться двухчастичные состояния, классифицируемые для обертоновых переходов симметричными квадратами соответствующих неприводимых представлений: $[A_1]^2 = A_1$; $[A_2]^2 = A_1$; $[E]^2 = A_1 \oplus E$. Таким образом, все обертоновые процессы разрешены в спектре КРС для кристаллов ниобата лития.

Колебательные спектры второго порядка, возникающие вследствие высокого ангармонизма колебаний ионов кристаллической решетки, могут быть наиболее чувствительными к малейшим изменениям особенностей взаимодействия между структурными единицами кристалла, возникающими из-за наличия его микроструктурированности. Спектры КРС второго порядка отсутствуют в высокосовершенных кристаллах и появляются вследствие особенностей разупорядочения структуры кристалла, а также вследствие ангармонического взаимодействия между структурными единицами кристалла [6, 14–17]. Чем более совершенна структура кристалла, чем более он структурно однороден, тем слабее ангармонизм колебаний кристаллической решетки, тем менее интенсивным должен быть спектр КРС второго порядка. В частности, в спектре КРС высокосовершенных кристаллов LiNbO_3 стехиометрического состава ($[\text{Li}]/[\text{Nb}] = 1$), катионная подрешетка которого наиболее упорядочена в ряду кристаллов других составов, полностью отсутствуют линии, принадлежащие спектру второго порядка [6].

Колебательные спектры второго порядка монокристаллических и керамических кислородно-октаэдрических фаз переменного состава, в том числе спектры монокристаллов LiNbO_3 разного состава, в настоящее время практически не исследованы ввиду существующих больших экспериментальных трудностей как получения самих спектров, так и их интерпретации. Экспериментальное обнаружение, интерпретация линий, соответствующих спектру второго порядка, установление причин появления этих линий в спектре, установление связи параметров спектральных линий с особенностями структурного несовершенства кристаллов, является самостоятельной фундаментальной задачей большой практической значимости, решение которой необходимо, прежде всего, для контроля при создании высокосовершенных оптических материалов с оптимальными физическими характеристиками.

Спектры КРС кристаллов двойного легирования $\text{LiNbO}_3\text{:Mg:Gd}$ разного состава ранее исследовались только в диапазоне частот $10\text{--}1000\text{ см}^{-1}$, где проявляются, в основном, спектры первого порядка [6]. В работе [6] по спектрам КРС первого порядка в кристаллах одинарного легирования $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}^{3+}$ и $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}^{2+}$ при малых концентрациях Gd^{3+} (0.002 мас%) и концентрациях Mg^{2+} (0.030–0.078 мас%) было обнаружено повышение упорядочения структурных единиц катионной подрешетки вдоль полярной оси и заметное снижение эффекта фоторефракции. Было обнаружено также, что при высоких уровнях легирования магнием (> 3.0 мол%) в спектре возникают дополнительные линии, соответствующие псевдоскалярным фундаментальным колебаниям решетки A_2 -типа симметрии, запрещенным правилами отбора для пространственной группы симметрии $R3c$

[6, 18]. Кроме того, увеличение концентрации магния в кристаллах одинарного и двойного легирования приводит к росту интенсивности КРС на колебаниях Е-типа симметрии без заметного частотного сдвига [19–21].

Однако спектры КРС второго порядка, расположенные в диапазоне частот выше 1000 см^{-1} , особенно чувствительные к структурному совершенству кристалла, в работе [6] не были зарегистрированы ввиду недостаточной чувствительности спектрометров того времени. Методами оптической спектроскопии, лазерной коноскопии и ФИРС кристалл $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}^{3+}(0.003):\text{Mg}^{2+}(0.65\text{ мас}\%)$ также ранее не исследовался.

В данном разделе приведены результаты исследований особенностей упорядочения структурных единиц и состояния дефектности монокристаллов двойного легирования $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}^{3+}(0.003\text{ мол}\% \text{Gd}_2\text{O}_3):\text{Mg}^{2+}(0.65\text{ мол}\% \text{MgO})$ и одинарного легирования $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}^{3+}(2.24\text{ мас}\%, \text{пороговая концентрация})$ по спектрам КРС первого и второго порядка в поляризованном излучении в диапазоне частот $20\text{--}2850\text{ см}^{-1}$ при возбуждении лазерными линиями видимого (532 нм) и ближнего ИК-диапазона (785 нм). При этом спектры второго порядка в диапазоне частот $900\text{--}2850\text{ см}^{-1}$ получены и исследованы впервые [22]. Образцы LiNbO_3 разного состава обладают различной спектральной чувствительностью к повреждению лазерным излучением (optical damage) и, кроме того, для них характерны отличия в особенностях взаимодействия материала с электромагнитным излучением. Поэтому нами были выполнены сравнительные исследования спектров КРС первого и второго порядка монокристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}^{3+}(0.003\text{ мол}\% \text{Gd}_2\text{O}_3):\text{Mg}^{2+}(0.65\text{ мол}\% \text{MgO})$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}^{3+}(2.24\text{ мас}\%)$ при возбуждении спектров лазерными линиями в видимой (532 нм) и ближней ИК-области (785 нм). При возбуждении спектров КРС лазерной линией в ближней ИК-области ($\lambda_0 = 785\text{ нм}$) эффект фоторефракции не проявляется и в спектре монокристаллов (относительно номинально чистого образца) присутствуют изменения, обусловленные только особенностями дефектной структуры кристалла. При возбуждении спектра КРС лазерной линией видимой области в спектре присутствуют как изменения, обусловленные особенностями дефектной структуры кристалла, так и изменения, вызванные эффектом фоторефракции. Наличие точечных дефектов в виде глубоких (точечный дефекты Nb_{Li} и примеси многозарядных катионов переходных металлов Fe, Cu и др.) и мелких ловушек электронов (в виде точечных дефектов V_{Li} , V_{Nb} , V_{Cu} и др.) может привести также к высокой доле рассеивания поглощенной энергии на фононах решетки, что должно проявиться в колебательном спектре кристалла. При этом вследствие зависимости величины эффекта фоторефракции от длины волны возбуждающего спектр КРС лазерного излучения должны быть заметные отличия в спектрах при возбуждении их лазерным излучением в видимой области ($\lambda_0 = 532\text{ нм}$, эффект фоторефракции присутствует) и в ближней ИК-области ($\lambda_0 = 785\text{ нм}$, эффект фоторефракции отсутствует).

Для возбуждения спектров КРС в видимой и ближней ИК-области использовались лазеры с длиной волны 532 и 785 нм. Мощность на этих линиях гене-

рации в обоих случаях составляла до 100 мВт. Все спектры зарегистрированы при комнатной температуре с использованием геометрии обратного рассеяния. Возбуждающее лазерное излучение вводилось в первый канал двухканального световода и фокусировалось после выхода из световода с помощью двух линз из него на поверхность исследуемого образца вдоль или перпендикулярно полярной оси Z монокристалла или перпендикулярно плоскости керамической таблетки. Фокальная перетяжка находилась в центре исследуемого кристалла. Рассеянный свет собирался теми же линзами в обратном направлении и вводился во второй канал световода. После селективного светофильтра, отсекающего возбуждающее излучение, сигнал КРС попадал на щель спектрометра с многоэлементным приемником, позволяющим регистрировать спектр КРС в диапазоне $50\text{--}2850\text{ см}^{-1}$ со спектральным разрешением $\sim 3.5\text{ см}^{-1}$. Числовая апертура составляла $\approx 0,22$. Размер лазерного пятна в фокусе составлял 85 мкм. Все спектры были записаны при комнатной температуре. Для минимизации локального влияния возбуждающего лазерного излучения в каждом эксперименте подбирались оптимальные режимы фокусировки излучения на исследуемые кристаллы и время накопления полезного сигнала. Спектры КРС регистрировались в геометрии обратного рассеяния («на отражение», «назад»). Для регистрации спектров КРС видимой и ближней ИК-области использовались спектрометры BWS465-532S и BWS465-785H, позволяющие регистрировать спектры, соответственно, в диапазоне $50\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ и в диапазоне $50\text{--}2850\text{ см}^{-1}$ с разрешением 4.5 см^{-1} и 3.5 см^{-1} , соответственно. Принципиальная схема экспериментальной установки для регистрации спектров КРС на полярных модах кристаллов ниобата лития с использованием геометрии рассеяния «назад» приведена на рис. 6.4.

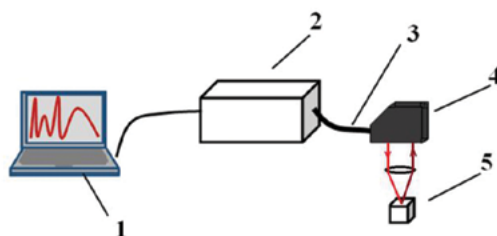


Рис. 6.4. Экспериментальная установка для регистрации спектров КРС в геометрии рассеяния «назад»; 1 – компьютер; 2 – спектрометр BWS465-532S (BWS465-785H), включающий в себя лазер с длиной волны генерации $\lambda_0 = 785\text{ нм}$ ($\lambda_0 = 785\text{ нм}$); монохроматор с многоэлементным приемником; селективный светофильтр, отражающий возбуждающее излучение и пропускающий стоксово КРС в диапазоне $80\text{--}2600\text{ см}^{-1}$; линзы для фокусирования возбуждающего излучения на образец, сбора сигнала и его подведения ко входной щели монохроматора; 3 – двухканальный оптоволоконный световод; 4 – фиксатор; 5 – исследуемый образец

Несмотря на то, что при исследовании ФИРС наблюдается достаточно высокий эффект фоторефракции и существенная деструкция лазерного луча в кристалле $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ (рис. 6.3), исследованный кристалл имеет высокополяризованный спектр КРС, сравнимый с таковым для конгруэнтного кри-

сталла LiNbO_3 _{3контр}, в котором не проявляется при данных условиях эффект фоторефракции и не наблюдается деструкции лазерного луча (рис. 6.5), что свидетельствует о том, что при деструкции поляризация лазерного луча в кристалле практически не нарушается. Выполненные нами измерения степени деполяризации лазерного луча на выходе из кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}^{3+}(0.003):\text{Mg}^{2+}$ (0.65 мас%) подтверждают это. На рисунке 6.5 приведены спектры КРС кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}^{3+}(0.003):\text{Mg}^{2+}$ (0.65 мас%) в геометриях рассеяния: $x(zz, zy)\bar{x}$ и $z(xx, yy, xy)\bar{z}$, зарегистрированные в диапазоне 50-1000 cm^{-1} при возбуждении лазерными линиями с длинами волн 532 и 785 нм.

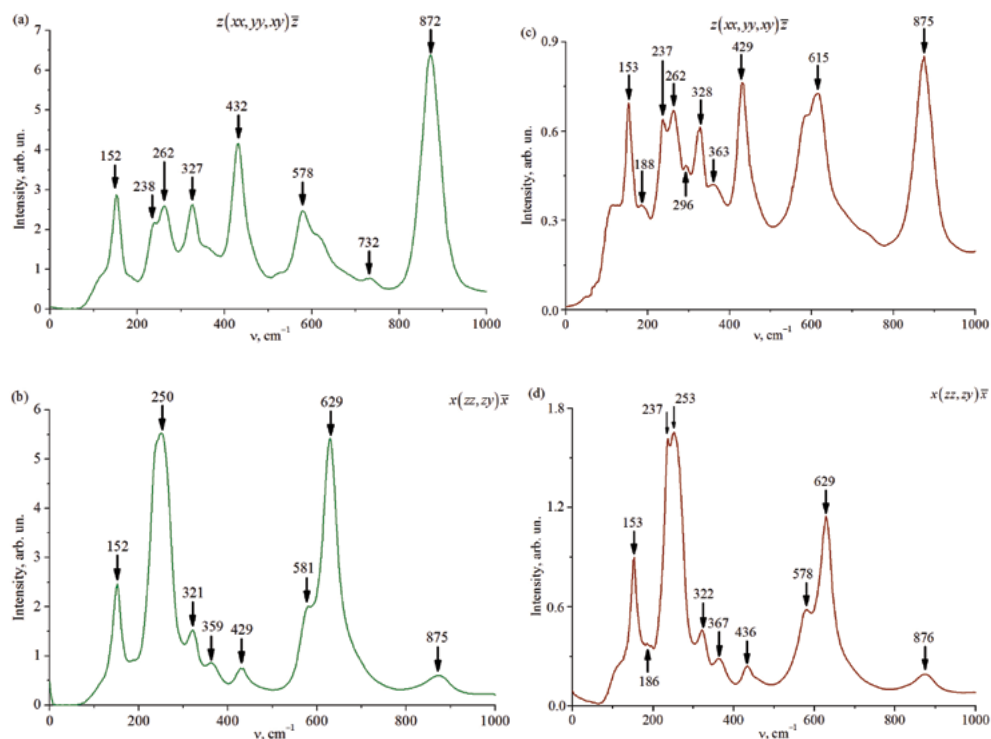


Рис. 6.5. Спектры КР кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}^{3+}(0.003):\text{Mg}^{2+}$ (0.65 мас%), полученные в геометриях рассеяния $x(zz, zy)\bar{x}$ и $z(xx, yy, xy)\bar{z}$ при возбуждении лазерной линией с длиной волны 532 нм (а, б) и 785 нм (с, д) в диапазоне 0-1000 cm^{-1}

Как видно из рис. 6.5, в спектрах присутствуют интенсивные линии с частотами: 253–256, 627–629 cm^{-1} , отвечающие фундаментальным фононам $A_1(\text{TO})$ типа симметрии вдоль полярной оси z ; линии с частотами 295–296, 875–976 cm^{-1} , отвечающие фундаментальным фононам $A_1(\text{LO})$ типа симметрии и все 9 линий с частотами 152, 188, 237, 262, 328, 363, 429, 580, 615 cm^{-1} , отвечающие фундаментальным дважды вырожденным фононам $E(\text{TO})$ типа симметрии перпендикулярно полярной оси Z .

Спектр КРС монокристалла LiNbO_3 любого состава (как номинально чистых с разным отношением $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$, так и легированных) отличается обилием малоинтенсивных «лишних» линий, не предусмотренных правилами отбора для фундаментальных фононов для пространственной группы $R3c$ (C_{3v}^6), описывающей симметрию элементарной ячейки кристалла LiNbO_3 с двумя формульными единицами в ней. Согласно многочисленным литературным данным (обзор дан в работах [6, 18]), количество «лишних» малоинтенсивных линий в спектре КРС только в диапазоне $50\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ приблизительно равно количеству линий (26), соответствующих фундаментальным фононам.

Необходимо отметить и то, что в спектре КРС кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}^{3+}(0.003):\text{Mg}^{2+}(0.65\text{ мас}\%)$, как и в спектре кристалла LiNbO_3 _{3стех}, нами не наблюдалось малоинтенсивной линии с частотой 120 см^{-1} $A_1(\text{TO})$ типа симметрии, соответствующей двухчастичным состояниям акустических фононов с суммарным волновым вектором, равным нулю, уверенно наблюдаемой в задействованных геометриях рассеяния $x(zz, zy)\bar{x}$, $y(zz, zx)\bar{y}$ в спектре всех нестехиометрических кристаллов LiNbO_3 [6, 16–18, 23]. В этих работах экспериментально показано, что в спектре КРС высокосовершенного стехиометрического кристалла LiNbO_3 в диапазоне $110\text{--}130\text{ см}^{-1}$ вообще не наблюдается линий. Впервые на то, что в диапазоне $110\text{--}130\text{ см}^{-1}$ в спектре КРС высокосовершенного стехиометрического кристалла LiNbO_3 должны отсутствовать линии ввиду того, что акустические фононы с частотами $110\text{--}130\text{ см}^{-1}$ не активны в спектре КРС (так как их волновой вектор не равен нулю) теоретически было показано в работе [23].

Таким образом, отсутствие в спектре КРС линии с частотой 120 см^{-1} ($A_1(\text{TO})$) свидетельствует о близости в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}^{3+}(0.003):\text{Mg}^{2+}(0.65\text{ мас}\%)$ величины $R = [\text{Li}]/[\text{Nb}]$ к единице, что является характерным также для номинально чистого кристалла LiNbO_3 стехиометрического состава. Появление этой малоинтенсивной линии с частотой $110\text{--}130\text{ см}^{-1}$ в спектре КРС нестехиометрических кристаллов LiNbO_3 разного состава свидетельствует о сильном ангармоническом взаимодействии наиболее низкочастотных фундаментальных фононов $A_1(\text{TO})$ типа симметрии (квазизмягкая мода) с акустическим континуумом [6]. При этом если два акустических фонона с противоположно направленными волновыми векторами взаимодействуют между собой так, что образуют квазичастицу (бифонон), волновой вектор которой равен нулю, то такой акустический бифонон будет активен в комбинационном рассеянии света. Причем интенсивность линии в спектре КРС, соответствующей этому акустическому бифонону, будет пропорциональна энергии взаимодействия вследствие резонанса Ферми бифонона с низкочастотными оптическими фундаментальными фононами $A_1(\text{TO})$ -типа симметрии.

В спектре КРС кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}^{3+}(0.003):\text{Mg}^{2+}(0.65\text{ мас}\%)$ нами также не обнаружено лишних линий с частотами 209 , 230 , 298 и 880 см^{-1} , соответствующих псевдоскалярным фундаментальным колебаниям A_2 типа симметрии, уверенно проявляющиеся в спектре сильно легированных магнием

(> 4.0 мол%) кристаллов одинарного легирования $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$, обнаруженных в спектре кристаллах LiNbO_3 [18]. Появление этих в спектре КРС линий возможно вследствие понижения локальной точечной группы симметрии кристалла от C_{3v} до C_3 вследствие искажения легирующими катионами кислородно-октаэдрических кластеров MeO_6 [6, 18, 24]. Для точечной группы симметрии C_3 оптическое представление имеет вид: $9A(z)+9E(x,y)$ [6]. Таким образом, запрещенные в спектре КРС для C_{3v} правилами отбора псевдоскалярные фононы A_2 типа симметрии переходят в разрешенные правилами отбора для C_3 фононы $A(z)$ типа симметрии. Факт отсутствия в спектре КРС линий, соответствующих фононам A_2 типа симметрии, свидетельствует о незначительном влиянии легирующих катионов Gd^{3+} и Mg^{2+} на геометрию кислородно-октаэдрических кластеров MeO_6 в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}^{3+}(0.003):\text{Mg}^{2+}(0.65 \text{ мас}\%)$.

На рисунке 6.6 приведены фрагменты спектров КРС второго порядка кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}^{3+}(0.003):\text{Mg}^{2+}(0.65 \text{ мас}\%)$ в геометриях рассеяния $x(zz,zy)\bar{x}$, $y(zz,zx)\bar{y}$ и $z(xx,yu,xy)\bar{z}$, зарегистрированные в диапазоне $1000\text{--}2000 \text{ см}^{-1}$ при возбуждении лазерными линиями с длинами волн 532 и 785 нм. Как известно, ниобат лития является одноосным кристаллом. Несмотря на это, спектры КРС второго порядка оказались поляризованными, для двух ориентаций перпендикулярно полярной оси кристалла они заметно различаются. При сравнении рис. 6.5 и рис. 6.6 видно, что в диапазоне $1000\text{--}2000 \text{ см}^{-1}$ наблюдается ряд широких полос, частоты которых не соответствуют фундаментальным фононам кристаллической решетки. Интенсивность этих «лишних» малоинтенсивных полос почти на два порядка меньше интенсивности наиболее сильных линий, соответствующих фундаментальным фононам решетки. Из рисунка 6.6 также можно видеть, что при возбуждении лазерной линией видимого диапазона (532 нм) нами было зарегистрировано 3 линии КРС второго порядка, частоты которых не превышают точное значение удвоенной частоты обертона полносимметричной фундаментальной моды $4A_1(z)\text{LO}$ (875 см^{-1} , рис. 6.5). При возбуждении лазерным излучением ближнего ИК-диапазона нами было зарегистрировано существенно больше линий КРС второго порядка (см. рис. 6.6). Обнаружены две линии КРС второго порядка, частоты которых значительно превышают точное значение удвоенной частоты обертона полносимметричной фундаментальной моды $4A_1(z)\text{LO}$ (876 см^{-1} , рис. 6.5).

В спектре КРС номинально чистых монокристаллов LiNbO_3 , согласно данным многочисленных исследований разных авторов, выполненных на протяжении десятков лет, в диапазоне $900\text{--}2500 \text{ см}^{-1}$ вообще не обнаружено каких-либо линий. Однако достаточно интенсивные линии в диапазоне $900\text{--}2500 \text{ см}^{-1}$, соответствующие спектру КРС второго порядка, наблюдались в работах [14, 15, 24–26] в спектрах монокристаллов и керамик одинарного и двойного легирования $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}(2.24 \text{ мас}\%)$, $\text{LiTaO}_3:\text{Cr}^{3+}(0.005 \text{ мас}\%)$, $\text{LiTaO}_3:\text{Cr}(0.2):\text{Nd}(0.45 \text{ мас}\%)$ и $\text{LiNbO}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_3$, отличающихся разупорядоченной катионной подрешеткой, высокой микроструктурированностью и искаженными (по сравнению с кластерами MeO_6 конгруэнтного и стехиометрического кристалла) кластерами MeO_6 . Причины появления в диапазоне

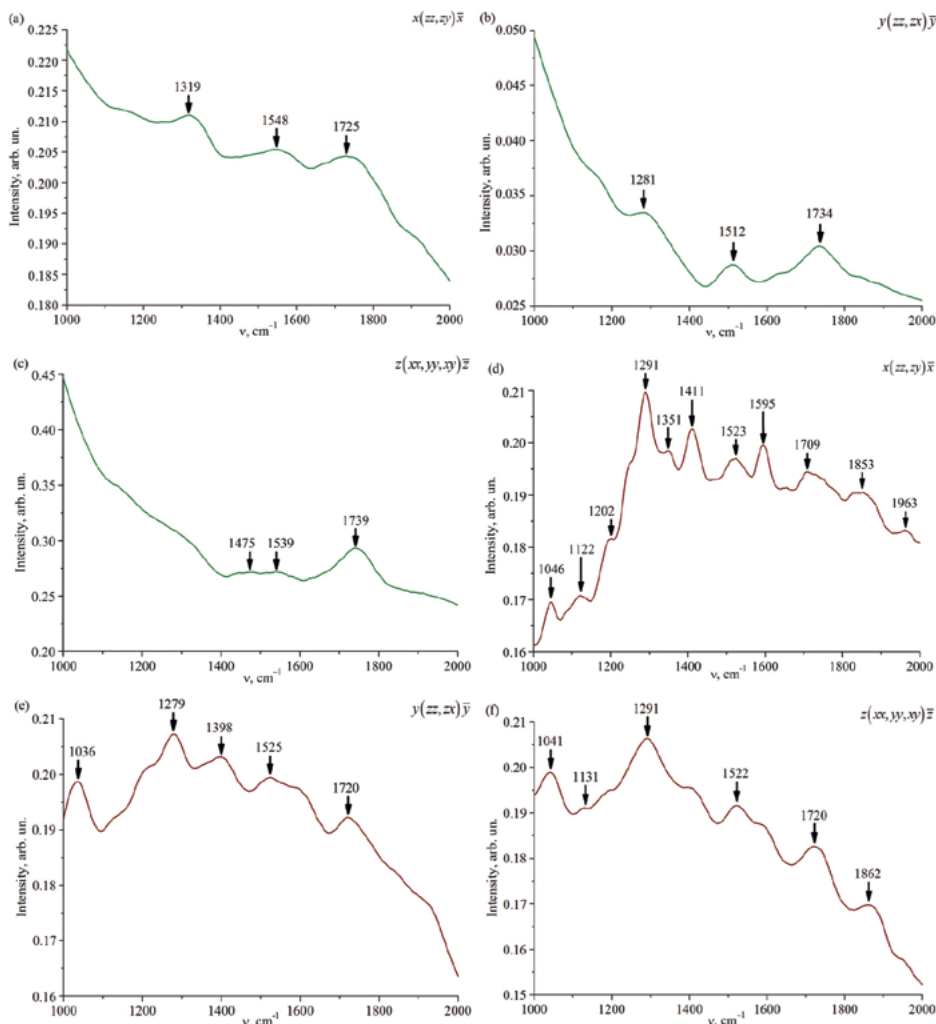


Рис. 6.6. Фрагменты спектров КРС (в увеличенном масштабе) кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}^{3+}(0.003):\text{Mg}^{2+}(0.65 \text{ мас}\%)$, полученные в геометриях рассеяния $x(zz, zy)\bar{x}$, $y(zz, zx)\bar{y}$ и $z(xx, yy, xy)\bar{z}$ при возбуждении лазерной линией с длиной волны 532 нм (левый рисунок) и 785 нм (d)-(f) (правый рисунок) в диапазоне 1000–2000 см^{-1}

900–2500 см^{-1} малоинтенсивных линий в спектре КР монокристаллов и керамик LiNbO_3 и LiTaO_3 разного состава в настоящее время остаются невыясненными. Наиболее вероятным является отнесение этих «лишних» линий к спектру второго порядка, который возникает в разупорядоченных и сильно ангармоничных кристаллах и керамиках, возможно только при использовании геометрии рассеяния «назад». Неясно также, почему интенсивность «лишних» линий выше при возбуждении спектра КРС лазерным излучением в ближней ИК-области (785 нм), чем при возбуждении в видимой области (532 нм). Существующие на данный момент теоретические подходы к расчету спектров не позволяют пока объяснить этот факт.

6.4. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СПЕКТРЫ КРС ПЕРВОГО И ВТОРОГО ПОРЯДКА МОНОКРИСТАЛЛА $\text{LiNbO}_3\text{:Tb}$ В ОБЛАСТИ КОНЦЕНТРАЦИОННОГО ПОРОГА

Как было показано в главе 1, кристаллы $\text{LiNbO}_3\text{:Tb}$ интересны тем, что сочетают в себе активные (лазерные) свойства и нелинейно-оптические свойства матрицы-основы [8, 27, 28]. Интерес к кристаллам ниобата лития, легированым тербием, обусловлен также и тем, что ранее при исследовании люминесцентных свойств кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Tb}$ была предположена возможность создания на их основе лазеров, излучающих в синей области видимого спектра, путем нелинейно-оптического преобразования при накачке излучением в ближней ИК-области [28]. Кристаллы $\text{LiNbO}_3\text{:Tb}$ перспективны также в качестве нелинейно-оптических материалов с регулярной доменной структурой для генерации и преобразования лазерного излучения. Величина коэрцитивного поля E_c в кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:Tb}$ заметно меньше, чем у кристаллов LiNbO_3 конгруэнтного состава, а этот фактор принципиален при формировании нелинейно-активных лазерных сред с регулярной доменной структурой [3].

Концентрационное влияние легирующего катиона на свойства кристаллов LiNbO_3 , как правило, носит скачкообразный (пороговый) характер [5-7]. При пороговых значениях концентрации легирующей примеси скачком происходят наиболее существенные изменения в особенностях упорядочения и взаимодействия структурных единиц катионной подрешетки кристалла, и в состоянии дефектности кристалла в целом. В то же время, при концентрационном пороге, в отличие от фазового перехода, осуществляется достаточно тонкая перестройка дефектной структуры (подрешетки дефектов), такая, что пространственная группа симметрии элементарной ячейки кристалла не изменяется, но в небольших пределах изменяются параметры элементарной ячейки [5-8, 29]. Указанные структурные особенности являются очень важными для разработки на основе кристалла LiNbO_3 функциональных нелинейно-оптических материалов высокой степени структурного совершенства с максимально низкими эффектом фоторефракции и величиной напряженности коэрцитивного поля.

Согласно данным рентгеноструктурного анализа, структура кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:Tb}$ (даже при концентрациях Tb равной и выше концентрационного порога (2.24 мас%) в целом подобна структуре чистого кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ [27]. Рентгенограммы кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Tb}$ разного состава в целом соответствуют рентгенограмме ниобата лития с пространственной группой симметрии $R3c$ [27]. Однако при концентрационном пороге катионная подрешетка кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:Tb}$ существенно разупорядочена по сравнению с катионной подрешеткой кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$. Объем и периоды элементарной ячейки кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$ и $\text{LiNbO}_3\text{:Tb}(2.24 \text{ мас\%})$ различаются: период а кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:Tb}(2.24 \text{ мас\%})$ больше на $\sim 0.01 \text{ \AA}$ периода а в кристалле $\text{LiNbO}_{3\text{срег}}$, а период с меньше на $\sim 0.01 \text{ \AA}$. Необходимо отметить также, что, согласно данным работы [27], в кристалле $\text{LiNbO}_3\text{:Tb}(2.24 \text{ мас\%})$ нет избыточного ниобия,

но имеют место вакансии в позициях ниобия. При этом ниобий в образцах $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}(2.24 \text{ мас}\%)$ присутствует в вакантных октаэдрах идеальной стехиометрической структуры, то есть существуют дефекты V_{Nb} , а катионы Tb^{5+} входят только в позиции лития с образованием дефекта Tb_{Li} . Необходимо также отметить, что при внедрении катионов Tb^{3+} и Nb^{5+} в литиевый октаэдр его форма стремится к правильной [27]. При этом расстояния между катионами металлов вдоль полярной оси значительно изменяются по сравнению с кристаллом $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ так, что длинные расстояния Me-O становятся практически равными коротким, то есть происходит сжатие элементарной ячейки в направлении полярной оси. При этом форма октаэдра стремится к идеальной. Этот факт является очень важным, поскольку при перестройке системы точечных дефектов в кристалле LiNbO_3 происходят изменения внутренних электрических полей (определяющих фотоэлектрические свойства кристалла и ангармонизм колебаний), изменения поляризуемости межатомных связей, принимающих участие в колебании, изменение поляризуемости кластеров MeO_6 (Me-основной или легирующий катион), определяющих нелинейно-оптические свойства кристалла и поляризуемость элементарной ячейки в целом [5, 6]. Изменение поляризуемости элементарной ячейки приводит к изменению интенсивностей линий в фоновом спектре первого и второго порядка [5, 30].

Коноскопические картины и картины ФИРС кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}(2.24 \text{ мас}\%)$, полученные при мощности лазерного излучения ($\lambda = 532 \text{ нм}$) в 1 и 90 мВт, приведены на рис. 6.7 и 6.8. Увеличение мощности лазерного излучения до 90 мВт не приводит к появлению каких-либо дополнительных искажений в коноскопических картинах исследованных кристаллов. Коноскопическая картина кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ соответствует идеальной коноскопической картине одноосного оптически неактивного кристалла высокой степени структурного совершенства. В то же время, в коноскопической картине кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}(2.24 \text{ мас}\%)$ «мальтийский крест» вытянут в вертикальном направлении, соответствующем направлению деформации оптической индикатрисы кристалла. При этом разрывы в центре креста отсутствуют, а круговая форма изохром лишь незначительно искажается и они приобретают форму эллипсов при соотношении малой и большой полуосей 0.98:1. Такие аномалии в коноскопической картине соответствуют весьма незначительному проявлению аномальной оптической двуосности в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}(2.24 \text{ мас}\%)$. Для кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ даже при достаточно высокой мощности возбуждающего лазерного излучения ($\lambda = 532 \text{ нм}$) в 160 мВт не наблюдается раскрытие индикатрисы спекл-структуры ФИРС, а наблюдается только круговое рассеяние на статических структурных дефектах (рис. 6.8), что свидетельствует об отсутствии эффекта фоторефракции. В то же время, для кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}(2.24 \text{ мас}\%)$ при облучении лазерным излучением мощностью 160 мВт наблюдается раскрытие индикатрисы ФИРС, угол раскрытия $\sim 27^\circ$. Со временем угол раскрытия незначительно уменьшается. При этом в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}(2.24 \text{ мас}\%)$ присутствует явно выраженная деструкция лазерного луча, характерная для фоторефрактивных кристаллов ниобата лития.

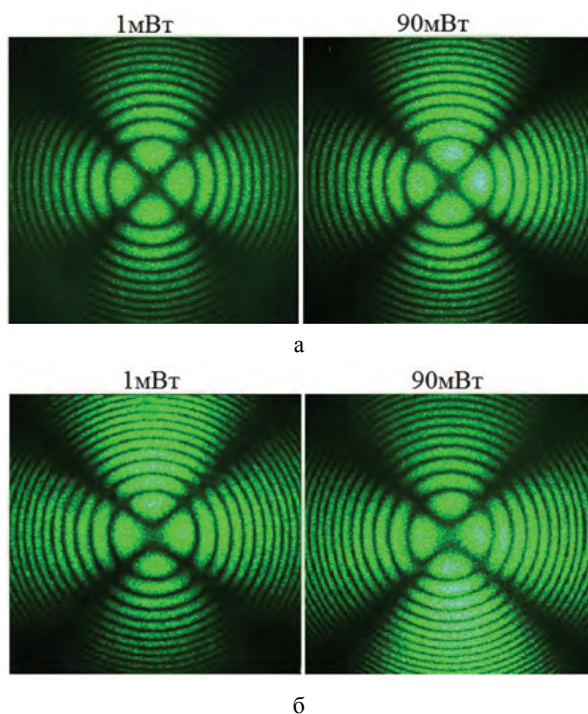


Рис. 6.7. Коноскопические картины кристаллов LiNbO_3 (а) и $\text{LiNbO}_3:\text{Tb} \text{ №}33(2.89 \text{ мас}\%)$ (б), $\lambda = 532 \text{ нм}$. $P = 1$ и 90 мВт .

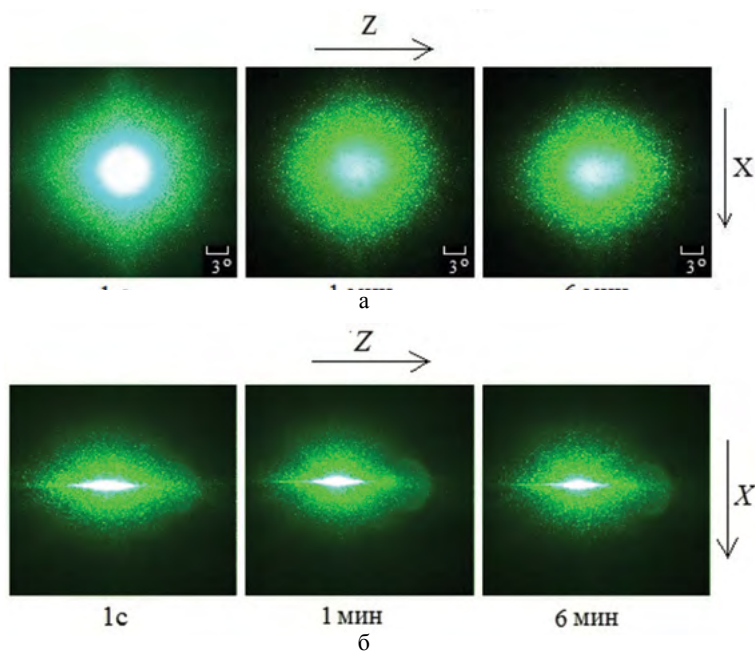


Рис. 6.8. Картины ФИРС кристаллов LiNbO_3 (а) и $\text{LiNbO}_3:\text{Tb} \text{ №}33(2.89 \text{ мас}\%)$ (б). $\lambda = 532 \text{ нм}$. $P = 160 \text{ мВт}$

На рисунках 6.9–6.12 приведены спектры КРС в диапазоне частот 50-2600 см^{-1} монокристалла $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}(2.24 \text{ мас}\%)$. В области 100-1000 см^{-1} проявляются в основном фундаментальные моды, соответствующие процессам КРС первого порядка (табл. 6. 2), а также малоинтенсивные «лишние» линии, не предусмотренные правилами отбора для структуры, описываемой пространственной группой C_{3v}^6 ($R3c$) с двумя формульными единицами в элементарной ячейке. Спектры КРС кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ были зарегистрированы при поляризационных геометриях $Z(\underline{XX}, \underline{YY}, \underline{XY})\underline{Z}$ и $X(\underline{ZZ}, \underline{ZY})\underline{X}$. В спектрах КРС первого порядка обнаружались интенсивные пики КРС, близкие к частотам комбинационных спутников, наблюдавшихся ранее [6, 18, 29-31] в монокристаллах ниобата лития без специально вводимых примесей (табл. 6.2). В соответствии с видом тензора КРС на рис. 6.9 спектре обнаруживается интенсивный пик КРС при 873 см^{-1} , относящийся к продольной $4A_1(Z;LO)$ – моде (табл. 6.2), частота которой отличается от соответствующего значения (631 см^{-1}) поперечной $4A_1(TO)$ -моды [6, 29]. В зарегистрированных спектрах КРС первого порядка (рис. 6.9) монокристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}(2.24 \text{ мас}\%)$ присутствуют и другие $A_1(X,Y;TO)$, $A_1(Z;LO)$, $E(X,YTO)$, $E_1(X,Y;LO)$ -пики, предсказанные в результате теоретико-группового анализа. Существенно отметить и то, что в спектрах КРС кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ не наблюдается линий в области 1000-2600 см^{-1} .

Табл. 6.2. Экспериментально наблюдаемые в спектре КРС кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$, $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}(2.24 \text{ мас}\%)$ и рассчитанные из первых принципов (ab initio) [32] частоты (ν , см^{-1}) $A_1(Z)$ и $E(X,Y)$ фундаментальных поперечных (TO) и продольных (LO) полярных колебаний в центре зоны Бриллюэна ($\mathbf{k} = 0$)

	A ₁ (Z)					E(X,Y)									
						Эксперимент									
LiNbO _{3стех}	1	2	3	4	1	2	3	4	5	6		7	8	9	
ν (TO) 254			274	333	630	152	180	237	262	322	368		431	580	610
ν(LO)	274	333	432	875	196	242	296	342	370	425		455	626	878	
LiNbO _{3конг}															
ν (TO)	256	275	332	633	151		235	266	320	370		430	581		
ν(LO)	275	334	433	876	195	243	295	344	368	426		453		880	
LiNbO ₃ :Tb (2.24 мас%)															
ν (TO)	253	275	344	631	150		237	262	320	368	372	432	581	664	
ν(LO)	265	328	430	870	192		237	297	350	370	428	456	744	877	
						Расчет [33]									
ν (TO), см ⁻¹	239	320	381	607	157	214	269	349	419	423		446	605	690	
ν (LO), см ⁻¹	309	381	548	831	204	217	316	372	422	445		570	678	856	

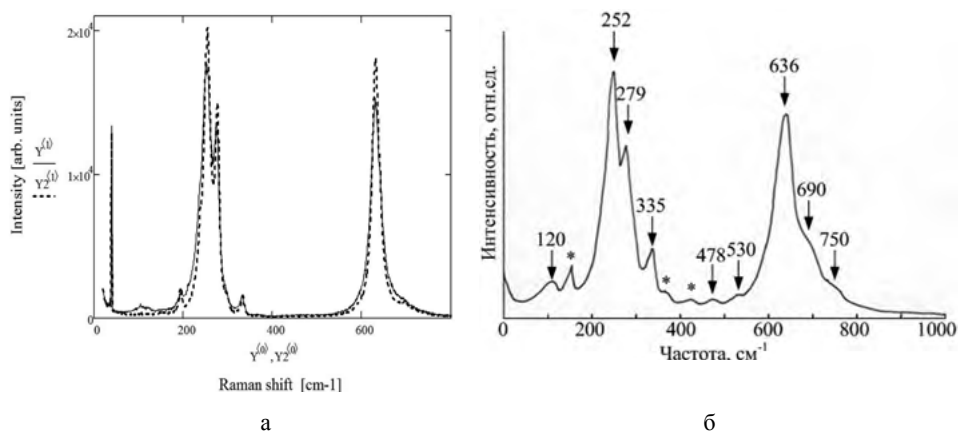


Рис. 6.9. Спектры КРС кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{tex}}$ (пунктирная кривая) $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$ (сплошная кривая) (а) и кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$ с повышенной степенью разупорядочения структурных единиц катионной подрешетки (б) в поляризационной геометрии (ZZ). «Лишние» линии помечены стрелками

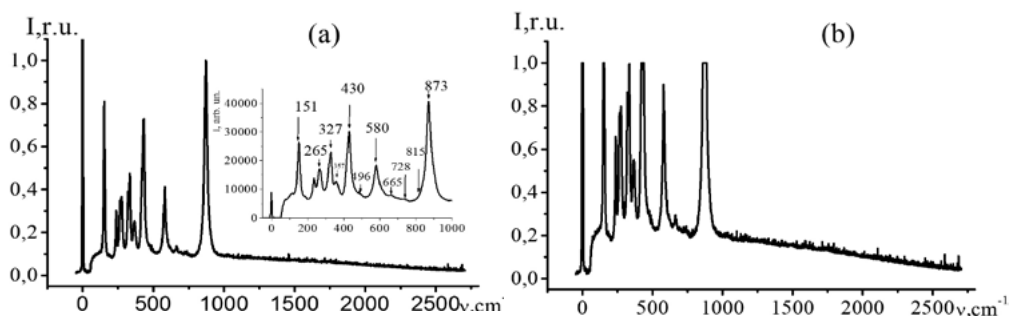


Рис. 6.10. Спектр КРС в области фундаментальных оптических мод LiNbO_3 при поляризационных геометриях: $\underline{Z(XX, YY, XY)Z}$ (а, б). На вставках приведены спектры КРС с увеличенным масштабом по оси абсцисс

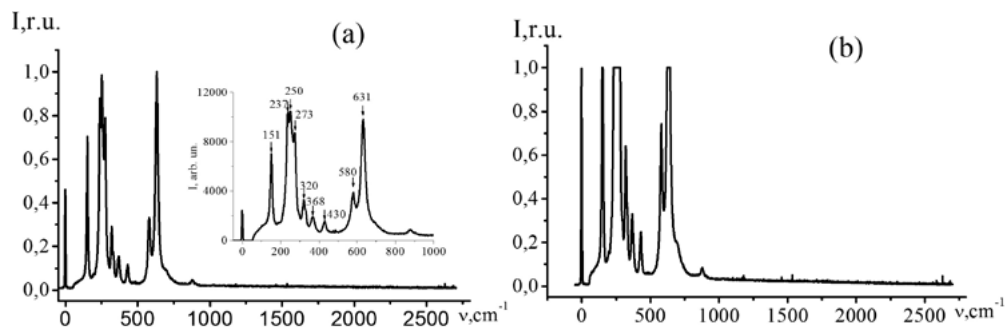


Рис. 6.11. Спектр КРС в области фундаментальных оптических мод LiNbO_3 при поляризационных геометриях $\underline{X(ZZ, ZY)X}$ (а, б). На вставках приведены Рамановские спектры с увеличенным масштабом по оси абсцисс

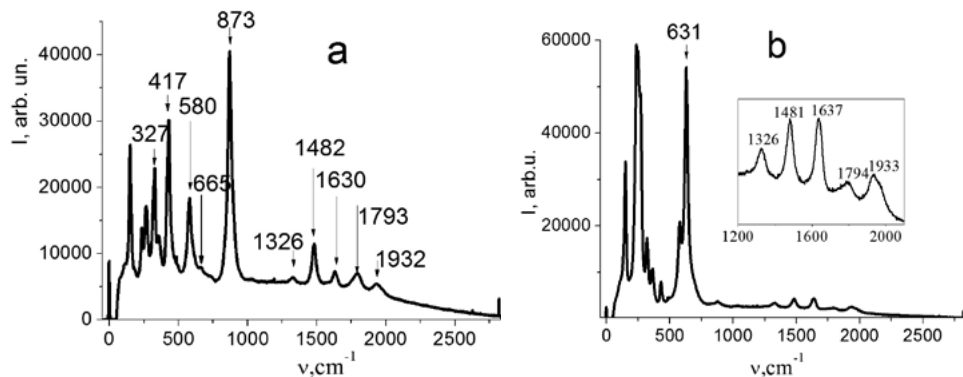


Рис. 6.12. Спектр КРС первого и второго порядков в легированного тербием LiNbO_3 при двух поляризационных геометриях: $Z(\text{XX}, \text{YY}, \text{XY})\underline{Z}$ (а) и $X(\text{ZZ}; \text{ZY})\underline{X}$ (б). На вставках приведены спектры КРС с увеличенным масштабом по оси абсцисс

Как показано в работах [6, 18, 24–27, 29], проявление большинства «лишних» линий в спектре КРС нестехиометрических кристаллов LiNbO_3 разного состава области $100\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ обусловлено особенностями упорядочения в них основных и примесных катионов вдоль полярной оси, существенно отличающимися от их упорядочения в высокосовершенных кристаллах стехиометрического состава. К числу таких особенностей относится наличие в катионной подрешетке нестехиометрических кристаллов LiNbO_3 дефектов Nb_{Li} и комплексных дефектов в виде кластеров (микроструктур) и микродоменов определенного типа, структура которых отличается от структуры кристаллической матрицы [6, 24, 27, 33–36]. Точечные дефекты и кластеры обуславливают статическое разупорядочение структуры кристалла. Прецизионными рентгеновскими исследованиями тонких особенностей структуры легированных кристаллов LiNbO_3 установлено, что в кристалле вдоль полярной оси может формироваться сверхструктурная подрешетка упорядоченных дефектов [8, 33–36]. В частности, образование такой сверхструктуры в кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ приводит к удвоению периода а элементарной ячейки, то есть к гексагональной решетке, объем элементарной ячейки которой в 4 раза больше объема элементарной ячейки номинально чистого конгруэнтного кристалла [34]. Таким образом, данные спектроскопии КРС и полнопрофильного рентгеноструктурного анализа свидетельствуют о том, что нестехиометрические кристаллы композиционно более неоднородны, чем кристалл стехиометрического состава. В нестехиометрических кристаллах LiNbO_3 формируется упорядоченная подрешетка статических точечных дефектов и кластеров, дающая свой вклад в спектр КРС и в рентгеновскую дифракцию в виде «лишних» (сверхструктурных) линий, частоты которых отличаются от частот, соответствующих фундаментальным колебаниям решетки. Как показывает компьютерное моделирование [35, 36], кластеры и комплексные дефекты в структуре легированных кристаллов ниобата лития могут формироваться вблизи точечных собственных и примесных

дефектов (типа Nb_{Li} , Tb_{Li} , V_{Li} и др.). Кластеры способны образовывать упорядоченные подрешетки с шагом в несколько периодов трансляции, то есть $\sim 1\text{--}2$ nm. При этом важную роль в образовании кластеров и комплексных дефектов играет наличие в кристалле $LiNbO_3$ водородных связей [37].

Важной особенностью гетеродесмического кристалла $LiNbO_3$ является наличие в нем различных видов взаимодействий между его структурными единицами, существенно различающихся по энергии: ковалентное, кулоновское, водородная связь [5, 6, 37, 38], обуславливающих динамическое разупорядочение структуры кристалла. Эта особенность кристалла обуславливает наличие в нем сильных фонон-фононных и электрон-фононных взаимодействий и образование многофононных состояний, теоретически описанных в работах [5, 30, 39–45]. Фонон-фононное взаимодействие (являющееся динамическим эффектом, определяемым величиной ангармонизма колебаний), приводит к проявлению в колебательном спектре кристалла колебательных возбуждений с частотами, равными сумме или разности частот фононов в кристалле, так называемых двухфононных состояний [30, 39, 42, 43]. Они образуют спектр второго порядка. Возможно также образование в области двухфононных состояний связанного одночастичного состояния фононов (бифона), которое при достаточной величине ангармонизма может отщепиться от двухфононной зоны. Ангармоническое взаимодействие однофононного состояния с двухфононными может привести к Ферми-резонансу. Для образования Ферми-резонанса существенно выполнение двух условий; близость энергии однофононного (E_1) и двухфононного (E_2) состояний и одинаковые свойства симметрии волновых функций этих состояний, то есть однофононное и двухфононное состояния должны относиться к одному типу симметрии [30, 42, 43]. Сильные фонон-фононные взаимодействия в кристалле, наряду с уширением и уменьшением интенсивностей линий, соответствующих фундаментальным колебаниям решетки, могут привести к появлению новых линий в колебательном спектре вследствие резонансных явлений, образования многофононных состояний и смешивания однофононных состояний с двухфононными вследствие резонанса Ферми [30, 42]. Особенно значительно такие эффекты должны проявляться при концентрациях легирующих добавок вблизи концентрационных порогов, когда скачком происходит изменение характера взаимодействий вследствие изменения особенностей локализации основных и легирующих катионов в кристаллической решетке [6].

В процессах КРС, прежде всего, должны проявляться двухчастичные состояния с суммарным волновым вектором, равным нулю [6, 30, 44–46]. Типичным примером проявления двухчастичных состояний в спектре КРС первого порядка является присутствие в спектре нестехиометрических кристаллов линии с частотой 120 см^{-1} , обусловленной ангармоническим взаимодействием акустических фононов $A_1(TO)$ типа симметрии с суммарным волновым вектором равным нулю, с наиболее низкочастотными фундаментальными колебаниями A_1 типа симметрии с частотами 254 см^{-1} и 274 см^{-1} , (рис. 6.9). В работах [6, 18, 29, 30, 43–46] была получена информация о закономерностях в спектрах

КРС кристаллов ниобата лития (табл. 2) при геометриях рассеяния, обеспечивающих возбуждение продольных (кулоновских) и поперечных оптических колебаний, классифицируемых типами симметрии $A_1(Z)$ и $E(X,Y)$. В работе [46] была также установлена возможность возбуждения когерентных продольных (кулоновских) и поперечных оптических мод в монокристалле ниобата лития при вынужденном комбинационном рассеянии (ВКР). Рисунки 6.10–6.12 иллюстрируют вид соответствующих спектров КРС для монокристалла, легированного ионами тербия с концентрацией 2.24 мас%. Как видно из этих рисунков, в области частот, превышающих 1000 см^{-1} , в спектре легированных тербием монокристаллов ниобата лития в оберточной области присутствовали достаточно интенсивные полосы, не наблюдавшиеся в спектре исходных (нелегированных) монокристаллов ниобата лития. В спектре КРС исходного конгруэнтного ниобата лития в области спектра $1000\text{--}2600\text{ см}^{-1}$ присутствовал лишь слабый непрерывный фон при всех режимах регистрации. В спектре КРС легированном тербием монокристалла ниобата лития обсуждаемые высокочастотные полосы соответствуют рамановским процессам второго порядка. В отличие от спектров КРС второго порядка, наблюдавшихся ранее в щелочно-галоидных и алмазоподобных структурах и соответствующих двухфононным переходам с границы зоны Бриллюэна [43], в спектре второго порядка легированного кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}(2.24\text{ мас}\%)$ обнаруживаются оберточные состояния фундаментальных A_1 и E полярных мод (рис. 6.10 – 6.12), соответствующих центру зоны Бриллюэна ($\mathbf{k} = 0$).

Как видно из рис.6.10–6.12, в спектре КРС второго порядка кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}(2.24\text{ мас}\%)$ присутствуют полосы, с максимумами на частотах 1793 и 1932 см^{-1} , превышающих частоту обертона $4A_1(\text{LO})$ моды ($873 \times 2 = 1746\text{ см}^{-1}$) и частоту $9E(\text{LO})$ -моды ($879 \times 2 = 1758\text{ см}^{-1}$). Возникновение интенсивных полос, соответствующих спектру второго порядка, при введении примеси тербия в кристаллическую решетку ниобата лития с достаточно большой концентрацией можно объяснить формированием микрорезаноторов, локализованных вблизи примесных центров. В результате возрастает вероятность рассеяния света с одновременным участием двух полярных возбуждений (поперечных или продольных) с противоположно направленными квазимпульсами. Превышение частотами полос комбинационного рассеяния второго порядка максимального значения частот фундаментальных полярных мод может также свидетельствовать о формировании связанного состояния двух полярных возбуждений (поперечных или продольных) -биполяритонов. Согласно выполненному теоретико-групповому анализу [43, 46], биполяритон классифицируется A_1 или E -типами колебаний. Для A_1 -типа симметрии вектор поляризации биполяритона является скаляром и характеризуется антипараллельными направлениями соответствующих векторов электрического поля. На выходе из кристалла биполяритон может распасться на два фотона или превратиться в связанное состояние двух фотонов – парафотон. Как видно из сравнения рис. 6.10–6.12, при изменении геометрии рассеяния в спектре легированного тербием ниобата лития в области оберточных переходов наблюдается перераспределение интен-

сивности полос пиков 1482 и 1637 см^{-1} при переходе от геометрии $Z(XX,YY,XY)\underline{Z}$ к $X(ZZ,ZY)\underline{X}$. Это свидетельствует о том, что условия образования биполитонов зависят от характеристик взаимодействующих квазичастиц.

Таким образом, методами спектроскопии КРС, лазерной коноскопии, фотоиндуцированного рассеяния света и оптической спектроскопии установлено, что кристалл $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}(0.003):\text{Mg}(0.65\text{ мас}\%)$ характеризуется отсутствием эффекта фоторефракции и высокой оптической однородностью. Кристалл $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}(2.24\text{ мас}\%, \text{пороговая концентрация})$ отличается наличием эффекта фоторефракции и заметной оптической неоднородностью. По спектрам КРС первого и второго порядков при возбуждении лазерными линиями в видимой (532 нм) и в ближней ИК-области (785 нм) впервые показано, что в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}(0.003):\text{Mg}(0.65\text{ мас}\%)$ кислородно-октаэдрические кластеры MeO_6 ($\text{Me} - \text{Li, Nb, Gd, Mg}$) искажены незначительно по сравнению с номинально чистым конгруэнтным кристаллом, но величина $R = [\text{Li}]/[\text{Nb}]$ увеличена по сравнению с таковой для конгруэнтного кристалла, что свидетельствует о повышении стехиометрии кристалла LiNbO_3 при его двойном легировании магнием и гадолинием. При возбуждении спектра лазерной линией 785 нм в спектре КРС кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}(0.003):\text{Mg}(0.65\text{ мас}\%)$ в диапазоне частот $1000\text{--}2000\text{ см}^{-1}$ (помимо линий, соответствующих фундаментальным колебаниям решетки $A_1(\text{TO},\text{LO})$ и $E(\text{TO},\text{LO})$ типа симметрии, расположенным в диапазоне $150\text{--}900\text{ см}^{-1}$), впервые обнаружены ряд малоинтенсивных линий в диапазоне $900\text{--}2500\text{ см}^{-1}$ с частотами $1046, 1122, 1202, 1291, 1291, 1351, 1411, 1523, 1595, 1709, 1853$ и 1963 см^{-1} , соответствующих спектру второго порядка (обертонным процессам). Эти линии поляризованы и проявляются не во всех поляризационных геометриях рассеяния. Линии в диапазоне частот $1000\text{--}2000\text{ см}^{-1}$ проявляются в спектре КРС при возбуждении лазерной линией с частотой 532 нм , однако их количество и интенсивность существенно меньше. При этом в спектре КРС кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}(0.003):\text{Mg}(0.65\text{ мас}\%)$ в области ниже 900 см^{-1} не обнаружены линии, соответствующие спектру второго порядка, а также линии с частотами $209, 230, 298$ и 880 см^{-1} , соответствующие псевдоскалярным фундаментальным колебаниям A_2 типа симметрии, уверенно проявляющиеся в спектре сильно разупорядоченных кристаллов одинарного легирования $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$. В спектре КРС кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}(2.24\text{ мас}\%)$ области частот фундаментальных полярных колебаний ($100\text{--}1000\text{ см}^{-1}$), так и в области их обертонов ($1500\text{--}2600\text{ см}^{-1}$) в различных геометриях рассеяния также проявляются малоинтенсивные «лишние» линии, соответствующие спектру второго порядка. При этом в обертонной области ($1500\text{--}2600\text{ см}^{-1}$) в спектре КРС номинально чистого конгруэнтного кристалла ниобата лития (эталонный образец) линии отсутствуют, и присутствует лишь слабый непрерывный фон при всех режимах регистрации. Существенно отметить, что частоты нескольких наблюдаемых полос в спектре КРС второго порядка оказались близкими к рассчитанным частотам обертонных переходов полярных продольных $A_1(\text{LO};Z)$ и поперечных $E(\text{TO};X,Y)$ -мод. При этом частоты двух полос КРС рассеяния второго порядка превысили значения частот соответствующих обертонных состояний

полярных мод $4A_1(\text{LO})$ и $9E(\text{LO})$. Этот факт подтверждает правильность отнесения линий в области $1500\text{--}2600\text{ см}^{-1}$ к спектру второго порядка и может свидетельствовать о проявлении в спектре КРС второго порядка связанных состояний квазичастиц, возникающих вследствие сильного ангармонизма фундаментальных колебаний в разупорядоченных кристаллах.

Наличие в исследованных кристаллах спектра КРС второго порядка в области $900\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ свидетельствует о новом и необычном виде разупорядочении структурных единиц кристаллической решетки, возникающем при сильном ангармоническом фонон-фононном взаимодействии колебаний, в результате которого в кристаллической решетке возникает такой вид дефектов, как связанные состояния квазичастиц (колебаний), дающие свой колебательный спектр (обертонные процессы). Этот вид дефектов в литературе практически не исследован, имеются только единичные теоретические работы общего характера. Полученные нами данные свидетельствуют о том, что спектроскопия КРС в области обертоновых состояний может явиться новым мощным методом экспресс-контроля оптического качества монокристаллов высокой степени совершенства.

Глава 7

ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ И АССОЦИИРОВАННЫЕ ДЕФЕКТЫ В ПСЕВДОИЛЬМЕНИТОВЫХ И ПЕРОВСКИТОВЫХ КИСЛОРОДНО- ПОЛИЭДРИЧЕСКИХ СТРУКТУРАХ

7.1. ОСОБЕННОСТИ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ИЗМЕРЕНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ НОМИНАЛЬНО ЧИСТЫХ КРИСТАЛЛОВ SrTiO_3 И КРИСТАЛЛОВ ДВОЙНОГО ЛЕГИРОВАНИЯ $\text{LiNbO}_3\text{:Zn:Mg}$

Монокристаллы и керамика со структурой кислородно-полиэдрического типа на протяжении являются основой для создания многих функциональных материалов электронной техники различного назначения. В частности, несмотря на многолетнюю историю изучения, титанат стронция SrTiO_3 до сегодняшнего дня вызывает неизменный интерес научного сообщества, являясь предметом интенсивных фундаментальных и прикладных исследований. При этом SrTiO_3 исследуется как в виде монокристаллов, так и в виде керамики, твердых растворов с другими соединениями, а также в виде тонких пленок [1–12].

Титанат стронция имеет структуру перовскита кубической модификации (группа $m3m$) с параметром перовскитовой подъячейки $a = b = c = 3,904 \text{ \AA}$. То есть, кристаллы SrTiO_3 являются структурным аналогом соединений типа ABO_3 семейства перовскита. Высокие значения диэлектрической проницаемости и ее сильная зависимость от температуры и электрического поля [13] кристаллов часто приводят к необычным механизмам электронного переноса заряда [14, 15]. Подобно кристаллам LiNbO_3 со структурой псевдоильменита, кристаллы SrTiO_3 обладают выраженной диэлектрической нелинейностью, в том числе в СВЧ-диапазоне [16]. В связи с этим кристаллы SrTiO_3 позиционируются, кроме всего прочего, в качестве материала для управляемых диэлектрических резонаторов, что обуславливает необходимость изучения дефектной структуры этого кристалла.

Во всей температурной области существования, включая окрестность абсолютного нуля, (0K) SrTiO_3 остается параэлектриком – аналогом параэлектрических фаз кристаллов типа ABO_3 семейства перовскита. При этом температурная зависимость диэлектрической проницаемости $\epsilon'(T)$ кристаллов SrTiO_3 удовлетворяет закону Кюри-Вейсса [17]. В то же время, при атмосферном давлении сег-

нетоэлектрический фазовый переход (T_C) в кристаллах SrTiO_3 отсутствует. Значение T_C определяется как результат экстраполяции зависимости $1/\varepsilon'(T) \rightarrow 0$, т.е. из закона Кюри-Вейсса, если он выполняется. В кристаллах SrTiO_3 указанная экстраполяция дает значение $T_C < 0\text{K}$. Именно потому, что экстраполированное значение $T_C < 0\text{K}$ SrTiO_3 называют виртуальным сегнетоэлектриком или квантовым параэлектриком. При температурах, близких к 0K , в SrTiO_3 зависимость $\varepsilon'(T)$ отклоняется от закона Кюри-Вейсса. При этом наблюдаются так называемые отклонения Баррета, обусловленные квантовыми особенностями движения ионов титана. Описание квантового эффекта Баррета в макроскопических свойствах приведено в работе [18]. Кроме того, в SrTiO_3 при низких температурах ($\sim 107\text{K}$, $\sim 30\text{K}$) наблюдаются структурные несегнетоэлектрические фазовые переходы, при которых спонтанная поляризация не возникает. Они сопровождаются незначительными диэлектрическими аномалиями, слабо выраженными на фоне Кюри – Вейссовского вклада в $\varepsilon'(T)$ [17]. Но эти диэлектрические аномалии, как и низкотемпературный эффект Баррета, не являются предметом обсуждения, как и вся область низких температур. В связи с этим интересна для исследований область температур $T > 600\text{K}$, где наблюдается высокая ионная проводимость и ее необычная низкочастотная дисперсия.

С учетом особенностей физических свойств большая часть исследований кристаллов SrTiO_3 выполнена в криогенной области температур. В то же время, изучение дефектной структуры кристалла SrTiO_3 предполагает проведение экспериментов при высоких температурах. Так, например, исследования процессов переноса – диффузии или ионной проводимости, являются одним из наиболее информативных методов решения подобных задач. Однако в данном случае прямые эксперименты выполнимы лишь при достаточно высоких температурах ($\sim 400\text{--}1000\text{K}$). Исследованиям кристаллов SrTiO_3 при высоких температурах посвящена малая часть опубликованных работ. Так, в работе [18] была исследована диффузия катионов (Ba, Zr) в монокристаллах и эпитаксиальных тонких пленках SrTiO_3 . Установлено, что температурная зависимость коэффициентов диффузии D_{Ba} и D_{Zr} является термоактивационной и в монокристаллах SrTiO_3 в области температур $1320\text{--}1520\text{K}$ характеризуется весьма высокими значениями энthalпии активации (3.0 ± 0.4) эВ и (2.8 ± 0.4) эВ, соответственно. Эти результаты обсуждаются в работе [10] в предположении существования ассоциированных катионных вакансий. При этом полученные данные не имеют прямого отношения к транспорту ионов O^{2-} , то есть к собственной ионной проводимости кристаллов SrTiO_3 .

Еще в одной из ранних работ, посвященных высокотемпературным исследованиям кристаллов SrTiO_3 , в интервале температур $\sim 650\text{--}800\text{K}$ наблюдалось увеличение энthalпии активации ионной проводимости по кислороду (H_a) до значений ~ 2 эВ [87]. В работе [19] было высказано предположение о возможности ассоциации вакансий при высокой величине ионной проводимости. Высказанное предположение не сопровождалось экспериментальными подтверждениями. Интерпретация обнаруженных эффектов носила самый общий характер и была основана на общих принципах статистики дефектов [19].

Впервые аномальное увеличение энthalпии активации ионной проводимости H_a наблюдается также в легированных кристаллах LiNbO_3 (структура псевдоильменита – R3c) при высокой ионной проводимости по литию (Li^+) и, соответственно, высокой концентрации литиевых вакансий (Li_v) [20, 21]. При этом проводимость кристаллов LiNbO_3 двойного легирования, обладающих рядом преимуществ перед номинально чистыми кристаллами и кристаллами одинарного легирования [22, 23], ранее не исследовалась. В данной главе приведены результаты исследований для кристаллов двойного легирования «нефоторефрактивными» катионами Zn и Mg , обнаруживающих высокую стойкость к повреждению лазерным излучением, что может быть обусловлено особенностями состояния дефектности и проводимости в этих кристаллах.

Исследования диэлектрических свойств и проводимости кристаллов выполнены в квазистатическом температурном режиме в диапазоне частот 20 Гц – 1 МГц с помощью измерителя импеданса Hioki 3570. Держатель образцов выполнен в виде симметричной коаксиальной линии с плоским и игольчатым Pt-контактами к образцу, установленных на изоляторах из лейкосапфира. Система управления температурой в диапазоне до 900 К обеспечивает режим программируемой линейной развертки, а также режим термостатирования держателя (нестабильность температуры менее ± 0.1 К). Измерения температуры образцов выполнены с помощью двух дифференциальных термопар (хромель/алюмель и Pt / Pt + 20% Rh) со стабилизацией опорных спаев тающим льдом. Э.д.с. термопар измерялась универсальным вольтметром В7-78/1 с погрешностью ± 0.5 мкВ.

Эквивалентная схема измерительной цепи, содержащей образец с импедансом $Z_x(\omega, T)$, представляет собой коаксиальную четырехпроводную линию. В диапазоне частот до ~ 2 МГц ее можно представить сосредоточенными параметрами: последовательной индуктивностью $L_0 \approx 0.32$ мкГн, последовательным активным сопротивлением измерительных (Pt) проводников $R_0 \approx 0.4$ Ом и параллельной емкостью $C_0 \approx 0.24$ пФ, как показано на рис. 7.1. Поскольку в конструкции установки, в том числе в «горячей зоне», использованы изоляторы из компенсированного сапфира с малой площадью контакта, параллельная проводимость утечек пренебрежимо мала по сравнению с проводимостью образцов и не учитывалась. Однако при дальнейших расчетах диэлектрической проницаемости и проводимости кристаллических образцов учитывались предварительно измеренные в режиме холостого хода и короткого замыкания линии значения монтажных параметров L_0 , R_0 и C_0 , слабо зависящих от частоты и температуры.

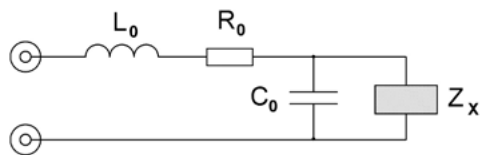


Рис. 7.1. Эквивалентная схема измерительной цепи, содержащей образец с импедансом $Z_x(\omega, T)$: $L_0 \approx 0.32$ мкГн, $R_0 \approx 0.4$ Ом, $C_0 \approx 0.24$ пФ

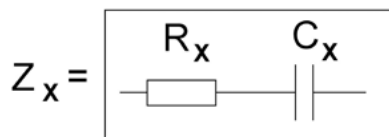


Рис. 7.2. Эквивалентная схема образца Z_x при использовании диаграммы (годографа) импедансов

При этом эквивалентная схема образца, обозначенного как Z_X , при использовании диаграммы (годографа) импедансов предполагает последовательную эквивалентную схему, (рис. 7.2).

При $T = \text{const}$ в этой схеме справедливо равенство:

$$Z_X(\omega) = R_X(\omega) - i [\omega C_X(\omega)]^{-1} = |Z_X(\omega)| e^{-i\varphi_X(\omega)}(1),$$

где $|Z_X(\omega)|$ и $\varphi_X(\omega)$ – зависящие от частоты значения модуля и фазового угла комплексного импеданса соответственно, с поправками на вклады параметров линии L_0 , R_0 и C_0 .

Исследованные кристаллы двойного легирования $\text{LiNbO}_3\text{:Zn:Mg}$ выращены методом Чохральского в воздушной атмосфере из Pt-тиглей в направлении [001]. Концентрацию Mg и Zn в кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:Zn,Mg}$ определялась методами атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой на спектрометре Optima 8300 ИСП-АЭС и атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе «Квант-ФА».

Кристаллы SrTiO_3 выращены методом раствор-расплавной кристаллизации. Исходные реактивы (TiO_2 и SrCO_3) имели квалификацию ОсЧ и содержание посторонних примесей не выше $3 \cdot 10^{-4}$ мас%. Исследованные образцы кристалла SrTiO_3 представляли собой вырезанные из одного монокристалла плоскопараллельные пластинки размерами $7 \times 7 \times 1$ мм³ в ориентации [001]. При подготовке к экспериментам образцы шлифованы до толщины 0.8 мм и на поверхности [001] нанесены электроды магнетронным распылением Pt-мишени на постоянном токе в среде Ag (99.99%) с предварительной ионной очисткой. Полученные таким образом образцы устанавливались в контактную систему герметичного держателя, присоединенного к газовакуумной системе. Газовакуумная система обеспечивает вакуумную откачку держателя до $\sim 10^{-3}$ Па и контролируемый напуск Ag (или сухого воздуха) в его объем. Напуск газа в объем держателя образцов, предварительно откачанный на высокий вакуум и отсеченный от вакуумной магистрали, осуществлялся с помощью игольчатого клапана. Для измерения давления газа использован образцовый манометр Бурдона.

7.2. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ КРИСТАЛЛОВ ОДИНАРНОГО ЛЕГИРОВАНИЯ $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ И КРИСТАЛЛОВ ДВОЙНОГО ЛЕГИРОВАНИЯ $\text{LiNbO}_3\text{:Zn:Mg}$

В исходно полидоменных кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ и $\text{LiNbO}_3\text{:Zn:Mg}$ при температуре T^* в интервале 760–840 К были обнаружены необычные скачкообразные аномалии диэлектрических свойств и ионной проводимости, сопровождающиеся самопроизвольным увеличением степени сегнетоэлектрической униполярности (от естественной униполярности до значений, характерных для принудительно моноклононизированных кристаллов LiNbO_3) [20,21, 24–27]. В исходно моноклононизированных кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ и $\text{LiNbO}_3\text{:Zn:Mg}$ эф-

фект был качественно воспроизводим и сопровождался разрушением остаточной «упрямой» доменной структуры с одновременным увеличением степени униполярности и, соответственно, величины пьезомодулей кристалла [28]. При этом в кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:Zn:Mg}$ с двойным легированием выше температуры T^* после скачкообразного повышения проводимости нами наблюдались необычно высокие для ионной проводимости по Li^+ значения энthalпии активации $H_a \sim 1.7\text{--}2.18$ эВ [20,21] (обычно это $\sim 1.1\text{--}1.3$ эВ), (рис. 7.3–7.4).

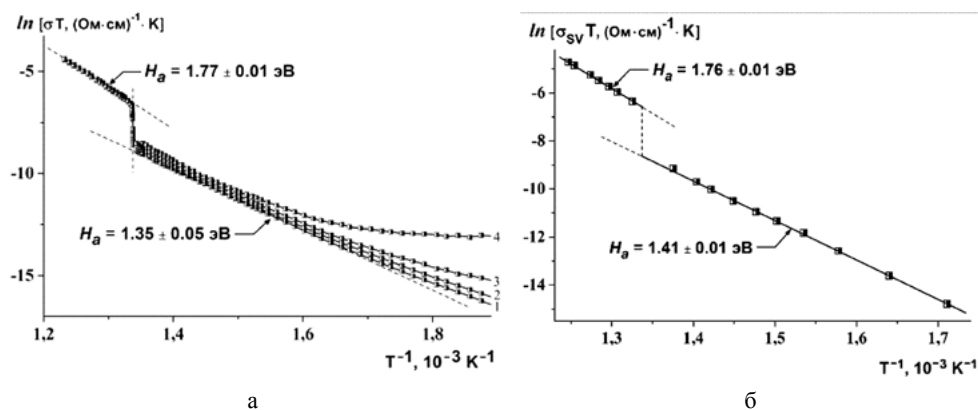


Рис. 7.3. Характерный для кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Zn,Mg}$: вид зависимостей $\sigma(T)$ (а), 1 – 100 Гц, 2 – 1000 Гц, 3 – 10 кГц, 4 – 100 кГц; вид зависимости $\sigma_{SV}(T)$ (б). Концентрация легирующей примеси в образце: $[\text{MgO}] \approx 1.02$ мол%, $[\text{ZnO}] \approx 3.77$ мол%. Z-срез

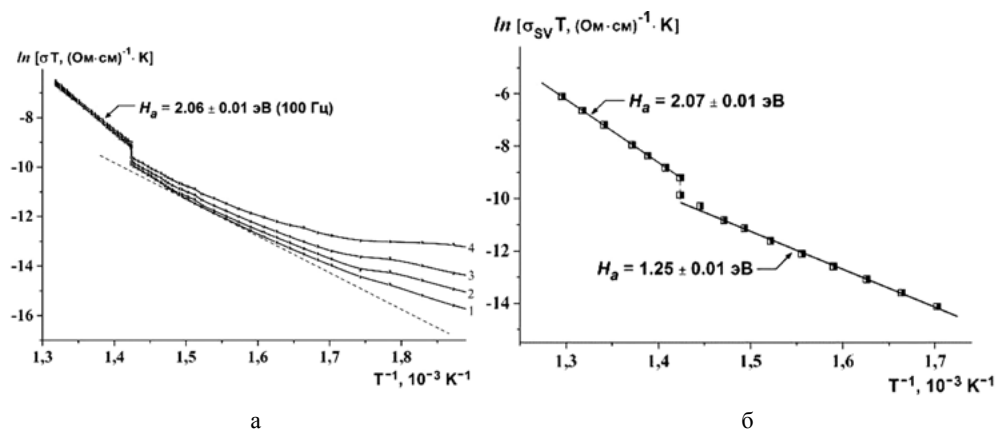


Рис. 7.4. Характерный для кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Zn,Mg}$: вид зависимостей $\sigma(T)$ (а), 1 – 100 Гц, 2 – 1000 Гц, 3 – 10 кГц, 4 – 100 кГц; вид зависимости $\sigma_{SV}(T)$ (б). Концентрация легирующей примеси в образце: $[\text{MgO}] \approx 0.99$ мол%, $[\text{ZnO}] \approx 3.44$ мол%. Z-срез

Такое температурное поведение энthalпии активации ионной проводимости по Li^+ в [20,21] объяснялось возможностью ассоциации дефектов.

Было решено провести проверку возможности проявления этого эффекта при других типах носителей ионной проводимости. При этом проверка предположе-

ния об ассоциации кислородных вакансий при высокой ионной проводимости, например, по O^{2-} явно нуждается в получении дополнительных экспериментальных данных. Для исследований был выбран кристалл $SrTiO_3$ с кислородной ионной проводимостью. Причем интерпретация экспериментальных результатов по кристаллам $SrTiO_3$ смогла подтвердить справедливость высказанного в работах [20,21] объяснения необычно высоких значений H_a выше температуры T^* для кристаллов $LiNbO_3:Zn:Mg$ ассоциацией литиевых вакансий.

Было выполнено детальное исследование диэлектрических свойств и проводимости кристалла $SrTiO_3$ в диапазоне температуры 350–900 К, в том числе, в бескислородной газовой среде (Ar). Проведенные исследования позволили подтвердить обоснованность предположения о возникновении ассоциированных дефектов, по крайней мере, для случая кислородно-октаэдрических структур типа $LiNbO_3$ и $SrTiO_3$.

На рисунке 7.5 приведены температурные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости $\varepsilon'(T)$ и удельной проводимости $\sigma(T)$ в координатах Аррениуса, полученные на фиксированных частотах в кристалле STO.

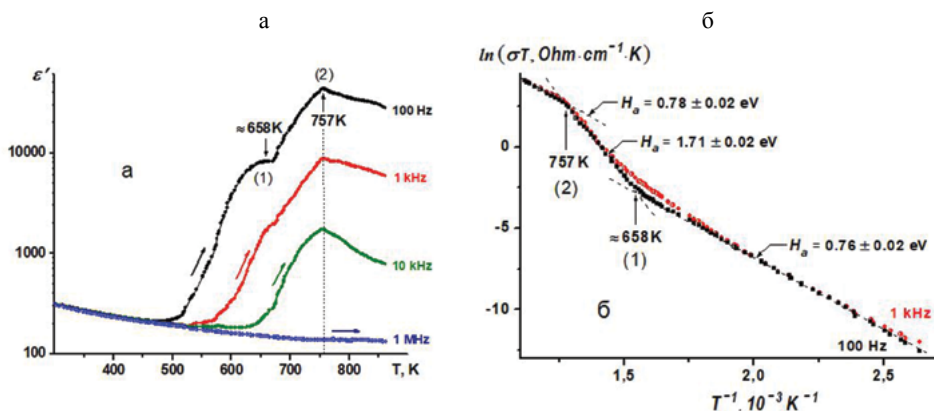


Рис. 7.5. Зависимости (а) – $\varepsilon'(T)$, (б) – $\sigma(T)$ кристалла STO на фиксированных частотах, режим квазистатического нагрева, среда – сухой воздух

Известно [17,29], что в исследованном диапазоне температур при нормальном давлении кристалл $SrTiO_3$ не испытывает фазовые переходы. Вместе с тем, низкочастотные (частота $f \leq 10$ кГц) зависимости $\varepsilon'(T)$ и $\sigma(T)$ демонстрируют отчетливые и необычные аномалии: (1) при $T_{(1)} \approx 658$ К и (2) при $T_{(2)} \approx 757$ К. Как видно из рис.7.5 а, при увеличении частоты обе аномалии становятся менее выраженными и полностью исчезают при $f = 10^6$ Гц, что указывает на релаксационные эффекты, однако высокотемпературная аномалия (2), в отличие от «низкотемпературной» (1), не обнаруживает характерного в этом случае смещения по температуре.

Из рисунка 7.5 б следует, что зависимости $\sigma(T)$, полученные при $f = 100$ Гц и $f = 10^3$ Гц (частоты, при которых проявляются диэлектрические аномалии) удовлетворяют закону Аррениуса, причем в областях $T < T_{(1)}$ и $T > T_{(2)}$ дают значение энthalпии активации $H_a \sim 0.76 - 0.78$ эВ, характерное для ионной

проводимости STO по кислороду [9,30]. Видно также, что температуры диэлектрических аномалий (1) и (2) соответствуют изломам на низкочастотных зависимостях $\sigma(T)$, (рис. 5).

Однако полученное в температурном интервале $T_{(1)} \leq T \leq T_{(2)}$ значение энthalпии активации $H_a \sim 1.71$ эВ необычно велико для ионной проводимости по кислороду в оксидных структурах [11,12], (рис. 7.5б). Зато оно близко к ранее обнаруженным необычайно высоким для литиевой проводимости значениям $H_a \sim 1.7 - 2.1$ эВ в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Zn,Mg}$ при $T > T^* = 760 - 840$ К [20,21]. Важно подчеркнуть, что заметные изменения энthalпии активации проводимости H_a в кристаллах STO и $\text{LiNbO}_3:\text{Zn,Mg}$ происходят в отсутствие каких-либо структурных фазовых переходов.

С точки зрения теории ионной проводимости [31], выполнение закона Аррениуса с $H_a = \text{const}$ возможно при сравнительно малой концентрации точечных дефектов. В этом случае мы пренебрегаем потенциальной энергией их взаимодействия и считаем подсистему дефектов почти идеальным газом классических частиц. Однако при увеличении температуры концентрация дефектов по Френкелю или Шоттки экспоненциально увеличивается. Следовательно, для любой структуры должна существовать температурная область, выше которой взаимодействие дефектов должно изменять значение H_a . Одной из возможностей повышения H_a является образование слабо связанных ассоциированных дефектов, или ассоциатов (наиболее вероятно парных). То есть, при повышении температуры закономерно увеличивается концентрация вакансий, и в том числе ассоциированных, и их вклад в диэлектрические свойства, за счет дополнительного дипольного момента пары вакансий, также должен увеличиться. С другой стороны, если кинетика переноса заряда является релаксационной, то время релаксации в системе подвижных носителей имеет вид:

$$\tau = \tau_0 \exp \left(\frac{H_m}{kT} \right) \quad (2),$$

где τ_0 – период тепловых колебаний ионов, H_m – транспортная энthalпия носителей.

В случае парных ассоциатов величина τ характеризует коррелированный перескок пары ионов и поэтому его значение должно быть больше, чем в случае невзаимодействующих одиночных дефектов. При $\tau_0 = \text{const}$ это предположение означает увеличение значения H_a .

Так как энергия связи ассоциата E_C конечна, то при классической функции распределения ассоциатов по энергии E_C должна существовать температура T^* , при которой $kT^* \sim E_C$, что приведет к распаду ассоциатов. Здесь k – постоянная Больцмана, а E_C – энергия связи ассоциата. По-видимому, в нашем случае $T_{(2)} \approx T^*$. Распад ассоциата должен сопровождаться возвратом к низкотемпературному ($T < T_{(1)}$) значению H_a и уменьшению ε' при одной и той же температуре на всех частотах, (рис.7.5). Следует отметить, что, если бы отклонения от закона Кюри-Вейсса на низких частотах ($f = 100 - 10000$ Гц) были обусловлены только релаксационными эффектами проводимости, не связанными

с возникновением и распадом ассоциатов, то на рис. 7.5а во всей температурной области измерений наблюдалось бы только монотонное увеличение ϵ' , без ее снижения при $T > T_{(2)}$. Если предположения об ассоциации дефектов верны, то в интервале температур $T_{(1)} \leq T \leq T_{(2)}$ существуют две подсистемы подвижных носителей, различающихся временем релаксации τ : «обычные» одиночные носители и носители, связанные в ассоциаты. Тогда на диаграммах комплексного адмиттанса или импеданса образцов при $T < T_{(1)}$ должен наблюдаться один релаксационный процесс, в интервале $T_{(1)} \leq T \leq T_{(2)}$ – два, и при $T > T_{(2)}$ – снова один (без учета поляризации Pt-электродов, необратимых по иону O^{2-}).

На рисунке 7.6 приведен характерный вид диаграмм комплексного импеданса образцов STO при температурах, отвечающих указанному диапазону.

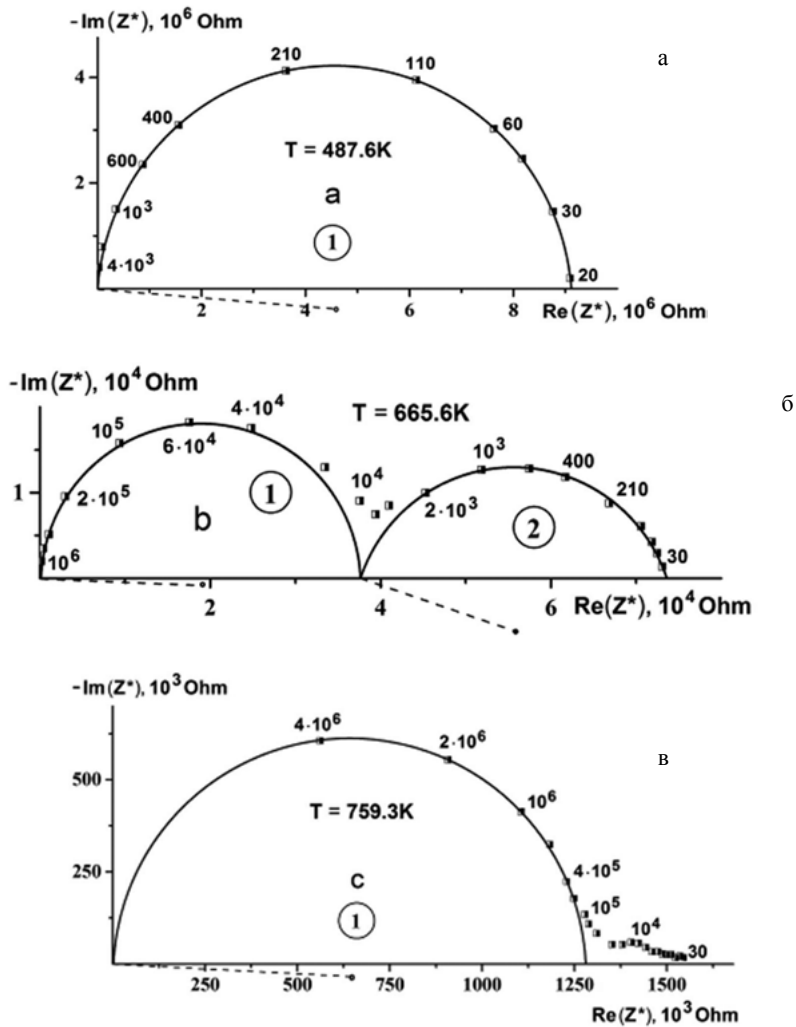


Рис. 7.6. Диаграммы импеданса кристалла STO при различных температурах (среда – сухой воздух). Цифрами 1 и 2 отмечены участки диаграмм, отвечающие двум типам релаксационных процессов. Значения частот указаны в Гц

Цифрами 1 и 2 отмечены частотные области, отвечающие обоим типам релаксационных процессов: высокочастотный 1 и сравнительно низкочастотный 2. Измерения выполнены в среде осушенного воздуха. Видно, что полученные результаты вполне соответствуют сделанным предположениям, (рис. 7.6). Высокочастотный релаксационный процесс 1, судя по характерным частотам, связан с проводимостью по «независимым» носителям, тогда как низкочастотный процесс 2 обусловлен ассоциированными дефектами (так как их подсистема обладает большими значениями τ). Из-за высокой проводимости при $T > T_{(2)}$ на рис. 7.6 в дополнительно проявляется еще один малоинтенсивный низкочастотный релаксационный процесс, вероятно, связанный с электродными явлениями или же с «остаточными» явлениями низкочастотного процесса 4.

На основе диаграмм импеданса, измеренных при различных температурах, рассчитаны температурные зависимости статической объемной проводимости $\sigma_{sv}(T)$ и времени релаксации $\tau_v(T)$ по методике, описанной в работах [32–34]. К сожалению, из-за ограничения частотного диапазона измерителя Hioki 3570 при $T > 760\text{K}$ результаты расчетов дают высокую погрешность и на рис. 7.7 данные для температурной области $T > T_{(2)}$ не отражены.

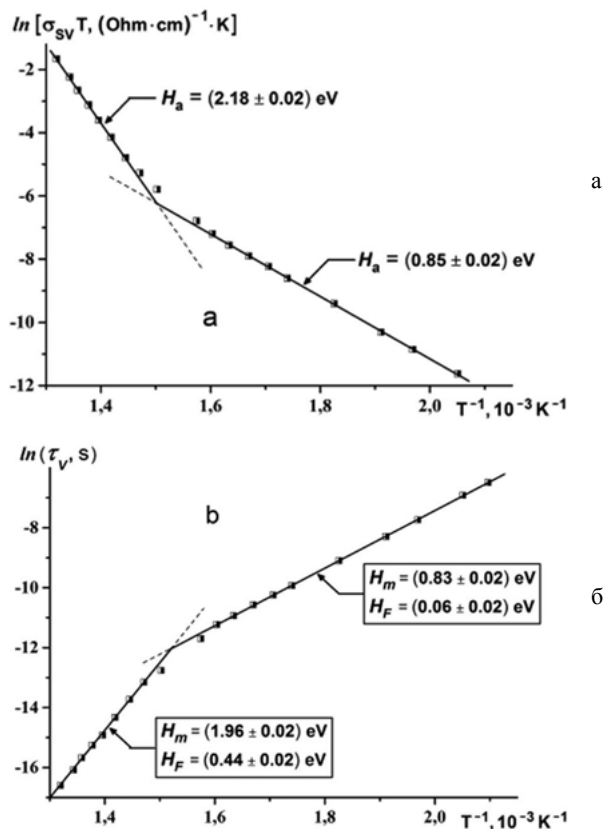


Рис. 7.7. Температурные зависимости статической объемной проводимости кристалла STO $\sigma_{sv}(T)$ (а) и времени релаксации $\tau(T)$ (б) для процесса 1, среда – сухой воздух

Для дефектов по Френкелю или по Шоттки значения энтальпии активации, френкелевской и транспортной энтальпий (H_a , H_F , H_m , соответственно) связаны соотношением, приведенным в работе [31]:

$$H_a = \frac{1}{2} H_F + H_m \quad (3).$$

Величины H_a , H_m и H_F показаны на рис. 7.7. Необычно малое значение H_F (< 0.1 эВ) при $T < T_{(1)}$ косвенно подтверждает гипотезу об ассоциации дефектов и обусловлено, по-видимому, преобладанием в этой температурной области одиночных кислородных вакансий ростовой природы, (рис. 7.7 б). В то же время, заметное увеличение H_F и H_m в интервале $T_{(1)} \leq T \leq T_{(2)}$ связано как раз с образованием ассоциированных дефектов, (рис. 7б).

Таким образом, исследования диэлектрических свойств и проводимости кристалла SrTiO_3 и кристаллов в диапазоне температур 350–900К позволили подтвердить предположения об ассоциации дефектов при высоких величинах ионной проводимости. Причем эффект ассоциации дефектов, по крайней мере, в кислородно-октаэдрических структурах при высоких температурах и ионной проводимости является, по-видимому, универсальным. То есть, он не зависит от конкретных особенностей структуры кристалла (структура перовскита – кристалл SrTiO_3 или структура псевдоиольменита – кристалл LiNbO_3) и от типа носителя (O^{2-} или Li^+), поскольку похожим образом проявляется в кристаллах с кислородной (кристалл STO) и литиевой (кристалл LiNbO_3) ионной проводимостью. Таким образом, показано, что при высоких величинах ионной проводимости и, соответственно, высокой концентрации дефектов, которая обеспечивает междефектное взаимодействие и образование ассоциатов, в ионных проводниках существует температурная область, в которой ассоциаты наряду с одиночными носителями определяют характер ионного транспорта. При этом верхней температурной границей существования ассоциатов (T^{**}) является температура, при которой $kT^{**} > E_c$, где E_c – энергия связи ассоциата. Таким образом, впервые на примере кислородно-октаэдрических структур типа перовскита и псевдоиольменита экспериментально подтвержден и термодинамически обоснован эффект ассоциации дефектов (носителей) при осуществлении ионной проводимости в определенном температурном интервале. Обнаруженное явление может быть важным для создания и оценки температурного интервала работоспособности ионных источников тока.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ К ГЛАВЕ 1

1. W. Ryba-Romanowski, S. Golab, G. Dominiak-Dzik, M. Palatnikov, N. Sidorov. Influence of temperature on luminescence of terbium ions in LiNbO_3 // Applied physics letters. - 2001. - Vol.78. - № 23. - P. 3610-3611.
2. Н.В.Сидоров, М.Н.Палатников, Н.А.Теплякова, И.В.Бирюкова, Р.И.Титов, О.В.Макарова, С.М.Маслобоева. Монокристаллы ниобата и танталата лития разного состава и генезиса. М.:РАН, 2022. - 288 с.
3. М.Н.Палатников, Н.В.Сидоров, О.В.Макарова, И.В.Бирюкова. Фундаментальные аспекты технологии сильно легированных кристаллов ниобата лития. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2017. - 241 с.
4. Кузьминов Ю.С. Электрооптический и нелинейно-оптический кристалл ниобата лития. М.: Наука, 1987. - 264 с.
5. Rauber, A. Chemistry and physics of lithium niobate. In Current topic in materials science, Editor Kaldis, E., Elsevier: Amsterdam, Nederland, 1978, Volume 1, pp. 481. Author 1, A., Author 2, B. Book Title, 3rd ed., Publisher: Publisher Location, Country, 2008, pp. 154–196.
6. Abrahams S.C. Properties of lithium niobate. New York. – 1989. – P. 234.
7. Palatnikov M.N., Biryukova I.V., Sidorov N.V., Denisov A.V., Kalinnikov V.T., Smith P.G.R., Shur V.Ya. Growth and concentration dependencies of rare-earth doped lithium niobate single crystals //J. Cryst. Growth. – 2006. – Vol. 291. – P. 390-397. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2006.03.022>
8. Nassau, K., Lines, M.E. Stacking-fault model for stoichiometry deviations in LiNbO_3 and LiTaO_3 and the effect on the Curie temperature // J. Appl. Phys. – 1970. – Vol. 41. – P. 533 - 537. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1658708>
9. Palatnikov M. N., Sidorov N. V., Skiba V. I., Makarov D. V., Biryukova I. V., Serebryakov Yu. A., Kravchenko O. E., Balabanov Yu. I., Kalinnikov V. T. Effects of nonstoichiometry and doping on the Curie temperature and defect structure of lithium niobate. // Inorg. Mater. – 2000. – Vol. 36. 489–493. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF02758054>
10. Grabmaier B.C., Wersing W., Koestler W. Properties of undoped and MgO-doped LiNbO_3 , correlation to the defect structure //J. Cryst. Growth. – 1991. Vol. 110. – P. 339-347. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(91\)90269-B](https://doi.org/10.1016/0022-0248(91)90269-B)
11. Grabmaier B.C., Otto F. Growth and investigation of MgO-doped LiNbO_3 // J. Cryst. Growth. – 1986. – Vol. 79. P. 682-688. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(86\)90537-3](https://doi.org/10.1016/0022-0248(86)90537-3)
12. Parsonage N. G., Staveley L. A. K. Disorder in crystals // Oxford: Great Britain. – 1978. – Vol. 1. – P. 434. - Vol. 2. – P. 335.
13. Palatnikov M. N., Sidorov N. V., Stefanovich S. Yu., Kalinnikov V. T. Structural perfection of lithium niobate crystals and ceramics // Inorg. Mater. – 1998. - Vol. 34. – P. 903.

14. Muñoz Santiuste, J.E., Macalic B., Garsía Solé, J. Optical detection of Eu^{3+} sites in $\text{LiNbO}_3:\text{Eu}^{3+}$ and $\text{LiNbO}_3:\text{MgO}:\text{Eu}^{3+}$ // *Phys. Rev. B.* – 1993. – Vol. 47. – P. 88. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.88>
15. Gill D.M., McCaughan L., Wright J.C. Spectroscopic site determinations in erbium-doped lithium niobate // *Phys. Rev. B.* – 1996. – Vol. 53. – P. 2334. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.53.2334>
16. Dominiak-Dzik G., Golab S., Pracka I., Ryba-Romanowski W. Spectroscopic Properties and Excited-State Relaxation Dynamics of Er^{3+} in LiNbO_3 // *Appl. Phys. A.* – 1994. – Vol. 58. – P. 551-555. DOI: 10.1007/BF00348165
17. García Solé J., Lorenzo A., Petit T., Boulon, G., Roux B., Jaffrezic H. Site selective spectroscopy and RBS/channeling in optically active ion doped LiNbO_3 crystals // *J. de Physique.* – 1994. – Vol.4. - №4. – P.C4-293 – C4-296. DOI: <https://doi.org/10.1051/jp4:1994472>
18. Kovács L., Rebouta L., Soares J.C., da Silva M.F., Hage-Ali, M., Stoquert J.P., Siffert P., Sanz-García J.A., Corradi G., Szaller Zs., Polgár K. On the lattice site of trivalent dopants and the structure of Mg^{2+} -OH- M^{3+} defects in $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ crystals // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 1993. - Vol. 5. – P. 781. DOI: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/5/7/006>
19. Duchowicz R., Núñez L., Tocho J.O., Cussó F. MgO-induced effects on the optical properties of Er-doped LiNbO_3 // *Solid State Comm.* – 1993. – Vol.88. – P.439-442. DOI: [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(93\)90609-Q](https://doi.org/10.1016/0038-1098(93)90609-Q)
20. Kovacs L., Rebouta L., Soares J.C., Silva M.F. Lattice site of Er in $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$, Er crystals // *Rad. Effect. Defect Solids.* – 1991. – Vol. 119-121. - P.445-450. DOI: <https://doi.org/10.1080/10420159108224918>
21. Lorenzo A., Jaffrezic H., Roux B., Garsía Solé J. Lattice location of rare-earth ions in LiNbO_3 // *Appl. Phys. Lett.* – 1995. – Vol. 67. – P. 3735. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.115366>
22. Garsía Solé J., Petit T., Jafferezic H., Boulon G. Lattice location of the non-equivalent Nd^{3+} ions in $\text{LiNbO}_3:\text{Nd}$ and $\text{LiNbO}_3:\text{MgO}:\text{Nd}$ // *Europhys. Lett.* – 1993. – Vol. 24. P. 719. DOI: <https://doi.org/10.1209/0295-5075/24/9/004>
23. Garsía Solé J. Non equivalent active centres and their lattice location in LiNbO_3 minilasers. // *Phys. Scr.* – 1994. – P. 30. DOI: <https://doi.org/10.1088/0031-8949/1994/T55/005>
24. Lorenzo A., Jaffrezic H., Roux B., Boulon G., Bausá L.E., Garsía Solé J. Lattice location of Pr^{3+} ions in LiNbO_3 // *Phys. Rev. B Cond. Matter.* – 1995. Vol. 52. - P. 6278-6284. DOI: 10.1103/physrevb.52.6278
25. Lithium-niobate – a new type of ferroelectric: Growth, structure, and properties. // In *Ferroelectricity. Proc. Symp. on Ferroelectricity*, Warren, Michigan, Sept. 1966, editor Weller, E. F. Elsevier: Amsterdam. – 1966. - P. 259-268.
26. Donnerberg H., Tomlinson S.M., Catlow C.R.A., Schirmer O.F. Computer-simulation studies of extrinsic defects in LiNbO_3 crystals // *Phys. Rev. B.* – 1991. – Vol. 44. – P. 4877. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.44.4877>
27. Zlokazov V. B., Chernyshev V. V., *Journal of applied crystallography* – 1992. – V. 25, – Issue 3. – P. 447-451 <https://doi.org/10.1107/S0021889891013122>

28. FULL PROF [J. Rodríguez-Carvajal, Commission on Powder Diffraction, IUCr, Newsletter. – 2001. – Vol. 26. – P. 12-19.

29. Н.В.Сидоров, О.Ю.Пикуль, Н.А.Теплякова, М.Н.Палатников. Лазерная коноскопия и фотоиндуцированное рассеяние света в исследованиях свойств нелинейно-кристаллического ниобата лития. М.: РАН, 2019. - 350 с.

30. M.N. Palatnikov, I.V. Biryukova, O.V. Makarova, N.V. Sidorov, V.V. Efremov, I.N. Efremov, N. A. Teplyakova, D.V. Manukovskaya. Research of Concentration Conditions for Growth of Strongly Doped $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ Single Crystals // Advanced Materials, Manufacturing, Physics, Mechanics and Applications. Series «Springer Proceedings in Physics». Ivan A. Parinov, Shun-Hsyung, Vitaly Yu. Topolov (Eds.). Springer, Heidelberg, New York, Dordrecht, London. - 2015. – Vol. 175. – P. 70 - 81. ISBN 978-3-319-26324-3, <http://www.springer.com/gp/book/9783319263229>

31. M.N. Palatnikov, I.V. Biryukova, O.V. Makarova, V.V. Efremov, O.E. Kravchenko, V.I. Skiba, N.V. Sidorov, I.N. Efremov. Growth of heavily doped $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ crystals // Inorg. Mater. – 2015. – Vol.51. – P. 375-379 DOI: 10.1134/S0020168515040123

32. N.V. Sidorov, A.A. Yanichev, M.N. Palatnikov, A.A. Gabain, O.Yu. Pikoul. Optical homogeneity, defects, and photorefractive properties of stoichiometric, congruent, and zinc-doped lithium niobate crystals // Opt. Spectrosc. – 2014. – Vol. 117. – P. 72-81 DOI 10.1134/S0030400X14070224

33. M.N. Palatnikov, N.V. Sidorov, D.V. Manukovskaya, O.V. Makarova, L.A. Aleshina, A.V. Kadetova. Concentration threshold effect on properties of zink-doped lithium niobate crystals // Journal of American ceramic society. – 2017. - Vol.100. - Is.8. – P.3703–3711. <https://org/10.1111/jace.14851>

34. Sidorov, N.V., Volk, T.R., Mavrin, B.N., Kalinnikov, V.T. Lithium Niobate: Defects, Photorefraction, Vibrational Spectra, Polaritons // M: Nauka. - 2003. P. 255.

35. M.N. Palatnikov, I.V. Biryukova, O.V. Makarova, N.V. Sidorov, V.V. Efremov, I.N. Efremov, N. A. Teplyakova, D.V. Manukovskaya. Research of Concentration Conditions for Growth of Strongly Doped $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ Single Crystals // Advanced Materials, Manufacturing, Physics, Mechanics and Applications. Series «Springer Proceedings in Physics». Ivan A. Parinov, Shun-Hsyung, Vitaly Yu. Topolov (Eds.). Springer, Heidelberg, New York, Dordrecht, London. - 2015. – Vol. 175. – P. 70 - 81. ISBN 978-3-319-26324-3, <http://www.springer.com/gp/book/9783319263229>

36. Le Bihan R., Averty D., Pain D., Aleksandrovski A. L., Naumova I. I. Study of lithium niobate with periodically reversed domains // Ferroelectrics. – 1995. – Vol. 172 p.p. 181-186. DOI: 10.1080/00150199508018473

37. Voskresenskii, V.M., Starodub, O.R., Sidorov, N.V., Palatnikov, M.N., Mavrin, B.N. Modeling of cluster formation in nonlinear optical lithium niobate crystal // Crystallogr. Rep. – 2011. – Vol. 56. P. 221-226. DOI: 10.1134/S1063774511010251

38. L. Zhao, X. Wang, B. Wang, W. Wen, T.-Y. Zhang. ZnO-doped LiNbO_3 single crystals studied by X-ray and density measurements // Appl. Phys. B. – Vol. 78. – P. 769-774. DOI: 10.1007/s00340-004-1503-9

39. Le Bihan R., Averty D., Pain D., Aleksandrovski A. L., Naumova I. I. Study of lithium niobate with periodically reversed domains // *Ferroelectrics*. – 1995. – Vol. 172 p.p. 181-186. DOI: 10.1080/00150199508018473

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ К ГЛАВЕ 2

1. Lines M.E., Glass A.M. Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials. Oxford. 2001. 680 p
2. L.Arizmendi Photonic applications of lithium niobate crystals // *Physica Status Solidi (a)*. – 2004. – Vol.201. – P.253-283. DOI: <https://doi.org/10.1002/pssa.200303911>
3. Volk T., Wohlecke M. Lithium niobate. Defects, photorefractive and ferroelectric switching. Berlin: Springer, 2008. 250 p.
4. Palatnikov M.N., Sidorov N.V. Some fundamental points of technology of lithium niobate and lithium tantalite single crystals // *Oxide electronics and functional properties of transition metal oxides*. Chapter II. USA: NOVA Science Publishers. – 2014. – P.31-168.
5. Сидоров Н.В., Волк Т.Р., Маврин Б.Н., Калинин В.Т. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательные спектры, поляритоны. М.: Наука, 2003.
6. Kong Y., Liu Sh., Zhao Y., Liu H., Chen Sh., Xu J. Highly optical damage resistant crystal: Zirconium-oxide-doped lithium niobate // *Applied Physics Letters*. – 2007. – Vol.91. 081908. DOI: 10.1063/1.2773742
7. Xin F., Zhang G., Bo F., Sun H., Kong Y. et al. Ultraviolet photorefractive at 325 nm in doped lithium niobate crystals // *Journal of Applied Physics*. – 2010. – Vol.107. 033113. DOI: 10.1063/1.3305339
8. Kong Y., Bo F., Wang W., Zheng D., Liu H., Zhang G., Rupp R., Xu J. Recent Progress in Lithium Niobate: Optical Damage, Defect Simulation, and On-Chip Devices // *Advanced Materials*. – 2020. – Vol.32. – 1806452. DOI: 10.1002/adma.201806452
9. Xu J., Zhan G., Li F. et al. Enhancement of ultraviolet photorefractive in highly magnesium-doped lithium niobate crystals // *Optics Letters*. – 2000. – Vol.25. – P.129-131. DOI: <https://doi.org/10.1364/OL.25.000129>
10. Liu F., Kong Y., Li W. High resistance against ultraviolet photorefractive in zirconium-doped lithium niobate crystals // *Optics Letters*. – 2010. – Vol.35. – P.10-12. DOI: <https://doi.org/10.1364/OL.35.000010>
11. Liu H., Liang Q., Zhu M. et al. An excellent crystal for high resistance against optical damage in visible-UV range: near-stoichiometric zirconium-doped lithium niobate // *Optics Express*. – 2011. – Vol. 19. – P.1743-1748. DOI: 10.1364/OE.19.001743
12. Kong T., Luo Yi, Wang W., Kong H., Fan Zh., Liu H. Enhanced ultraviolet damage resistance in magnesium doped lithium niobate crystals through zirconium co-doping. // *Materials*. – 2021. – Vol.14. – P 1017. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma14041017>

13. L. Kovács, Zs. Szaller, K. Lengyel, G. Corradi. Hydroxyl ions in stoichiometric LiNbO_3 crystals doped with optical damage resistant ions. // *Optical Materials*. – 2014. – Vol. 37. – P. 55-58. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2014.04.043>
14. Sulyanov S., Volk T. Lattice parameters of optical damage resistant In-doped LiNbO_3 crystals. // *Crystals*. – 2018. – Vol.8. – P.210. DOI: <https://doi.org/10.3390/cryst8050210>
15. Sánchez-Dena O., Villalobos-Mendoza S.D., Farías R., Fierro-Ruiz C.D. Lithium Niobate Single Crystals and Powders Reviewed // Part II. Crystals. – 2020. – Vol.10. – P.990. DOI: <https://doi.org/10.3390/cryst10110990>
16. Zheng D., Kong Y., Liu S. et al The simultaneous enhancement of photorefractive and optical damage resistance in MgO and Bi_2O_3 co-doped LiNbO_3 crystals // *Scientific Reports*. – 2016. – V.6. – 20308. DOI: <https://doi.org/10.1038/srep20308>
17. X. Tang, M. Gao, Ch. M. Leung, H. Luo, J. Li, D. Viehland. Non-volatility using materials with only volatile properties: Vertically integrated magnetoelectric heterostructures and their potential for multi-level-cell devices // *Applied Physics Letters*. – 2019. – V. 114. – 242903. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.5094430>
18. J. Liu, A. Liu, Y. Chen, X. Tu, Y. Zheng. Growth and optical properties of Pr-Mg co-doped LiNbO_3 crystal using Bridgman method // *Physica B: Condensed Matter*. – 2022. – V.624. – P.413419. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.physb.2021.413419>
19. C. Yang, X. Tu, S. Wang, K. Xiong, Y. Chen, Y. Zheng, E. Shi. Growth and properties of Pr^{3+} doped LiNbO_3 crystal with Mg^{2+} incorporation: A potential material for quasi-parametric chirped pulse amplification // *Optical Materials*. – 2020. – V.105. – P.109893. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.109893>
20. M.K. Raseel Rahman, B. Riscob, R. Bhatt, B. Indranil, G. Sarveswaran, V. Narayanasamy, B. Godavarthi, K. K. Ashwini, N. Lekha. Investigations on crystalline perfection, Raman spectra and optical characteristics of transition metal (Ru) co-doped $\text{Mg}:\text{LiNbO}_3$ single crystals // *ACS Omega*. – 2021. – V.6. – Iss.16. – P.10807–10815. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c00452>
21. N.V. Sidorov, N.A. Teplyakova, L.A. Bobreva, O.V. Makarova, M.N. Palatnikov. Features of the defect structure and optical properties of an $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.05):\text{Fe}(0.009 \text{ mol}\%)$ crystal // *Journal of Applied Spectroscopy*. – 2020. – V.87. – P.457-463. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10812-020-01023-0>
22. M.N. Palatnikov, N.V. Sidorov, D.V. Manukovskaya, O.V. Makarova, L.A. Aleshina, A.V. Kadetova. Concentration threshold effect on properties of zinc-doped lithium niobate crystals // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2017. – V.100. – Iss.8. – P. 3703–3711. DOI: <https://doi.org/10.1111/jace.14851>
23. Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Бирюкова И.В., Щербина О.Б., Калинин В.Т. Гранулированная шихта для выращивания монокристаллов ниобата лития // *Перспективные материалы*. – 2011. – № 2. – С. 93-97.
24. N.V. Sidorov, M.N. Palatnikov, A.A. Kruk, A.A. Yanichev, O.V. Makarova, N.A. Teplyakova, O.Yu. Pikoul. Optical properties of $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.21 \text{ mol}\%)$ and $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}(0.009 \text{ mol}\%):\text{Mg}(5.04 \text{ mol}\%)$ crystals // *Optics and Spectroscopy*. – 2014. – V.116. – Iss.2. – P.274-280. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0030400X14020234>

25. N.V. Sidorov, A.A. Yanichev, P.G. Chufyrev, M.N. Palatnikov, B.N. Mavrin. Raman spectra of photorefractive lithium niobate single crystals // *Journal of Applied Spectroscopy*. – 2010. – V.77. – Iss.1. – P.110-114. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10812-010-9300-1>
26. R. Quispe-Siccha, E.V. Mejía-Uriarte, M. Villagrán-Muniz, D. Jaque, J. García Solé, F. Jaque, R.Y. Sato-Berrú, E. Camarillo, A.J. Hernández, S.H. Murrieta. The effect of Nd and Mg doping on the micro-Raman spectra of LiNbO_3 single-crystals // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2009. – V.21. – Iss.14. – P.145401. DOI: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/14/145401>
27. M.R. Tejerina, K. Pereira da Silva, A.R. Goñi, G.A. Torchia. Hydrostatic-pressure dependence of Raman-active optical phonons in Nd:Mg:LiNbO_3 // *Optical Materials*. – 2013. – V.36. – Iss.2. – P. 581-583. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2013.10.030>
28. P.X. Zhang, J.G. Yin, L.H. Zhang, Y.C. Liu, J.Q. Hong, K.J. Ning, Z. Chen, X.Y. Wang, C.J. Shi, Y. Hang. Efficient enhanced 1.54 μm emission in Er/Yb:LiNbO_3 crystal codoped with Mg^{2+} ions // *Optical Materials*. – 2014. – V.36. – Iss.12. – P.1986-1990. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2014.01.033>
29. P.X. Zhang, Y. Hang, J.G. Yin, C.C. Zhao, J. Gong, M.Z. He, L.H. Zhang. Growth and properties of LiNbO_3 co-doped with $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Mg}^{2+}$ // *Journal of Crystal Growth*. – 2013. – V.363 – P.118-121. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2012.10.021>
30. M.N. Palatnikov, N.V. Sidorov, A. Yu Pyatyshev, P.P. Sverbil, N.A. Teplyakova, O.V. Makarova. Growth, microstructure and optical characteristics of doped $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ and $\text{LiNbO}_3\text{:Cu:Gd}$ lithium niobate crystals. *Optical materials*. 2023. 135. 113241. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.113241>
31. N.Sidorov, M.Palatnikov, A.Pyatyshev, A.Skrabatun. Investigation of the Structural Perfection of a $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}^{3+}(0.003)\text{:Mg}^{2+}(0.65 \text{ wt.}\%)$ Double-Doped Single Crystal Using the Raman Spectra Excited by Laser Lines in the Visible (532 nm) and Near-IR (785 nm) Regions. *Applied Sciences*. 2023. V.13. P.2348-2362. <https://doi.org/10.3390/app13042348>
32. Sidorov N. V., Yanichev A. A., Gabain A. A., Palatnikov M. N., Smirnov A. N. Photorefractive properties of lithium niobate single crystals doped with copper // *Journal of Applied Spectroscopy*. – 2013. – V.80. – Iss.2. – P.226-231. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10812-013-9750-3>
33. A.A. Kruk, N.V. Sidorov, A.A. Yanichev, M.N. Palatnikov. Raman spectra of copper-doped lithium niobate crystals as a function of excitation wavelength // *Journal of Applied Spectroscopy*. – 2014. – V.81. – Iss.1. – P.1-6. DOI: [10.1007/s10812-014-9878-9](https://doi.org/10.1007/s10812-014-9878-9)
34. Gunter P. Photorefractive materials and their applications. 1. Eds. P. Gunter, J.P. Huidnard. Springer: USA. 2007.
35. Максименко В.А., Сюй А.В., Карпец Ю.М. Фотоиндуцированные процессы в кристаллах ниобата лития. М.: Физматлит, 2008. - 387 с.
36. Dresselhaus M. S., Dresselhaus G., Jorio A., Group theory - Application to the physics of condensed matter. Springer-Verlag. Berlin. 2008.

37. Rousseau D.L., Bauman R.P., Porto S.P.S. Normal mode determination in crystals // *Journal of Raman Spectroscopy*. – 1981. – V.10. – Iss.1. – P.253-290. DOI: <https://doi.org/10.1002/jrs.1250100152>

38. Sidorov N.V., Palatnikov M.N., Gabrielyan V.T., Chufyrev P.G., Kalinnikov V.T. Raman spectra and structural perfection of nominally pure lithium niobate crystals // *Inorganic Materials*. – 2007. – V.43. – Iss.1. – P.60–67. DOI: 10.1134/S002016850701013X

39. Сидоров Н.В., Чуфырев П.Г., Палатников М.Н., Мельник Н.Н., Железнов Ю.А., Хомич В.Ю. Проявление фоторефрактивного эффекта в спектрах комбинационного рассеяния света кристаллов ниобата лития разного состава // *Квантовая электроника*. – 2004. – Т.34. – Вып.12. – С. 1177-1179.

40. Barker A.S.Jr., Loudon R. Dielectric properties and optical phonons in LiNbO_3 // *Physical Review*. – 1967. – V.158. – Iss.2. – P. 433-445. DOI: 10.1103/PhysRev.158.433

41. Margueron S., Bartasyte A., Glazer A. M., Simon E., Hlinka J., Gregora I., Gleize J. Resolved E-symmetry zone-centre phonons in LiTaO_3 and LiNbO_3 // *Journal of Applied Physics*. – 2012. – V.111. – Iss.10. – 104105. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4716001>

42. Nogueira B.A., Milani A., Castiglioni C., Fausto R. The correlation between experimental polarized Raman spectra and their density functional theory prediction in the LCAO framework: The R3c LiNbO_3 crystal as a test case // *Journal of Raman Spectroscopy*. – 2021. – V.52. – Iss.5. – P.995-1010. DOI: 10.1002/jrs.6091

43. Ridah A., Bourson P., Fontana M. D., Malovichko G. The composition dependence of the Raman spectrum and new assignment of the phonons in LiNbO_3 // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 1997. – V.9. – Iss.44. – P.9687-9693. DOI: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/9/44/022>

44. Sidorov N., Yanichev A., Palatnikov M., Manukovskaya D. Comparative investigation of LiNbO_3 crystals Raman spectra in the temperature range 100-400 K // *Vibrational Spectroscopy*. – 2018. – V.96. – P.19-25. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2018.02.005>

45. Caciuc V., Postnikov A. V., Borstel G. Ab initio structure and zone-center phonons in LiNbO_3 // *Physical Review B*. – 2000. – V.61. – Iss.13. – P.8806-8813. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.8806>

46. Repelin Y., Husson E., Bennani F., Proust C. Raman spectroscopy of lithium niobate and lithium tantalate. Force field calculations // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1999. – V.60. – Iss.6. – P.819-825. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(98\)00333-3](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(98)00333-3)

47. Fontana M. D., Bourson P. Microstructure and defects probed by Raman spectroscopy in lithium niobate crystals and devices // *Applied Physics Reviews*. – 2015. – V.2. – Iss.4. – 040602. DOI: 10.1063/1.4934203

48. Friedrich M., Riefer A., Sanna S., Schmidt W. G., Schindlmayr A. Phonon dispersion and zero-point renormalization of LiNbO_3 from density-functional perturbation theory // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2015. – V.27 – Iss.38. – 385402. DOI: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/27/38/385402>

49. Schmidt W.G., Albrecht M., Wippermann S., Blankenburg S., Rauls E., Fuchs F., Rödl C., Furthmüller J., Hermann A. LiNbO₃ ground- and excited-state properties from first-principles calculations // *Physical Review B*. – 2008. – V.77. – Iss.3. – 035106. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.035106>
50. Veithen M., Ghosez Ph. First-principles study of the dielectric and dynamical properties of lithium niobate // *Physical Review B*. – 2002. – V.65. – Iss.21. – 214302. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.214302>
51. Rüsing M., Sanna S., Neufeld S., Berth G., Schmidt W. G., Zrenner A., Yu H., Wang Y., Zhang H. Vibrational properties of LiNb_{1-x}Ta_xO₃ mixed crystals // *Physical Review B*. – 2016. – V.93. – Iss.18. – P.184305. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.184305>
52. Wu X.L., Zhang M.S., Chen Q., Feng D.E. Transverse optical-mode properties in the LiTaO₃:Nd crystal at room temperature // *Applied Physics A*. – 1995. – V.60. – Iss.3. – P. 317-320. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF01538411>
53. Yang X., Lan G., Li B., Wang H. Raman spectra and directional dispersion in LiNbO₃ and LiTaO₃ // *Physica Status Solidi (b)*. – 1987. – V.142. – Iss.1 – P.287-300. DOI: <https://doi.org/10.1002/pssb.2221420130>
54. Palatnikov M.N., Sidorov N.V., Biryukova I.V., P.G. Chufyrev, V.T. Kalinnikov Ordering of the structure and optical characteristics of doped single crystals of lithium niobate // *Journal of advanced materials*. – 2003. – Vol.10. – № 4. – P. 48 – 54.
55. Сидоров Н.В., Серебряков Ю.А., Лебольд В.В. Проявление разупорядочения структуры в легированных кристаллах ниобата лития в спектрах комбинационного рассеяния // *ЖПС*. – 1992. – Т.56. – № 2. – С.319-322.
56. Sidorov N.V., Serebryakov Yu.A. The structural ordering and photorefraction in lithium niobate admixed crystals. // *Ferroelectrics*. – 1994. – V.160. – Iss.1. – P.101-105. DOI: 10.1080/00150199408007699
57. Аникьев А.А., Сидоров М.В., Серебряков Ю.А. Структурный порядок в кристаллах ниобата лития, легированных ионами Mg²⁺ и Gd³⁺ // *ЖПС*. – 1992. – Т.56. – №4. – С.670-672.
58. Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Серебряков Ю.А., Лебедева Е.Л., Калинин В.Т. Особенности структуры, свойства и спектры комбинационного рассеяния света кристаллов ниобата лития различного химического состава // *Неорганические материалы*. – 1997. – Т. 33. – № 4. – С.496-506.
59. Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Калинин В.Т. Спектры комбинационного рассеяния света и особенности строения кристаллов ниобата лития // *Оптика и спектроскопия*. – 1997. – Т.82. – № 1. – С. 38-45.
60. Сидоров Н.В., Серебряков Ю.А., Лебольд В.В. Исследование структурного разупорядочения в легированных кристаллах ниобата лития методом комбинационного рассеяния света // *ЖПС*. – 1991. – Т.54. – № 1. – С.153-155.
61. Блистанов А.А., Любченко В.М., Горюнова А.Н. Рекомбинационные процессы в кристаллах ниобата лития // *Кристаллография*. – 1998. – Т.43. – № 1. – С. 86 - 91.

62. I. Pracka, L. Bajor, S.M. Kaczmarek, M. Wirkowicz, B. Kaczmarek, T. Ukasiewicz Growth and characterization of LiNbO_3 single crystals doped with Cu and Fe ions // *Crystal Research and Technology*. – 1999. – V.34. – Iss.5-6. – P.627-634. DOI: [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4079\(199906\)34:5/6<627::AID-CRAT627>3.0.CO;2-0](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4079(199906)34:5/6<627::AID-CRAT627>3.0.CO;2-0)
63. F. Caccavale, C. Sada, F. Segato, L.D. Bogomolova, N.A. Krasil'nikova, Yu.N. Korkishko, V.A. Fedorov, T.V. Morozova. Copper - lithium exchange in LiNbO_3 // *Journal of Materials Research*. – 2000. – V.15. – P. 1120-1124. DOI: <https://doi.org/10.1557/JMR.2000.0159>
64. Palatnikov M.N., Biryukova I.V., Sidorov N.V., Denisov A.V., Kalinnikov V.T., Smith P.G.R., Shur V.Ya. Growth and concentration dependencies of rare-earth doped lithium niobate single crystals // *Journal of Crystal Growth*. – 2006. – V.291. – P.390-397. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2006.03.022>
65. Le Bihan R., Averty D., Pain D., Aleksandrovski A. L., Naumova I. I. Study of lithium niobate with periodically reversed domains // *Ferroelectrics*. – 1995. – V.172. – P.181-186. DOI: 10.1080/00150199508018473
66. M. Palatnikov, N. Sidorov, O. Makarova, A. Kadetova. Growth and concentration dependences of properties of $\text{LiNbO}_3\text{:Tb}$ crystals grown in a single technological cycle // *Optical Materials*. – 2021. – V.122. – 11755. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111755>
67. M.N. Palatnikov, A.V. Kadetova, L.A. Aleshina, O.V. Sidorova, N.V. Sidorov, I.V. Biryukova, O.V. Makarova. Growth, structure, physical and chemical characteristics in a series of $\text{LiNbO}_3\text{:Er}$ crystals of different composition grown in one technological cycle // *Optics and Laser Technology*. – 2022.– V.147.– 107671. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2021.107671>
68. B. Mandelbrot. *The Fractal Geometry of Nature*. San-Francisco: W.H. Freeman. 1983.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ К ГЛАВЕ 3

1. Volk T., Wohlecke M. *Lithium Niobate. Defects, Photorefraction, and Ferroelectric Switching*. Berlin: Springer, 2008. 250 p.
2. Can H., Shichao W., Ning Y. Subsolidus Phase Relations and the Crystallization Region of LiNbO_3 in the System $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Nb}_2\text{O}_5$ // *J. Alloys Compd*. 2010. V. 502. I. 1. P. 211-214. DOI:10.1016/j.jallcom.2010.04.146
3. Atsuo Y., Hitoshi T., Masaki S. Liquid Phase Epitaxial Growth of LiNbO_3 Thin Film Using $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ Flux System // *J. Cryst. Growth*. 1993. V. 132. I. 1-2. P. 48-60. DOI:10.1016/0022-0248(93)90246-S
4. Uda S. Activities and Equilibrium Partition Coefficients of Solute Constituents in the Melts of Oxide Materials with and without Solid Solution // *J. Cryst. Growth*. 2008. V. 310. P. 3864-3868. DOI:10.1016/j.jcrysgro.2008.05.042
5. Koyama C., Nozawa J., Fujiwara K., Uda S. Effect of Point Defects on Curie Temperature of Lithium Niobate // *J. Am. Ceram. Soc*. 2016. V. 100. I. 3. P. 1118-1124. DOI:10.1111/jace.14701

6. Леонюк Н.И. Выращивание новых оптических кристаллов из боросодержащих растворов-расплавов // Кристаллография.- 2008. - Т. 53. - № 3. - С. 546–554. [Leonyuk N.I. Growth of New Optical Crystals from Boron-Containing Fluxed Melts // Crystallogr. Rep. 2008. T. 53. № 3. С. 511-518. DOI: 10.1134/S106377450803022X]

7. Sidorov N.V., Teplyakova N.A., Makarova O.V., Palatnikov M.N., Titov R.A., Manukovskaya D.V., Birukova I.V. Boron Influence on Defect Structure and Properties of Lithium Niobate Crystals // Crystals. 2021. V. 11. I. 5. P. 458 (1-37). DOI: 10.3390/cryst11050458

8. Макарова О.В., Палатников М.Н., Бирюкова И.В., Теплякова Н.А., Сидоров Н.В. Особенности структуры и свойства монокристаллов LiNbO_3 , легированного бором // Неорг. материалы. - 2018. - Т. 54. - № 1. - С. 53-58. DOI: 10.7868/S0002337X18010104 [Makarova O.V., Palatnikov M.N., Biryukova I.V., Teplyakova N.A., Sidorov N.V. Structure and Properties of Boron-Doped LiNbO_3 Single Crystals // Inorg. Mater. 2018. T. 54. № 1. С. 49-54. DOI: 10.1134/S0020168518010089]

9. Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Титов Р.А., Теплякова Н.А., Макарова О.В. Физико-химические и оптические характеристики монокристаллов LiNbO_3 , легированных бором // Персп. матер. - 2018. - № 6. - С. 5-15. DOI: 10.30791/1028-978X-2018-6-5-15 [Palatnikov M.N., Sidorov N.V., Titov R.A., Teplyakova N.A., Makarova O.V. Physico-Chemical and Optical Characteristics of LiNbO_3 Single Crystals Doped with Boron // Inorganic Materials: Applied Research. 2018. V. 9. № 5. P. 817-824. DOI: 10.1134/S2075113318050222]

10. Сидоров Н.В., Теплякова Н.А., Титов Р.А., Палатников М.Н. Особенности строения, физико-химические и оптические характеристики кристаллов ниобата лития, выращенных из расплавов, легированных бором // Журн. техн. физики. - 2018. -Т. 88. - № 12. С. 1820-1828. DOI: 10.21883/JTF.2018.12.46783.39-18 [Sidorov N.V., Teplyakova N.A., Titov R.A., Palatnikov M.N. Structural Features, Physicochemical, and Optical Characteristics of Lithium Niobate Crystals Grown from Boron-Doped Melts // Tech. Phys. 2018. V. 63. №. 12. P. 1762-1770. DOI:10.1134/S1063784218120198]

11. Сидоров Н.В., Теплякова Н.А., Титов Р.А., Палатников М.Н. Фотоэлектрические поля и особенности вторичной структуры номинально чистых кристаллов ниобата лития, выращенных из шихты, легированной бором // Журн. техн. физики. - 2020. - Т. 90. - № 4.- С. 652-659. DOI:10.21883/JTF.2020.04.49091.30-19 [Sidorov N.V., Teplyakova N.A., Titov R.A., Palatnikov M.N. Photovoltaic Fields and the Secondary Structure of Nominally Pure Lithium Niobate Crystals Grown from a Boron-Doped Furnace Charge // Tech. Phys. 2020. V. 65. №. 4. P. 627-634. DOI:10.1134/S1063784220040192]

12. Титов Р.А., Воскресенский В.М., Сидоров Н.В., Теплякова Н.А., Палатников М.Н. Особенности структуры и оптические свойства номинально чистых кристаллов LiNbO_3 , выращенных из шихты, содержащей B_2O_3 // Журн. техн. физики. - 2021. - Т. 91. - № 1. - С. 64-71. DOI: 10.21883/JTF.2021.01.50274.151-20 [Titov R.A., Voskresenskiy V.M., Sidorov N.V., Teplyakova N.A., Palatnikov

M.N. Structural Features and Optical Properties of Nominally Pure LiNbO_3 Crystals Grown from a Charge Containing B_2O_3 // *Tech. Phys.* 2021. V. 66. № 1. P. 59-66. DOI: 10.1134/S1063784221010217]

13. Сидоров Н.В., Титов Р.А., Воскресенский В.М., Палатников М.Н. Особенности локализации катионов B^{3+} в структуре кристалла LiNbO_3 и их влияние на свойства кристалла // *ЖСХ*. - 2021. - Т. 62. - № 2. - С. 235-243. DOI: 10.26902/JSC_id68329 [Sidorov N.V., Titov R.A., Voskresenskiy V.M., Palatnikov M.N. Localization of B^{3+} Cations in the LiNbO_3 Crystal Structure and its Effect on the Crystal Properties // *J. Struct. Chem.* 2021. V. 62. № 2. P. 221-229. DOI: 10.1134/S0022476621020050]

14. Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Теплякова Н.А., Сюй А.В. Строение и оптические свойства кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}$, выращенных из шихты различного генезиса // *ЖПС*. - 2018. - Т. 85. - № 4. - С. 666-672. [Sidorov N.V., Palatnikov M.N., Teplyakova N.A., Syuy A.V. Structure and Optical Properties of $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ Crystals Grown From Charges of Different Origins // *J. Appl. Spectrosc.* 2018. Т. 85. № 4. P. 717-723. DOI: 10.1007/s10812-018-0710-9]

15. Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Яничев А.А., Титов Р.А., Теплякова Н.А. Структурный беспорядок и оптические свойства конгруэнтных кристаллов ниобата лития, легированных цинком и бором // *Опт. и спектр.* - 2016. - Т.121. - № 1. - С. 40-49. DOI: 10.7868/S0030403416070199 [Sidorov N.V., Palatnikov M.N., Yanichev A.A., Titov R.A., Teplyakova N.A. Structural Disorder and Optical Properties of Congruent Lithium Niobate Crystals Doped with Zink and Boron // *Opt. Spectrosc.* 2016. V. 121. №. 1. P. 36-44. DOI: 10.1134/S0030400X16070195]

16. Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Яничев А.А., Титов Р.А., Теплякова Н.А. Структурный беспорядок кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ и его проявление в спектре комбинационного рассеяния света // *ЖПС*. - 2016. - Т.83. - № 5. - С. 707-714. [Sidorov N.V., Palatnikov M.N., Yanichev A.A., Titov R.A., Teplyakova N.A. Structural Disorder of $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ Crystals and its Manifestation in Raman Spectra // *J. Appl. Spectrosc.* 2016. V. 83. №. 5. С. 750-756. DOI: 10.1007/s10812-016-0358-2]

17. Abrahams S.C., Reddy J.M., Bernstein J.L. Ferroelectric Lithium Niobate. 3. Single Crystal X-Ray Diffraction Study at 24 °C // *J. Phys. Chem. Solids.* 1966. V. 27. № 6-7. P. 997-1012. DOI: 10.1016/0022-3697(66)90072-2

18. Abrahams S.C., Levinstein H.J., Reddy J.M. Ferroelectric Lithium Niobate. 5. Polycrystal X-Ray Diffraction Study Between 24 and 1200°C // *J. Phys. Chem. Solids.* 1966. V. 27. № 6-7. P. 1019-1026. DOI: 10.1016/0022-3697(66)90074-6

19. Abrahams S.C., Marsh P. Defect Structure Dependence on Composition in Lithium Niobate // *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* 1986. V. 42. № 1. P. 61-68. DOI: 10.1107/S0108768186098567

20. Shozaki Y., Mitsui T. Powder Neutron Diffraction Study of LiNbO_3 // *J. Phys. Chem. Solids.* 1963. V. 24. P.1057-1061. DOI:10.1016/0022-3697(63)90012-X

21. Hsu R., Maslen E.N., Du Boulay D., Ishizawa N. Synchrotron X-ray Studies of LiNbO_3 and LiTaO_3 // *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* 1997. V. 53. P. 420-428.

22. Weis R.S., Gaylord T.K. Lithium Niobate: Summary of Physical Properties and Crystal Structure // J. Appl. Phys. 1985. V. 37. P. 191-203.
23. Prokhorov A.M., Kuz'minov Yu.S. Physics and Chemistry of Crystalline Lithium Niobate. Adam Hilger. New York. 1990. 237 p.
24. Маслобоева С.М., Кадырова Г.И., Арутюнян Л.Г. Синтез и исследование фазового состава твердых прекурсоров $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:B}$ и шихты $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ // Журн. Неорг. Химии. - 2016.- Т.61. - № 4. - С. 433-440. DOI: 10.7868/S0044457X16040140 [Masloboeva S.M., Kadyrova G.I., Arutyunyan L.G. Synthesis of $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:B}$ Solid Precursors and $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ Batches and their Phase Compositions // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. T. 61. № 4. C. 412-419. DOI: 10.1134/S0036023616040148]
25. Елизарова И.Р., Маслобоева С.М. Исследование состава и однородности твердых прекурсоров $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:B}$ и шихты $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ // Журн. неорг. химии. – 2018. - Т.63. - № 2. - С. 227-232. DOI: 10.7868/S0044457X18020149 [Elizarova I.R., Masloboeva S.M. Composition and Homogeneity of Nb_2O_5 Solid Precursors and LiNbO_3 Batches // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. T. 63. № 2. C. 239-244. DOI: 10.1134/S0036023618020055]
26. Маслобоева С.М., Ефремов И.Н., Бирюкова И.В., Палатников М.Н. Получение и исследование монокристалла ниобата лития, легированного бором // Неорг. материалы.- 2020. - Т. 56. - № 11. - С. 1208-1214. DOI: 10.31857/S0002337X2011007X [Masloboeva S.M., Efremov I.N., Biryukova I.V., Palatnikov M.N. Growth and Characterization of a Boron-Doped Lithium Niobate Single Crystal // Inorg. Mater. 2020. T. 56. № 11. C. 1147-1152. DOI: 10.1134/S0020168520110072]
27. Mikhail Palatnikov, Nikolay Sidorov, Irina Biryukova, Olga Shcherbina, Karlis Bormanis. Growth of lithium niobate single crystals from granulated charge // Integrated Ferroelectrics. 2011. Vol. 123. pp. 148-152. DOI: 10.1080/10584587.2011.570678
28. Palatnikov M.N., Biryukova I.V., Sidorov N.V., Denisov A.V., Kalinnikov V.T., Smith P.G.R., Shur V.Ya. Growth and Concentration Dependencies of Rare-Earth Doped Lithium Niobate Single Crystals // J. Cryst. Growth. 2006. V. 291. I. 2. P. 390-397. DOI:10.1016/j.jcrysgro.2006.03.022
29. Яценко А.В., Евдокимов С.В., Палатников М.Н., Сидоров Н.В. Особенности электрических свойств кристаллов ниобата лития, выращенных из расплава с флюсом K_2O // Физика твердого тела. - 2019. - Т.61. - Б.7. - С. 1270-1276. DOI: 10.21883/FTT.2019.07.47836.379 [Yatsenko A.V., Evdokimov S.V., Palatnikov M.N., Sidorov N.V. Features of the Electrical Properties of Lithium Niobate Crystals Grown from a Melt Containing K_2O Flux // Phys. Solid State. 2019. T. 61. № 7. C. 1211-1217. DOI: 10.1134/S106378341907031X]
30. E.P. Fedorova, L.A. Aleshina, N.V. Sidorov, P.G. Chufyrev, A.A. Yanichev, M.N. Palatnikov, V.M. Voskresenskii, V.T. Kalinnikov Stoichiometry and doping effects on cation ordering in LiNbO_3 crystals // Inorganic materials. 2010. Vol. 46. № 2. pp. 206 – 211. DOI: 10.1134/S0020168510020214

31. Can Huang, Shichao Wang, Ning Ye Key. // Journal of Alloys and Compounds 2010. V.502. P.211–214. DOI:10.1016/j.jallcom.2010.04.146

32. Uda S. Intrinsic LiNbO_3 melt species partitioning at the congruent melt composition. III. Choice of the growth parameters for the dynamic congruent-state growth S. Uda, K. Shimamura, T. Fukuda // Journal of Crystal Growth. – 1995. - Vol. 155. - I. 3-4. - pp. 229-239.

33. O.V. Makarova, M.N. Palatnikov, I.V. Biryukova, N.V. Sidorov Impact of a dopant impurity electronic structure on physical properties, defect structure and features of lithium niobate doping technology // Technical physics. 2019. Vol.64. # 12. pp. 1872 – 1878. doi: 10.1134/S1063784219120168

34. Palatnikov M.N., Biryukova I.V., Makarova O.V., Efremov V.V., Kravchenko O.E., Skiba V.I., Sidorov N.V., Efremov I.N., Inorganic Materials, 2015, T. 51, №4, P. 375-379. DOI: 10.1134/S0020168515040123

35. M.N. Palatnikov, N.V. Sidorov, D.V. Manukovskaya, O. V. Makarova, L.A. Aleshina,, A.V. Kadetova Concentration threshold effect on properties of zink-doped lithium niobate crystals // Journal of American ceramic society. 2017; Vol.100, № 8, pp. 3703–3711. <https://doi.org/10.1111/jace.14851>

36. Mikhail Palatnikov, Nikolay Sidorov, Olga Makarova, Alexandra Kadetova Growth and concentration dependences of properties of $\text{LiNbO}_3\text{:Tb}$ crystals grown in a single technological cycle // Optical materials 122 (2021) 11755. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111755>

37. M.N. Palatnikov, A.V. Kadetova, L.A. Aleshina, O.V. Sidorova, N.V. Sidorov, I.V. Biryukova, O.V. Makarova Growth, structure, physical and chemical characteristics in a series of $\text{LiNbO}_3\text{:Er}$ crystals of different composition grown in one technological cycle // Optics and Laser Technology. 147 (2022) 107671 <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2021.107671>

38. M.N. Palatnikov, N.V. Sidorov, A.V. Kadetova, N.A. Teplyakova, O.V. Makarova, D.V. Manukovskaya Concentration threshold in optically nonlinear $\text{LiNbO}_3\text{:Tb}$ crystals // Optics and laser technology. 2021. Vol. 137. 106821 <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2020.106821>

39. Наумов, Г.Б. Справочник термодинамических величин / Г. Б. Наумов, Б. Н. Рыженко, И. Л. Ходаковский; Под ред. чл.-корр. АН СССР А.И. Тугаринова – М.: АТОМИЗДАТ, 1971. – 240 с.

40. NIST Chemistry WebBook [Электронный ресурс] // NIST Standard Reference Database. – 2018. - № 69. – Режим доступа: <https://webbook.nist.gov/chemistry/>.

41. База данных «Термодинамические константы веществ» [Электронный ресурс] // В.П. Глушко. - 2019. – Режим доступа: <http://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl?show=welcom.html/welcome.html>.

42. Barin, I. Thermochemical properties of inorganic substances / I. Barin, O. Knacke, O. Kubaschewski – Berlin: Springer-Verlag GmbH, 1977. – 950 p.

43. Chase, M. W. JANAF Thermochemical Tables Third Edition / M. W. Chase, C. A. Davies, J. R. Downey [et. al] – Midland: Thermal Group, 1985. – 1856 p.

44. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. К.П. Мищенко и А.А. Равделя. – 7-е изд. – Санкт-Петербург: Химия, 1974. – 200 с.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ К ГЛАВЕ 4

1. Abrahams S.C. Properties of Lithium Niobate. New York. 1989. 234 p
2. Gunter P. and Huignard J. P. Photorefractive Materials and Their Applications. Part 1. Berlin: Springer-Verlag, 2006. 243 p
3. Lines, M.E.; Glass, A.M. Principles and Application of Ferroelectrics and Related Materials; Clarendon Press: Oxford, UK, 1977; p. 680.
4. Abrahams S.C., Marsh P. Defect Structure Dependence on Composition in Lithium Niobate // *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* 1986. V. 42. № 1. P. 61-68. DOI: 10.1107/S0108768186098567
5. Hsu R., Maslen E.N., Du Boulay D., Ishizawa N. Synchrotron X-ray Studies of LiNbO_3 and LiTaO_3 // *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* 1997. V. 53. P. 420-428.
6. Weis R.S., Gaylord T.K. Lithium Niobate: Summary of Physical Properties and Crystal Structure // *J. Appl. Phys.* 1985. V. 37. P. 191-203.
7. Prokhorov A.M., Kuz'minov Yu.S. Physics and Chemistry of Crystalline Lithium Niobate. Adam Hilger. New York. 1990. 237 p.
8. Volk T., Wohlecke M. Lithium Niobate. Defects, Photorefraction, and Ferroelectric Switching. Berlin: Springer, 2008. 250 p.
9. Sidorov N.V., Teplyakova N.A., Makarova O.V., Palatnikov M.N., Titov R.A., Manukovskaya D.V., Birukova I.V. Boron Influence on Defect Structure and Properties of Lithium Niobate Crystals // *Crystals*. 2021. Vol. 11. I. 5. P. 458 (1-37). DOI: 10.3390/cryst11050458
10. Makarova O.V., Palatnikov M.N., Biryukova I.V., Teplyakova N.A., Sidorov N.V. Structure and Properties of Boron-Doped LiNbO_3 Single Crystals // *Inorg. Mater.* 2018. Vol. 54. № 1. pp. 49-54. DOI: 10.1134/S0020168518010089
11. Sidorov N.V., Teplyakova N.A., Titov R.A., Palatnikov M.N. Structural Features, Physicochemical, and Optical Characteristics of Lithium Niobate Crystals Grown from Boron-Doped Melts // *Tech. Phys.* 2018. Vol. 63. №. 12. pp. 1762-1770. DOI:10.1134/S1063784218120198
12. Sidorov N.V., Teplyakova N.A., Titov R.A., Palatnikov M.N. Photovoltaic Fields and the Secondary Structure of Nominally Pure Lithium Niobate Crystals Grown from a Boron-Doped Furnace Charge // *Tech. Phys.* 2020. Vol. 65. №. 4. pp. 627-634. DOI:10.1134/S1063784220040192
13. Sidorov N.V., Titov R.A., Voskresenskiy V.M., Palatnikov M.N. Localization of B^{3+} Cations in the LiNbO_3 Crystal Structure and its Effect on the Crystal Properties // *J. Struct. Chem.* 2021. V. 62. № 2. P. 221-229. DOI: 10.1134/S0022476621020050
14. Sidorov N.V., Palatnikov M.N., Yanichev A.A., Titov R.A., Teplyakova N.A. Structural Disorder of $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ Crystals and its Manifestation in Raman Spectra // *J. Appl. Spectrosc.* 2016. V. 83. №. 5. C. 750-756. DOI: 10.1007/s10812-016-0358-2
15. Mikhail Palatnikov, Nikolay Sidorov, Alexandra Kadetova, Roman Titov, Irina Biryukova, Olga Makarova, Diana Manukovskaya Obtaining, structure and optical properties of LiNbO_3 crystals grown from boron doped melt: a new material for laser radiation transformation // *Materials*, 2023, 16, 732. <https://doi.org/10.3390/ma16020732>

16. M. N. Palatnikov, N.V. Sidorov, D.V. Manukovskaya, O. V. Makarova, L.A. Aleshina, A.V. Kadetova Concentration threshold effect on properties of zink-doped lithium niobate crystals // Journal of American ceramic society. 2017; V.100, Is.8, P.3703–3711. <https://doi.org/10.1111/jace.14851>

17. M.N. Palatnikov, I.V. Birukova, S.M. Masloboeva, O.V. Makarova, D.V. Manukovskaya, N.V. Sidorov The search of homogeneity of LiNbO_3 crystals grown of charge with different genesis // Journal of Crystal Growth 386C (2014), pp. 113-118. doi: 10.1016/j.jcrysgro.2013.09.038

18. Masloboeva S.M., Efremov I.N., Biryukova I.V., Palatnikov M.N. Preparation and Characterization of Lithium Niobate Single Crystals Activated with Magnesium and Boron // Inorganic Materials. 2021. V. 57. № 12. P. 1271-1278. DOI: 10.1134/S0020168521120104

19. Бирюкова И.В., Ефремов И.Н., Маслобоева С.М., Палатников М.Н. Исследование влияния способа получения легированной шихты на условия выращивания монокристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B:Mg}$ и их свойства // Неорган. материалы. - 2022. - Т. 58. - № 9. - С. 982-989. DOI: 10.31857/S0002337X22090020

20. И.В. Бирюкова, И.Н. Ефремов, О.Э. Кравченко, В.А. Сандлер, Н.А. Теплякова, М.Н. Палатников. Особенности получения и свойства кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B,Mg}$ // Неорган. материалы. - 2022. - Т.58. - № 7. - С. 757-762. DOI: 10.31857/S0002337X22070065

21. Палатников М.Н., Бирюкова И.В., Маслобоева С.М., Макарова О.В., Кравченко О.Э., Яничев А.А., Сидоров Н.В. Сравнение структуры и оптической однородности кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$, выращенных из шихты различного генезиса // Неорганические материалы.- 2013. - Т.49. - № 7. - С. 765 – 770. doi: 10.1134/S0002337X19100142

22. M.N. Palatnikov, N.V. Sidorov, A.V. Kadetova, N.A. Teplyakova, O.V. Makarova, D.V. Manukovskaya Concentration threshold in optically nonlinear $\text{LiNbO}_3\text{:Tb}$ crystals // Optics and laser technology. 2021. Vol. 137. 106821 doi: <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2020.106821>

23. Zlokazov V. B., Chernyshev V. V., Journal of applied crystallography – 1992. – V. 25, – Issue 3. – P. 447-451 <https://doi.org/10.1107/S0021889891013122>

24. FULL PROF [J. Rodríguez-Carvajal, Commission on Powder Diffraction, IUCr, Newsletter. – 2001. – 26. – P. 12-19.

25. M. Ferriol, A. Dakki, M.T. Cohen-Adad, G. Foulon, A. Brenier, G. Boulon. Growth and characterization of MgO-doped single-crystal fibers of lithium niobate in relation to high temperature phase equilibria in the ternary system $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-MgO}$ // Journal of Crystal Growth 178 (1997) 529-538.

26. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов. Справочник. Вып.5. Двойные системы. Часть 2. // Ленинград: Наука,1986. - 807с.

27. М.Н. Палатников, И.В. Бирюкова, О.Э. Кравченко, С.М. Маслобоева, О.В. Макарова, В.В. Ефремов. Синтез однородно легированной Mg шихты ниобата лития и исследование влияния неметаллических примесей на свойства кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ // ЖНХ. - 2016. - Т.61. - №1. - С. 20-25. doi: 10.7868/S0044457X16010189

28. Федорова Е.П., Алешина Л.А., Сидоров Н.В., Чуфырев П.Г., Яничев А.А., Палатников М.Н., Воскресенский В.М., Калинин В.Т. Упорядочение катионов в кристаллах LiNbO_3 и твердых растворов на его основе // Неорганические материалы. – 2010. – Т.46. – № 2. – С. 247-252. doi: 10.1134/S0020168510020214

29. M.N. Palatnikov, A.V. Kadetova, L.A. Aleshina, O.V. Sidorova, N.V. Sidorov, I.V. Biryukova, O.V. Makarova Growth, structure, physical and chemical characteristics in a series of $\text{LiNbO}_3\text{:Er}$ crystals of different composition grown in one technological cycle // Optics and Laser Technology. 147 (2022) 107671 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2021.107671>

30. Палатников М.Н., Бирюкова И.В., Макарова О.В., Сидоров Н.В., Кравченко О.Э., Ефремов В.В. Выращивание крупногабаритных кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ // Неорган. материалы. – 2013. – Т. 49. – № 3. – С. 293-300. doi: 10.7868/S0002337X13030147

31. M.N. Palatnikov, N. V. Sidorov, A.V. Kadetova, L.A. Aljoshina, N.A. Teplyakova, I.V. Biryukova, O.V. Makarova Comparative study of $\text{LiNbO}_3\text{:ZnO}$ crystals grown by direct and homogeneous doping // Crystallography reports. 2020. Vol. 65. № 1. pp. 18 – 26. DOI: 10.1134/S1063774520010186

32. Эльбаум К. Субструктура кристаллов, выращенных из расплава // Успехи физических наук. – 1963. – Т. 79. – № 3. – С. 545.

33. Mikhail Palatnikov, Olga Makarova, Alexandra Kadetova, Nikolay Sidorov, Natalya Teplyakova, Irina Biryukova, Olga Tokko. Structure, optical properties and physicochemical features of $\text{LiNbO}_3\text{:Mg,B}$ crystals grown in a single technological cycle: an optical material for converting laser radiation // Materials. 2023. 16. 4541. <https://doi.org/10.3390/ma16134541>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ К ГЛАВЕ 5

1. S. C. Abrahams, H.J. Levinstein, J. M. Reddy. Ferroelectric lithium niobate polycrystal x-ray diffraction study between 24 and 1200°C // J. Phys. Chem. Solids – 1966. – Vol.27. – P. 1019 -1026. DOI:10.1016/0022-3697(66)90074-6

2 Abrahams S.C. Properties of Lithium Niobate // New York. – 1989. – P. 234.

3 S.C. Abrahams, P. March. Defect Structure Dependence on Composition in Lithium Niobate // Acta Cryst. B. – 1986. – Vol.42. – P. 61–68. DOI:10.1107/S0108768186098567

4 Gunter P., Huignard J. P. Photorefractive Materials and Their Applications. Part 1 // Berlin. Springer-Verlag – 2006. – P. 243.

5 Prokhorov A.M., Kuz'minov Yu.S. Physics and Chemistry of Crystalline Lithium Niobate. Adam Hilger // New York. –1990. – P.237.

6 Lines M.E., Glass A.M. Principles and Application of Ferroelectrics and Related Materials // Clarendon Press: Oxford, UK. – 1977. – P. 680.

7 Sidorov, N.V., Volk, T.R., Mavrin, B.N., Kalinnikov, V.T. Lithium Niobate: Defects, Photorefraction, Vibrational Spectra, Polaritons // M: Nauka. – 2003. – P. 255. (in Russian)

8 Volk T., Wohlecke M. Lithium Niobate. Defects, Photorefraction, and Ferroelectric Switching // Berlin: Springer. – 2008. – P. 250.

9 N.V. Sidorov, N.A. Teplyakova, R.A. Titov, M.N. Palatnikov. Photovoltaic Fields and the Secondary Structure of Nominally Pure Lithium Niobate Crystals Grown from a Boron-Doped Furnace Charge // Technical Physics. – 2020. – Vol. 65. – No. 4. – P. 627– 634. DOI:10.1134/s1063784220040192

10 L.O. Svaasand, M. Erikund, G. Nakken, A.P. Grand. Solid-Solution Range of LiNbO_3 // J. Cryst. Growth. – 1974. – Vol. 22. – No 3. – P. 230-232.

11 K. Lengyel, A. Peter, L. Kovacs, G. Corradi, L. Palfavi, G. Dravecz, I. Hajdara, Zs. Szaller, K. Polgar. Growth, Defect Structure, and THz Application of Stoichiometric Lithium Niobate // Appl. Phys. Rev. – 2015. – Vol. 2. – P. 040601-040628.

12 N. Sidorov, Palatnikov M., A. Kadetova. Raman Scattering in Non-Stoichiometric Lithium Niobate Crystals with a Low Photorefractive Effect // Crystals. – 2019. – Vol. 9. – P.535-538. DOI:10.1063/1.4929917

13 N.V. Sidorov, M.N. Palatnikov, L.A. Bobreva. Compositional homogeneity and optical properties stoichiometric lithium niobate crystals of various geneses // Journal of Structural Chemistry. – 2019. – Vol.60. – No 9. – P. 1434-1444. DOI:10.1134/S0022476619090026

14 M.D. Fontana, P. Bourson Microstructure and defects probed by raman spectroscopy in lithium niobate crystals and devices // Appl. Phys. Rew. – 2015. – No 2. – P.040602-1- P.040602-14. DOI:10.1063/1.4934203

15 K. Parlinsky, Z.Q. Li, Y. Kawazoe. Ab initio calculations of phonons in LiNbO_3 // Phys. Rev. B. – 2000. – Vol. 61. – No 1. – P. 272-278. DOI:10.1103/PhysRevB.61.272

16 V. Caciuc, A.V. Postnikov, G. Borstel. Ab initio structure and zone-center phonons in LiNbO_3 // Phys. Rev. B. – 2000. – Vol. 61. – No 13. – P. 8806–8813 DOI:10.1103/PhysRevB.61.8806

17 M.N. Palatnikov, N.V. Sidorov, I.V. Biryukova, O.B. Shcherbina, V.T. Kalinnikov. Granulated charge for growth of lithium niobate single crystals // Perspektivnyye Materialy. – 2011. – Vol. 2 – P.93–97.

18 M.N. Palatnikov, I.V. Biryukova, N.V. Sidorov, A.V. Denisov, V.T. Kalinnikov, P.G.R. Smith, V.Ya. Shur Growth and concentration dependencies of rare-earth doped lithium niobate single crystals. // J. Crystal Growth. – 2006. – Vol. 291. – P.390-397. DOI:10.1016/j.jcrysgro.2006.03.022

19 W.D. Johnston, I.P. Kaminov. Temperature dependence of Raman and Rayleigh scattering in LiNbO_3 and LiTaO_3 . // Phys. Rev. – 1968. – Vol.168. – Iss. 3. – P.1045-1062. DOI:10.1103/Phys. Rev.168.1045

20 Воскресенский В.М., Стародуб О.Р., Сидоров Н.В, Палатников М.Н. Исследование кластерообразования в кристаллах ниобата лития методом компьютерного моделирования // Кристаллография. – 2017. – Т. 62. – N 2. – С. 213 - 217.

21 Эльбаум К. Субструктура кристаллов, выращенных из расплава // Успехи физических наук. – 1963. – Т. 79. – N 3. – С. 545-585.

22. Li-Jie, K. Dransfeld. The effect of laser illumination on the propagation of ultrasonic waves in single crystalline lithium niobate. // *Phys. B. Condens Matter.* – 1987. – V. 68. – Iss. 1. – P. 169 – 174. DOI:10.1007/BF01304222
23. Akhmedzhanov F., Juraev F. Attenuation of Acoustic Waves in Lithium Niobate Crystals with Impurities // *France.* – 2012. – P. 2012.
24. Palatnikov M.N., Makarova O.V., Sidorov N.V. Growth and Technological Defects of Lithium Niobate Crystals of Different Chemical Composition // *Izdatel'stvo KNS RAN: Apatity, Russia.* – 2018. – P. 90. (in Russian)
25. A.A. Anikiev, M.F. Umarov. Quasi-Elastic Light Scattering in Congruent Lithium Niobate Crystals // *Optics and Spectroscopy.* – 2018. – Vol. 125. – No 1. – P. 22-27. DOI:10.1134/S0030400X18070020
26. F. Abdi, M. Aillerie, M. Fontana, P. Bourson, T. Volk, B. Maximov, S. Sulyanov, N. Rubina, M. Wöhlecke Influence of Zn doping on electrooptical properties and structure parameters of lithium niobate crystals // *Appl. Phys. B.* – 1999. – Vol. 68. – P. 795-799. DOI:10.1007/s003400050706
27. M. Aillerie, P. Bourson, M. Mostefa, F. Abdi, M.D. Fontana. Photorefractive Damage in congruent LiNbO_3 . Part I. Zinc doped Lithium Niobate Crystals // *J. Phys. Conf. Ser.* – 2013. – P. 416.
28. Palatnikov M.N., Sidorov N.V., Makarova O.V., Biryukova I.V. Fundamental Aspects of the Technology of Heavily Doped Lithium Niobate Crystals // *Izdatel'stvo KNS RAN: Apatity, Russia.* – 2017. – P. 241. (in Russian)
29. T.S. Chernaya, T.R. Volk, I.A. Verin, V.I. Simonov. Threshold concentrations in zinc-doped lithium niobate crystals and their structural conditionality // *Cryst. Rep.* – 2008. – Vol. 53. – P. 573-578. DOI:10.1134/S106377450804007X
30. Maradudin A.A. Defects and Vibrational Spectrum of Crystals: Theoretical and Experimental Aspects of the Influence of Point Defects and Disorder on Oscillations of Crystals Mir // *Moscow, Russia.* – 1968. – P. 410. (in Russian)
31. N.V. Sidorov, A.A. Yanichev, M.N. Palatnikov, A.A. Gabain. Effects of the Ordering of Structural Units of the Cationic Sublattice of $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ Crystals and Their Manifestation in Raman Spectra // *Opt. Spectrosc.* – 2014. – Vol. 116. – P. 281–290. DOI:10.1134/S0030400X14010202
32. Аникьев А.А., Сидоров Н.В., Серебряков Ю.А. Структурное упорядочение в кристаллах ниобата лития, легированных ионами Mg^{2+} , Gd^{3+} // *Журнал прикладной спектроскопии.* – 1992. – Т. 56. – N 4. – С. 670-672.
33. N.V. Sidorov, M.N. Palatnikov. Raman spectra of lithium niobate crystals heavily doped with zinc and magnesium // *Opt. Spectrosc.* – 2016. – Vol. 121. – P. 842–850. DOI:10.1134/S0030400X16120225
34. A.F. Penna, A. Chaves, S.P.S. Porto. Debye-like diffusive central mode near the phase transition in ferroelectric lithium tantalite // *Solid State Communications.* – 1976. – Vol. 19. – No 4. – P. 491-494. DOI:10.1016/0038-1098(76)90049-1
35. V.S. Gorelik. A research of connected and continuous states of dielectric crystals by Raman spectra // *Trudy FIAN* – 1982. – Vol. 132, – P. 15–140. (in Russian)
36. Penna A.F., Porto S.P.S., Wiener-Avnear E. Proceedings of the 5th International Conference on Raman Spectroscopy, edited by E.D. Schmid at all. Schulz. Freiburg. – 1976. – P. 634-639.

37 Y. Okamoto, Wang Pin-chu, J.F. Scott. Analysis of quasielastic light scattering in LiNbO_3 near T_c // *Phys. Rev. B.* – 1985. – Vol.32. – No 10. – P. 6787-6792. DOI:10.1103/PhysRevB.32.6787

38 L. Catchen Gary, M. Spaar David. Order-disorder effects in the phase transitions of LiNbO_3 and LiTaO_3 measured by perturbed-angular-correlation spectroscopy // *Phys. Rev. B.* – 1991.– Vol. 44. – No 22. – P. 12137- 12145. DOI:10.1103/PhysRevB.44.12137

39 N.V. Sidorov, A.A. Kruk, A.A. Yanichev, M.N. Palatnikov, B.N. Mavrin. Temperature investigations of Raman spectra of stoichiometric and congruent lithium niobate crystals // *Opt. Spectrosc.* – 2014. – Vol. 117. – P. 560–571. DOI:10.1134/S0030400X14100208

40 N. V. Sidorov, M.N. Palatnikov, A.A. Yanichev, D.V. Manukovskaya. Comparative investigation of the LiNbO_3 crystals Raman spectra in the temperature range 100-400 K // *Vibrational spectroscopy.* – 2018. – Vol. 96. – P. 19 – 25. DOI:10.1016/j.vibspec.2018.02.005

41 Аникьев А.А., Горелик В.С., Умаров Б.С. Препринт ФИАН СССР М.– 1984. – N 154. - С.24.

42 A.A. Anikiev. The density of one- and two-particle states in lithium niobate crystals // *Eng. J. Sc. Innov.* – 2013. – Vol.19. – P. 837–842. (in Russian). DOI:10.18698/2308-6033-2013-7-837.

43 N.R. Chowdhury, J.E. Peckham, J. D.H. Saunderson. A neutron inelastic scattering study of LiNbO_3 // *J. Phys. C: Solid State Phys.* – 1978. – Vol. 11. – No 8. – P. 1671 - 1684. DOI: 10.1088/0022-3719/11/8/029

44 N.V. Surovtsev, V.K. Malinovsky, A.M. Pugachev, A.P. Shebanin. The nature of low-frequency Raman scattering in congruent melting crystals of lithium niobite // *Phys. Solid State.* – 2003. – Vol.45. –P. 534–541. DOI:10.1134/1.1562243

45 Сидоров Н.В., Чуфырев П.Г., Палатников М.Н., Калинин В.Т. Дефекты, фоторефрактивные свойства и колебательный спектр кристаллов ниобата лития разного состава // *Нано- и микросистемная техника.* – 2006. – № 3. – С.12-17.

46 Feder J. Local Properties at Phase Transition. // Edited by K.A. Muller and A. Rigamonti, North- Holland, Amsterdam. – 1976. – P. 312.

47 A.D. Bruce, R.A. Cowley. Structural Phase Transition III. Critical dynamics and quasi-elastic scattering // *Adv. Phys.* –1980. – Vol.29. – P.219-321. doi:10.1080/00018738000101366

48 Кривоглаз М.А. Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов в неидеальных кристаллах. М.: Наука, 1967. – 336 с.

49 J. Jackle. In: *Amorphous Solids: Low-Temperature Properties* / Ed. W.A. Phillips. Springer, Berlin. – 1981. – P. 278

50 Струков Б.А., А.П.Леванюк. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. М.:Наука, 1995. – 238 с.

51 R. Fernandes-Ruiz, D. Martin, Y. Marero, V. Bermudez. Anomalous structural features of LiNbO_3 observed using neutron diffraction // *Phys. Rew.* – 2005. – Vol.72. – P.184108-1 – 184108-184108-52.

52 A. Golubovic, R. Gajic, I. Hinic, A. Valcic. Phonon anomalies in optical spectra of LiNbO_3 single crystals // J.Serb.Chem.Soc. – 2004. – Vol.69. – No 6. – P.493-502. DOI:10.2298/JSC0406493G

53 Евдокимов С. В., Шостак Р. И., Яценко А. В. Аномалии пьезоэлектрических свойств кристаллов LiNbO_3 конгруэнтного состава // Физика твердого тела. – 2007. – Т.49. – N 10. – С.1866-1870.

54 Шостак Р. И., Евдокимов С. В., Яценко А. В. Анализ температурной зависимости спонтанной поляризации кристаллов LiNbO_3 // Кристаллография. – 2009. – Т.54. – N 3. – С.527-531.

55 Палатников М.Н., Сандлер В.А., Сидоров Н.В., Гурьянов А.В., Калинин В.Т. Аномальный рост униполярности в легированных кристаллах ниобата лития в области температур 300-400К // Физика твердого тела. – 2000. – Т.42. – N 2. – С.1456-1464.

56 Сидоров Н.В., Крук А.А., Яничев А.А., Палатников М.Н., Маврин Б.Н. Температурные исследования спектров комбинационного рассеяния света стехиометрического и конгруэнтного кристаллов ниобата лития // Оптика и спектроскопия. – 2014. – Т. 116. – N 4. – С. 577-589.

57 Яценко А.В., Евдокимов С.В., Палатников М.Н., Сидоров Н.В. Особенности электрических свойств кристаллов ниобата лития, выращенных из расплава с флюсом K_2O // Физика твердого тела. – 2019. – Т.61. – N 7. – С. 1270-1276.

58 Иванов В.И., Карпец Ю.М., Климентьев С.В. Термостимулированные токи в несимметричной сэндвичной структуре металл-сегнетоэлектрик металл – Хабаровск: ДВГУПС. – 2007. – 68с.

59 Шалдин Ю.В., Габриэлян В.Т., Матыясик С. Пьезоэлектрические свойства реальных монокристаллов LiNbO_3 , выращенных из конгруэнтного расплава // Кристаллография. – 2008. – Т.53. – N 5. – С.896-902.

60 Палатников М.Н., Сандлер В.А., Сидоров Н.В., Макарова О.В., Бирюкова И.В., Ефремов И.Н., Иваненко Д.В. Спонтанная поляризация и аномалии диэлектрических, пьезоэлектрических свойств и проводимости исходно полидоменных сильно легированных кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ // ФТТ. – 2015. – Т.57. – N 8. – С. 1515-15020.

61 Фам Май Ан. Исследование физических аномалий в монокристалле LiNbO_3 // Автореф. Дисс. к.ф.-м.н. Волгоград. – 2014. – 17 с.

62 Зазнобин Т.О. Термостимулированные процессы переключения в ниобий содержащих фоторефрактивных сегнетоэлектриках ниобате лития и ниобате бария-стронция// Автореф. дис. к.ф.м.н. – Тверь. – 2005. – 24 с.

63 K. Lengyel, A. Peter, L. Kovacs, G. Corradi, L. Palfavi, G. Dravecz, I. Hajdara, Zs. Szaller, K. Polgar. Growth, Defect Structure, and THz Application of Stoichiometric Lithium Niobate // Appl. Phys. Rev. – 2015. – Vol. 2. – P. 040601-040628. .

64 V.Ya. Shur, A.R. Akhmatkhanov, I.S. Baturin. Micro- and nano-domain engineering in lithium niobate // Appl. Phys. Rew. – 2015. –Vol. 2. – P.040604-1-040604-22. DOI:10.1063/1.4928591

65 Коханчик Л.С., Палатников М.Н., Щербина О.Б. Регулярные доменные структуры, созданные электронным лучом в стехиометрических кристаллах LiNbO_3 // ФТТ – 2012. – Т.54. – N. 5. – С.905-907.

66 Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Стефанович С.Ю., Калинин В.Т. Совершенство кристаллической структуры и особенности образования ниобата лития // Неорганические материалы. – 1998. – Т.34. – N.8. – С. 903-910.

67 М.Н.Палатников, О.В.Макарова, Н.В.Сидоров. Ростовые и технологические дефекты кристаллов ниобата лития различного химического состава. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2018. – 89с.

68 Ахмадулин И.Ш., Голенищев-Кутузов В.А., Мигачев С.Ф. Электронная структура глубоких центров в LiNbO_3 // Физика твердого тела. – 1998. – Т.40. – N.6. – С.1109-1116.

69 Li Yanlu, Li Lili, Cheng Xiufend, Xianhao Z. Microscopic Properties of Mg in Li and Nd Sites of LiNbO_3 by First-Principle Hybrid Functional: Formation and Related Optical // J. Phys. Chem. – 2017. – Vol.121. –P.8968-8975. DOI:10.1021/acs.jpcc.7b01274

70 Блистанов А.А., Любченко В.М., Горюнова А.Н. Рекомбинационные процессы в кристаллах LiNbO_3 // Кристаллография. – 1998. – Т.43. – N 1. – С.86-91.

71 M.N. Palatnikov, N.V. Sidorov. Some fundamental points of technology of lithium niobate and lithium tantalite single crystals. In. Oxide electronics and functional properties of transition metal oxides // NOVA Sience Publichers. USA. – 2014. – P. 31-168.

72 L.O. Svaasand, M. Erikrund, G. Nakken, A.P. Grand. Solid-Solution Range of LiNbO_3 // J. Cryst. Growth. – 1974. – Vol. 22. – No 3. – P. 230-232.

73 Сидоров Н.В., Пикуль О.Ю., Теплякова Н.А., Палатников М.Н. Лазерная коноскопия и фотоиндуцированное рассеяние света в исследованиях свойств нелинейно-оптического кристалла ниобата лития. М.:РАН, 2019. –350с.

74 Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Теплякова Н.А., Сюй А. В., Киле Е. О., Штарев Д.С. Фотоэлектрические поля и ширина запрещенной зоны в легированных кристаллах ниобата лития // Неорганические материалы. – 2018. – Т. 54. –N 6. –С. 611-615.

75 M.N. Palatnikov, D.V. Manukovskaya, N.V. Sidorov, V.V.Efremov, O.V.Makarova. Formation of ordered defect structures in lithium niobate crystals of different chemical composition at non-equilibrium processes of different nature // Optical Materials. – 2019. – Vol.90. – P.51-56. DOI:10.1016/j.optmat.2019.02.017

76 Обуховский В.В. Процессы фоторефрактивного рассеяния света в кристаллах // Автореф. дис. д.ф.-м.н. Киев. –1989. –25 с.

77 Максименко В.А., Сюй А.В., Карпец Ю.М. Фотоиндуцированные процессы в кристаллах ниобата лития. М.: Физматлит, 2008. – 96 с.

78 Сидоров Н.В., Антонычева Е.А., Сюй А.В., Палатников М.Н. Фоторефрактивные свойства монокристаллов ниобата лития стехиометрического состава // Кристаллография. – 2010. – Т.55. –N 6. – С.1079-1084.

79 Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Калинин В.Т. Микроструктурные дефекты и проявление эффекта фоторефракции в сегнетоэлектрическом моно-

кристалле ниобата лития // Доклады академии наук. – 2011. – Т. 441. – N 2. – С. 209-213.

80 S.M. Kostritskii, O.G. Sevostyanov Influence of intrinsic defects on light-induced changes in the refractive index of lithium niobate // Appl. Phys. B. – 1997. – Vol.65. – P.527-533. DOI:10.1007/s003400050308

81 Смирнов М.В., Сидоров Н.В., Палатников М.Н. Люминесцентные свойства нестехиометрических кристаллов ниобата лития различного состава и генезиса (обзор) // Оптика и спектроскопия. – 2022. – N 1. – С. 171-183.

82 Smirnov M., Manukovskaya D., Sidorov N., Palatnikov M.. Features of the defect structure and luminescence of nominally pure lithium niobate crystals produced using different technologies // Materials. – 2022. – Vol. 15. – P.3-23. DOI:10.3390.

83 N.V. Sidorov, N.A. Teplyakova, O.V. Makarova, M. N. Palatnikov, R.A. Titov, D.V. Manukovskaya, I.V. Birukova. Boron influence on defect structure and properties of lithium niobate crystals // Crystals. 2021. – Vol. 11. P. 458 – 490. DOI:10.3390/cryst.11050458 Q2

84 M.N. Palatnikov, N.V. Sidorov, A. Kadetova, R.A. Titov, I.V. Biryukova, O.V. Makarova, D.V. Manukovskaya. Obtaining, structure and optical properties of LiNbO_3 crystals grown from boron doped melt: a new material for laser radiation transformation // Materials. – 2022. – Vol.15. – P.1-16. DOI:10.3390

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ К ГЛАВЕ 6

1. V. Kemlin, D. Jegouso, J. Debray, E. Boursier, P. Segonds, B. Boulanger, H. Ishizuki, T. Taira, G. Mennerat, J. Melkonian, A. Godard. Dual-wavelength source from 5% MgO:PPLN cylinders for the characterization of nonlinear infrared crystals // Optics Express, 2013, Vol. 21, № 23, p. 28886-28891. <https://doi.org/10.1364/OE.21.028886>

2. R.T. Murray, T.H. Runcorn, S. Guha, J.R. Taylor. High average power parametric wavelength conversion at 3.31–3.48 μm in MgO:PPLN // Optics Express, 2017, Vol. 25, Issue 6, p. 6421-6430. <https://doi.org/10.1364/OE.25.006421>

3. V. Ya. Shur, A. R. Akhmatkhanov, I. S. Baturin. Micro- and nano-domain engineering in lithium niobate // Applied Physics Reviews, 2015, Vol. 2, Issue 4, p. 040604. <https://doi.org/10.1063/1.4928591>

4. Dismas K. Choge, Huaixi Chen, Lei Guo, Guangwei Li, Wanguo Liang. Simultaneous second-harmonic, sum-frequency generation and stimulated Raman scattering in MgO:PPLN // Materials 2018, Vol. 11, p. 2266. <https://doi.org/10.3390/ma1112266>

5. Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников, Н.А. Теплякова, И.В. Бирюкова, Р.А. Титов, О.В. Макарова, С.М. Маслобоева. Монокристаллы ниобата и танталата лития разного состава и генезиса. М.: РАН, 2022. - 288 с. ISBN 978-5-907366-92-3

6. Н.В. Сидоров, Т.Р. Волк, Б.Н. Маврин, В.Т. Калинин. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны. М.: Наука, 2003. - 255 с.

7. М.Н.Палатников, Н.В.Сидоров, О.В.Макарова, И.В.Бирюкова. Фундаментальные аспекты технологии сильно легированных кристаллов ниобата лития. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2017. 241 с.

8. А.В.Кадетова. Дефекты структуры и нелинейно-оптические свойства легированных кристаллов ниобата лития. Дис. к.ф.-м.н. Москва, МГУ. 2023. 162 с.

9. Палатников М. Н., Сидоров Н. В., Бирюкова И. В., Щербина О. Б., Калинин В. Т. Гранулированная шихта для выращивания монокристаллов ниобата лития // Перспективные материалы. - 2011. - № 2. - С. 93-97.

10. Н. В. Сидоров, О. Ю. Пикуль, Н. А. Теплякова, М. Н. Палатников. Лазерная коноскопия и фотоиндуцированное рассеяние света в исследованиях свойств нелинейно-оптического кристалла ниобата лития. Москва: РАН, 2019. - 350 с. Sidorov, N. V. Laser conoscopy and photoinduced light scattering in research of properties of optically nonlinear lithium niobate crystal / N.V. Sidorov, O. Y. Pikoul, N. A. Teplyakova, M. N. Palatnikov. - M.: RAS, 2019. – 350 p. (In Russian)

11. Ахмадуллин И.Ш., Голенищев-Кутузов В.А., Мигачев С.А., Мионов С.П. Низкотемпературная электропроводность кристаллов ниобата лития конгруэнтного состава // ФТТ. - 1998. - Т. 40. - N 7. - С. 1307-1309. DOI: нет[Akhmadullin I.Sh., Golenishchev-Kutuzov V.A., Migachev S.A., Mironov S.P. Low-temperature electrical conductivity of congruent lithium niobate // Physics of the Solid State. 1998. T. 40. N7. C. 1190-1192. DOI: 10.1134/1.1130517]

12. А. А. Блистанов, В. М. Любченко, А. Н. Горюнов. Рекомбинационные процессы в кристаллах LiNbO_3 // Кристаллография. – 1998. - Т. 43. - Вып. 1. - С. 86-91. A. A. Blistanov, V. M. Lyubchenko, A. N. Goryunov. Recombination processes in LiNbO_3 crystals // Crystallography Reports, 1998, Vol. 43, Issue 1, p. 78-82.

13. M. Goulikov, M. Imlau, Th. Woike. Photorefractive parameters of lithium niobate crystals from photoinduced light scattering // Physical Review B, 2008, Vol. 77, Issue 23, p. 235110. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.235110>

14. В.С.Горелик, С. Д. Абдурахмонов. Обертонное комбинационное рассеяние света в легированных тербием монокристаллах ниобата лития // Кристаллография. – 2022. - Т. 67. - Вып. 2. С. 295-298. V. S. Gorelik, S. D. Abdurakhmonov. Overtone Raman scattering in lithium niobate single crystal doped with terbium // Crystallography Reports, 2022, Vol. 67, Issue 2, p. 252-255. <https://doi.org/10.1134/S1063774521060110>

15. С.Д.Абдурахмонов, В.С.Горелик. Обертонное комбинационное рассеяние света в монокристаллах танталата лития// Оптика и спектроскопия. - 2019. - Т.27. - №4. - С.532-535.

16. A. A. Anikiev, M. F. Umarov, J. F. Scott. Processing and characterization of improved congruent lithium niobate // AIP Advances, 2018, Vol. 8, p. 115016. <https://doi.org/10.1063/1.5055386>

17. А. А. Аникьев, М. Ф. Умаров. Квазиупругое рассеяние света в конгруэнтных кристаллах ниобата лития // Оптика и спектроскопия. - 2018. - Т. 125. - Вып. 1. - С. 19-24. A. A. Anikiev, M. F. Umarov. Quasi-elastic light scattering in congruent lithium niobate crystals // Optics and Spectroscopy, 2018, Vol. 125, Issue 1, p. 22-27. <https://doi.org/10.1134/S0030400X18070020>

18. Н.В.Сидоров, М.Н.Палатников. Спектры комбинационного рассеяния света сильно легированных магнием и цинком кристаллов ниобата лития// Оптика и спектроскопия. - 2016. - Т. 121. - №6. - С.907- 915. Sidorov N.V., Palatnikov M.N. Raman spectra of lithium niobate crystals heavily doped with zinc and magnesium // Optics and Spectroscopy. 2016. V. 121. № 6. P. 842-850.
19. R. Quispe-Siccha, E. V. Mejía-Uriarte, M. Villagrán-Muniz, D. Jaque, J. García Solé, F. Jaque, R. Y. Sato-Berrú, E. Camarillo, A. J. Hernández, S. H. Murrieta. The effect of Nd and Mg doping on the micro-Raman spectra of LiNbO_3 single-crystals // Journal of Physics: Condensed Matter, 2009, Vol. 21, Issue 14, p. 145401. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/14/145401>
20. M. K. R. Rahman, B. Riscob, R. Bhatt, I. Bhaumik, S. Ganesamoorthy, N. Vijayan, G. Bhagavannarayana, A. Kumar Karnal, L. Nair. Investigations on crystalline perfection, Raman spectra and optical characteristics of transition metal (Ru) co-doped Mg:LiNbO_3 single crystals // ACS Omega, 2021, Vol. 6, Issue 16, p. 10807–10815. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c00452>
21. M.R. Tejerina, K. Pereira da Silva, A.R. Goñi, G.A. Torchia. Hydrostatic-pressure dependence of Raman-active optical phonons in Nd:Mg:LiNbO_3 // Optical Materials, 2013, Vol. 36, Issue 2, p. 581-583. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2013.10.030>
22. N.Sidorov, M.Palatnikov, A.Pyatyshev, A.Skrabatun. Investigation of the Structural Perfection of a $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}^{3+}(0.003)\text{:Mg}^{2+}(0.65 \text{ wt.}\%)$ Double-Doped Single Crystal Using the Raman Spectra Excited by Laser Lines in the Visible (532 nm) and Near-IR (785 nm) Regions. Applied Sciences. 2023. V.13. P.2348-2362. <https://doi.org/10.3390/app13042348>.
23. Y. Okamoto, Ping-chu Wang, J.F. Scott. Analysis of quasielastic light scattering in LiNbO_3 near TC // Physical Review B, 1985, Vol. 32, Issue 10, p. 6787-6792. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.32.6787>
24. N. Sidorov, M. Palatnikov, A. Pyatyshev. Raman scattering in double-doped single crystal $\text{LiTaO}_3\text{:Cr}(0.2)\text{:Nd}(0.45 \text{ wt.}\%)$ // Photonics, 2022, Vol. 9, Issue 10, p. 712. <https://doi.org/10.3390/photonics9100712>
25. N. Sidorov, M. Palatnikov, A. Pyatyshev, P. Sverbil. Second-order Raman scattering in ferroelectric ceramic solid solutions $\text{LiNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_3$ // Crystals, 2022, Vol. 12, Issue 4, p. 456. <https://doi.org/10.3390/cryst12040456>
26. M. Palatnikov, N. Sidorov, A. Pyatyshev, A. Skrabatun. Comparison of Raman spectra of optically nonlinear $\text{LiTaO}_3\text{:Cr}^{3+}(0.005 \text{ wt}\%)$ crystal laser excited in visible (532 nm) and near-IR (785 nm) areas // Photonics, 2023, Vol. 10, Issue 4, p. 439. <https://doi.org/10.3390/photonics10040439>
27. M.N. Palatnikov, N.V. Sidorov, A.V. Kadetova, N.A. Teplyakova, O.V. Makarova Concentration threshold in optically nonlinear $\text{LiNbO}_3\text{:Tb}$ crystals. Optics and laser technology. 2021. V.137. P.106821-106832.
28. W.Ryba-Romanowski, S.Golab, G. Dominiak-Dzik, M.N.Palatnikov, N.V. Sidorov. Influence of temperature on luminescence of terbium ions in LiNbO_3 , Appl. Phys. Lett., V.78, N 23, 2001, P.3610-3611.

29. N. Sidorov, M. Palatnikov, A.Kadetova. Raman Scattering in Non-Stoichiometric Lithium Niobate Crystals with a Low Photorefractive Effect. Crystals. 2019. 9 (10). 535. <https://doi.org/10.3390/cryst9100535>

30. Сидоров Н. В., Маврин Б. Н., Чуфырев П. Г., Палатников М. Н. Фононные спектры монокристаллов ниобата лития. Под ред. В. Т. Калинин. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2012. - 215 с.

31. Sidorov, N. V., Kruk, A. A., Yanichev, A. A., Palatnikov, M. N., Mavrin B. N. Temperature investigations of Raman spectra of stoichiometric and congruent lithium niobate crystals. Optics and Spectroscopy. 2014. V. 117. P. 560-571.

32. V.Caciuc, A.V. Postnikov, G.Borstel. Ab initio structure and zone-center phonons in LiNbO_3 . Phys. Rev. B 61. 2000. V.13. P. 8806-8813.

33. O.Sidorova, A. Kadetova, N.Teplyakova, M.Palatnikov, L.Aleshina, N. Sidorov Superstructure of Non-stoichiometric Lithium Niobate Crystals. Journal of Solid State Chemistry. 2020. Vol. 282. P.121109-121119.

34. Л. А. Алешина, О.В.Сидорова, А. В. Кадетова, Н. В. Сидоров, Н.А.Теплякова, М. Н. Палатников. Упорядоченная подрешетка дефектов в кристалле ниобата лития// Неорганические материалы. - 2019. - Т.55. - №7. - С. 738-743. A. Aleshina, O. V. Sidorova, A. V. Kadetova, N. V. Sidorov, N. A. Teplyakova, M. N. Palatnikov. Ordered Defect Lattice in Lithium Niobate Crystals. Inorganic Materials. 2019. Vol. 55. No. 7. pp. 692–697.

35. Воскресенский В. М., Стародуб О. Р., Сидоров Н. В., Палатников М. Н. Исследование кластерообразования в кристаллах ниобата лития методом компьютерного моделирования // Кристаллография. - 2017. - Т. 62. - № 2. - С. 213-217.

36. O.R.Starodub, V.M.Voskresenskii, N.V.Sidorov, M.N.Palatnikov. Computer simulation of the cluster structure of an oxygen-octahedral lithium niobate crystal// Integrated Ferroelectrics, 2020, 212:**, DOI: 10.1080/10584587.2020.1819033

37. Л.А.Бобрева Л.А. Физико-химические основы технологий оптически высокосовершенных номинально чистых и легированных нелинейно-оптических монокристаллов ниобата лития с низким эффектом фоторефракции. Дис. к.т.н. Апатиты. 2020. 184 с.

38. Volk T., Wohlecke M. Lithium Niobate. Defects, Photorefraction, and Ferroelectric Switching. Berlin: Springer, 2008. 250 p.

39. M.H. Cohen, and J. Ruvalds. Two-Phonon Bound States. Physical Review Letters (1969) Vol. 23, pp. 1378-1381. DOI: 10.1103/PhysRevLett.23.1378

40. J. Ruvalds, A. Zawadowski. Two-Phonon Resonances and Hybridization of the Resonance with Single-Phonon States. Physical Review B (1970) Vol. 2, pp. 1172-1175. DOI: 10.1103/PhysRevB.2.1172

41. J. Ruvalds, and A. Zawadowski. Resonances of two phonons from different dispersion branches. Solid State Communications (1971) Vol. 9, pp. 129-132. DOI: 10.1016/0038-1098(71)90271-7.

42. V.M. Agranovich, and I.T. Lalov. Biphonons, Fermi Resonance and Polariton Effects in the Theory of Raman Scattering of Light in Crystals. Journal of Experimental and Theoretical Physics. 1972. Vol. 34. P. 350-355.

43. V. S.Gorelik. The investigation of bound and continuum vibrational states of dielectric crystals by the scattering of light method. Proceedings Lebedev institute. 1982.V. 132. P. 1-140.

44. N.V. Sidorov, M.N. Palatnikov, V.S. Gorelik, P.P. Sverbil Second-order Raman spectra of a $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ crystal // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 266 (2022) 120445 <https://doi.org/10.1016/j.saa.2021.120445>

45. A.A. Anikiev, N.V.Sidorov, M.N.Palatnikov, M.F.Umarov M.F., E.N.Anikieva. Parametrization of nonstoichiometric lithium niobate crystals with different states of defectivity. *Optical materials*. 2021. V.111. P.110729-110731.

46. V.S.Gorelik, P.P.Sverbil. Raman scattering by longitudinal and transverse optical vibrations in lithium niobate single crystals. *Inorg. Mater.*, 2015. V. 51. № 11. P. 1104-1110.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ К ГЛАВЕ 7

1. Zeng H., Wu M, Wang HQ., Kang JY. Tuning the magnetic and electronic properties of strontium titanate by carbon doping // *Frontiers of physics*. – 2021.– Vol. 16. –№ 4. – 43501 DOI: 10.1007/s11467-020-1034-9.

2. Xiao XB, Liu BG. Freestanding perovskite oxide monolayers as two-dimensional semiconductors. // *Nanotechnology*. – 2021. – Vol. 32, № 14. 145705 DOI: 10.1088/1361-6528/abd4a0.

3. Alkathy MS., Raju KCJ., Eiras JA. Colossal dielectric permittivity and high energy storage efficiency in barium strontium titanate ceramics co-doped with bismuth and lithium. // *Journal of physics D - Applied physics*. – 2021.– Vol. 54 – №12. – 125501. DOI: 10.1088/1361-6463/abd12b.

4. Khan MA., Braic L., AlSalik Y., Idriss H. Growth of epitaxial strontium titanate films on germanium substrates using pulsed laser deposition // *Applied surface science*. – 2021– Vol. 542. DOI: 10.1016/j.apsusc.2020.148601.

5. Zhu ZR., Wei K., Li H., Li XP., Li BP., Gu XY., Chen LL., Zhou JY., Pan XJ., Wang YQ. High-sensitivity photoelectrochemical visible-blind ultraviolet detector using SrTiO_3 nanocrystalline for weak irradiation // *Journal of physics D - Applied physics*. – 2021– Vol. 54 – № 9. DOI: 10.1088/1361-6463/abc8b6.

6. Zhang HM., Dong WF., Meng QL., Yin N., Liu ZM., Lu XW., Ge BH., Li YZ., Shi Q., Wang LL., Xue QK., Jiang P., Bao XH. Interface-enhanced superconductivity in multi-grain $(\text{FeSe})_{1-x}(\text{SrTiO}_3)_x$ composites // *Superconductor science & technology*. – 2021– Vol. 34. – № 3. DOI: 10.1088/1361-6668/abd28f.

7. Rizwan M., Khadija Z., Mahmood T., Gillani SSA., Khan MI. Alteration impact of electronic properties of c- SrTiO_3 on optical response due to Ca inclusion: A DFT study. // *Physica B - Condensed matter*. – 2021 – Vol. 602. DOI: 10.1016/j.physb.2020.412553.

8. Devi NY., Vijayakumar K., Rajasekaran P., Nedunchezian ASA., Sidharth D., Masaru S., Arivanandhan M., Jayavel R. Effect of Gd and Nb co-substitution on enhancing the thermoelectric power factor of nanostructured SrTiO_3 //

Ceramics international. – 2021– Vol. 47. № 3. – pp. 3201-3208. DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.09.158.

9. Fang XF., Ding K., Minnert C., Nakamura A., Durst K. Dislocation-based crack initiation and propagation in single-crystal SrTiO₃. // Journal of materials science.– 2021 – Vol. 56. № 9 pp. 5479-5492 DOI: 10.1007/s10853-020-05587-2

10. U. N. Gries, M. Kessel, F.V.E. Hensling, R. Dittmann, M. Martin and R. A Behavior of cation vacancies in single-crystal and in thin-film SrTiO₃: The importance of strontium vacancies and their defect associates. // Physical review. Materials –Vol. 4, № 12. – 123404. DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.4.123404

11. Mohammad A., Stocker H., Mehner E., Hanzig J., Meyer DC. Field-induced piezoelectricity in SrTiO₃ at room temperature determined by interferometric measurement // Journal of applied physics – 2020. – Том 128. – № 21. DOI: 10.1063/5.0025611.

12. Fang XF., Ding K., Janocha S., Minner C., Rheinheimer W., Fromling T., Durst K., Nakamura A., Rodel J. Nanoscale to microscale reversal in room-temperature plasticity in SrTiO₃ by tuning defect concentration // Scripta materialia. –2020. – Vol. 188. – pp. 228-232. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2020.07.033.

13. Hemberger J., Lunkenheiner P., Viana R., Boehmer R., Loidl A. // Physical review B. – 1995. – Vol. 52. – P. 13159 – 13162.

14. Spinelly A., Torija M.A., Liu C., Jan C., Leighton C. // Physical review B. – 2010. – Vol. 81.– pp. 155110-1 – 155110-14.

15. Son J., Moetakef P., Jalan B., Bierwagen O., Wright N.J., Engel-Herbert R., Stemmer S. // Nature Materials. – 2010. – Vol.9. – pp. 482 – 484.

16. A.I. Dedyk, A.A. Semenov, Yu. V. Pavlova, P.Yu. Belyavskii, A.A. Nikitin, O.V. Pakhomov, I.L. Mylnikov Photoelectrical properties of strontium titanate // Technical physics. –2015. – Vol.60. – pp. 624 – 627. DOI: 10.1134/S1063784215040088.

17. T. Sakudo, H. Unoki. Dielectric Properties of SrTiO₃ at Low Temperatures. // Physical Review Letters. – 1971. – Vol. 26. – № 14. – pp. 851 – 853.

18. J. H. Barrett, Dielectric Constant in Perovskite Type Crystals. // Physical review. – 1952. – V.86. – p. 118. DOI:https://doi.org/10.1103/PhysRev.86.118.

19. Rhodes W.H., Kingery W.D. Dislocation Dependence Cationic Diffusion in SrTiO₃ // Journal of the American Ceramic Society. – 1966. – Vol. 49. № 10. – pp. 521 – 526.

20. M.N. Palatnikov, V.A.Sandler, N. V. Sidorov, S.M. Masloboeva, O.V. Makarova A study of electrical characteristics of crystals homogeneously doped LiNbO₃:Zn,Mg in the temperature range of 450 – 900K // Technical physics. – 2020. – Vol. 65. № 12. – pp. 1987–1993. DOI: 10.1134/S1063784220120208.

21. Palatnikov M.N., Sandler V.A., Sidorov N.V., I.V. Birukova, O.V. Makarova Electrical Conductivity and Dielectric Permittivity of Directly Doped LiNbO₃:Zn,Mg Crystals in the Temperature Range 450–900 K // Inorganic Materials. – 2020. – Vol. 56. №. 9. – pp. 955–961. https://doi.org/10.1134/S0020168520080129

22. Guanfeng Xu, Jianbin Zhu, Bing Xiao, Xiaolong Yang, Xiu Wang Investigation of the second-harmonic generation in LiNbO₃:Zn+Mg single crystals // Crystal Research and Technology // –1996. – Vol. 31, № 2. – P. K20 – K23.

23. Xiaolong Yang, Guanfeng Xu, Heping Li, Jianguo Zhu, Xiu Wang Optical absorption edge of $\text{Zn}+\text{Mg}:\text{LiNbO}_3$ // *Crystal Research and Technology*. – 1996. – Vol. 31, № 4. – pp. 521 – 527.
24. Palatnikov M.N., Sandler V.A., Sidorov N.V., Makarova O.V., Biryukova I.V., Efremov I.N., Ivanenko D.V. Spontaneous unipolarity and anomalies of the dielectric and piezoelectric properties and electrical conductivity of initially heavily doped polydomain $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ crystals // *Physics of the Solid State* // 2015. Vol.. 57. № 8. – pp. 1541-1546. DOI: 10.1134/S1063783415080235
25. Palatnikov M.N., Sandler V.A., Sidorov N.V., Makarova O.V. anomalous dielectric and piezoelectric properties and electrical conductivity of heavily doped $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ crystals // *Inorganic Materials*. – 2016. – Vol. 52. № 2. – pp. 147-152. DOI: 10.1134/S0020168516020114
26. Palatnikov M.N., Sandler V.A., Sidorov N.V., Biryukova I.V., Makarova O.V. Dielectric and piezoelectric properties and electrical conductivity of $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$ crystals in a wide range of dopant concentrations // *Inorganic Materials*. – 2016. – Vol. 52, № 12. – pp. 1291-1296.
27. M.N. Palatnikov , V.Ya. Yatsenko, V.A. Sandler , N. V. Sidorov , O.V. Makarova, D.V. Manukovskaya Dielectric properties and electrical conductivity of $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ crystals in the temperature range 310 – 900 K // *Solid state ionics*. – 2020. – Vol.345. – P.115178 . DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2019.115178>
28. Palatnikov M.N., Sandler V.A., Makarova O.V., Sidorov N.V., Manukovskaya D.V., Efremov I.N., Biryukova I.V., K. Bormanis Anomalies of dielectric, piezoelectric properties and conductivity in highly doped single domain $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ crystals // *Integr. Ferroelectrics*. – 2016. – Vol. 173. № 1. – pp. 119-127. DOI: <https://doi.org/10.1080/10584587.2016.1186431>.
29. Stumpe R., Wagner D., Bauerle D. Influence of Bulk and Interface Properties on the Electric Transport in ABO_3 Perovskites // *Physica Status Solidi (a)*. – 1983. – Vol. m75. – pp. 143 – 153.
30. Zhi Yu, Chen Ang, Cross L.E. Oxygen-vacancy-related Dielectric Anomalies in $\text{La}:\text{SrTiO}_3$ // *Applied Physics Letters*. – 1999. – Vol. 74. № 20. – pp. 3044 – 3046.
31. *Physics of Electrolytes: Transport processes in solid electrolytes and in electrodes* / edited by J. Hladik V1., London, New York: Academic Press, 1972. 516 p.
32. Jonscher A.K. *Dielectric relaxation in solids*. London: Chelsea Dielectrics Press. 1983. 380 p.
33. Tsai T.Y., Whitmore D.H. Nonlinear least-squares analysis of complex impedance and admittance data for solid electrolytes // *Solid State Ionics*. – 1982. – Vol. 7. – pp. 129 - 139.
34. M.N. Palatnikov, V.A. Sandler, N. V. Sidorov, O.V. Makarova, D.V. Manukovskaya High temperature ion conductivity and associated defects in oxygen-octahedral structures // *Solid State Ionics*. – 2022. – Vol. 381 – P. 115955. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2022.115955>

ПРИЛОЖЕНИЕ

Структурные дефекты в кристаллах ниобата лития (LiNbO_3) по стадии их появления в процессе получения кристаллического материала можно условно разделить на ростовые и технологические. Первый тип дефектов – это дефекты, возникающие непосредственно в процессе выращивания кристаллов ниобата лития и обусловленные термодинамическими свойствами системы расплав – растущий кристалл. Количество и конфигурация подобных дефектов зависит от термодинамических особенностей процесса кристаллизации, и, соответственно, от типа исходных компонентов и способа синтеза шихты, тепловых и кинетических условий выращивания, термической предистории расплава и его химического состава, а, в случае легированных кристаллов LiNbO_3 , и от способа легирования. С ростовой дефектной структурой непосредственно связана макро- и микродоменная структура кристаллов ниобата лития, возникающая в процессе фазового перехода кристалла в сегнетоэлектрическое состояние. При этом температура такого сегнетоэлектрического перехода отстоит от температуры плавления кристалла ниобата лития всего лишь на $\sim 50 - 120\text{K}$ в зависимости от состава кристалла. Эволюция ростовой дефектной структуры кристаллов LiNbO_3 происходит в результате послеростовой термической и электротермической обработки номинально чистых и легированных кристаллов ниобата лития. Такая обработка, как правило, сопровождается отжигом или существенной трансформацией ростовой дефектной структуры (точечных и протяженных дефектов, дислокаций, макро- и микродоменов, макро- и микродоменных границ, блочной субструктуры, сегрегации примесей, включений второй фазы и т. п.) вплоть до полного исчезновения некоторых типов дефектов. При этом могут возникать новые типы структурных дефектов, количество и конфигурация которых определяется технологическими параметрами процессов термической и электротермической обработки, типом и концентрацией легирующих примесей, а также способом легирования. Такие дефекты, возникающие в процессе трансформации ростовой дефектной структуры или вновь образующиеся в результате послеростовой термической и электротермической обработки и, как правило, отсутствующие в as-grown кристаллах LiNbO_3 , не подвергавшихся послеростовой обработке, можно условно называть технологическими. Они возникают на различных технологических переделах (включая механическую обработку), соответствующих обработке уже выращенных кристаллов LiNbO_3 в процессе получения образцов для исследования или кристаллического материала (в виде пластин или оптических элементов), пригодного для практических приложений.

Как сказано выше, химический состав кристаллов ниобата лития существеннейшим образом влияет как на конфигурацию ростовой дефектной структуры, так и на технологические оптимальные параметры послеростовой обработки и, соответственно, на ростовую и технологическую дефектную структуру кри-

сталлов. Дефектная структура номинально чистых кристаллов ниобата лития ввиду их чрезвычайной практической значимости достаточно подробно изучена. Поэтому в настоящей работе основное внимание уделено дефектной структуре легированных и сильно легированных кристаллов ниобата лития и ее связи с параметрами роста и послеростовых обработок.

Само по себе выращивание оптически и композиционно однородных кристаллов ниобата лития с одинарным и двойным легированием является нетривиальной технологической задачей. Так, при одинарном легировании коэффициент распределения примеси очень часто сильно отличается от единицы. Следовательно, состав расплава вблизи фронта кристаллизации в процессе выращивания кристалла может или обогащаться, или обедняться легирующим компонентом. При двойном легировании легирующие добавки, как правило, имеют различающиеся (в общем случае, сильно различающиеся) по величине коэффициенты распределения примеси. Следовательно, состав расплава вблизи фронта кристаллизации в процессе выращивания кристалла может одновременно обогащаться одним и обедняться другим легирующим компонентом. Таким образом, состав легированного кристалла в процессе выращивания может существенно изменяться от конуса к торцу кристалла, что обычно приводит к понижению его композиционной и оптической однородности, а также повышенной дефектности. В этом случае характеристики кристалла могут заметно различаться в различных его частях. Для минимизации подобных эффектов необходимо применять естественные для процесса роста кристалла изменения параметров. Это скорость вращения и перемещения кристалла, градиенты температуры в расплаве и ростовой зоне, а также различные сочетания этих параметров. При этом эффективны такие технологические приемы, как применение специальной конструкции теплового узла, что создает малые градиенты температуры на фронте кристаллизации, использование малых скоростей кристаллизации, особую подготовку расплава перед выращиванием кристалла, длительный послеростовой отжиг и подходящие условия термической и электротермической обработки кристалла.

Для данной работы, в которой, в основном, выращиваются и исследуются кристаллы ниобата лития одинарного и двойного легирования разного состава, очень важна любая дополнительная сравнительная информация о механизмах роста кристаллов в зависимости от типа и концентрации примеси. Поэтому в приложении во многих случаях показана дефектная и доменная структура as-grown легированных кристаллов ниобата лития до проведения процедуры их поляризации с целью перевода в монокристаллическое состояние. Вид макро- микро- доменной структуры полидоменных as-grown кристаллов дает существенную дополнительную информацию о физико-химических характеристиках системы кристалл-расплав и механизмах кристаллизации. С этой точки зрения исследование монокристаллов ниобата лития нецелесообразно.

I

РОСТОВАЯ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ДЕФЕКТНАЯ СТРУКТУРА НОМИНАЛЬНО ЧИСТЫХ И ЛЕГИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ

1. ДЕФЕКТЫ МАКРОУРОВНЯ

1.1. Необратимые дефекты

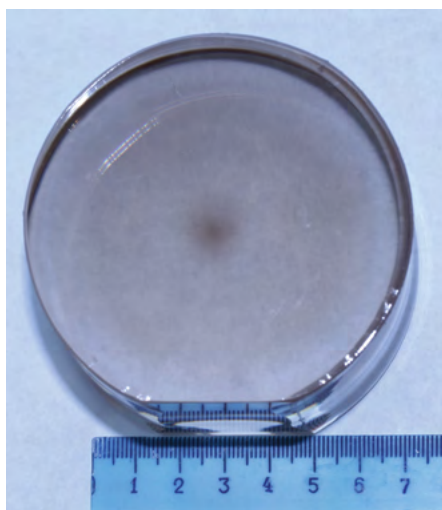


Рис. П1 Трек в буле кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ ($[\text{MgO}] \approx 5$ мол% в расплаве).
Способ легирования – совместный
твердофазный синтез, после ТО, Z-срез.



Рис. П2 Крупногабаритный
(диаметр ~ 80 мм) кристалл
 $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ ($[\text{ZnO}] \approx 5$ мол% в кристалле),
прямое легирование. Наследование винтовой
дислокации от заправки



Рис. П3 Разрастание ребра, отражающего симметрию кристалла, в плоскость на кристаллической буле. На примере крупногабаритного кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ ($[\text{ZnO}] \approx 5$ мол% в расплаве), прямое легирование



Рис. П4 Ячеистый рост в нижней части крупногабаритной булы кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ ($[\text{ZnO}] \approx 5$ мол% в расплаве), прямое легирование

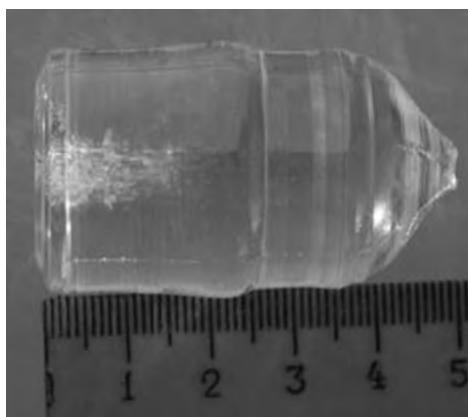


Рис. П5 Изменение диаметра кристаллической булы $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ вследствие нарушения тепловых условий на фронте кристаллизации по причине изменения давления воды в охлаждающем контуре ростовой установки и скопление макродефектов типа «канал» в торце кристаллической булы $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ из-за повышенной вязкости расплава

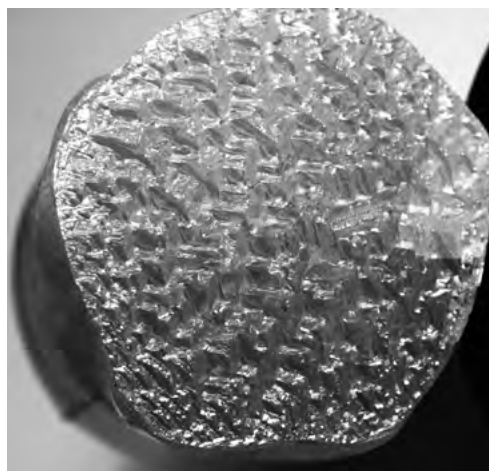
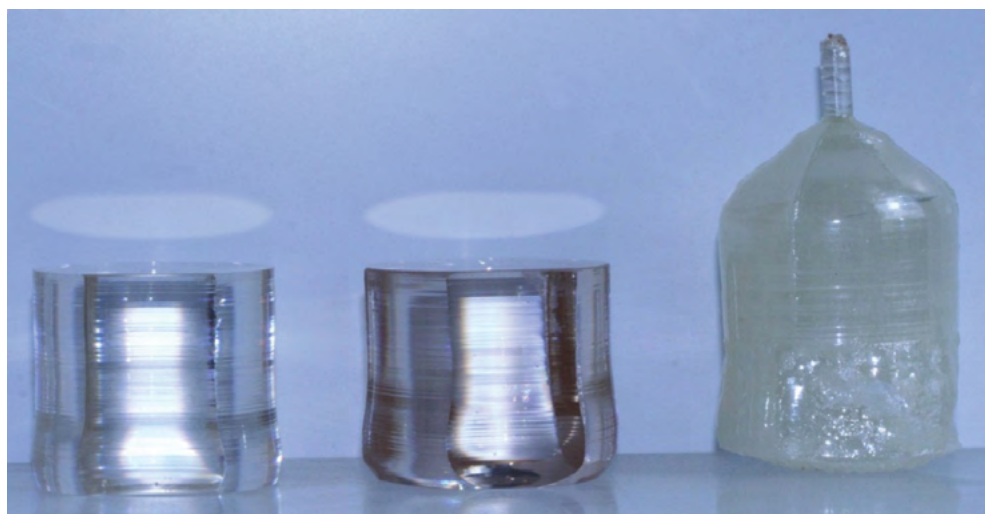


Рис. П6 Торец кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{B}$, выраженного с использованием технологических параметров, характерных для роста кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Me}$ (Me: Zn, Mg): ячеистый рост в нижней части булы $\text{LiNbO}_3:\text{B}$



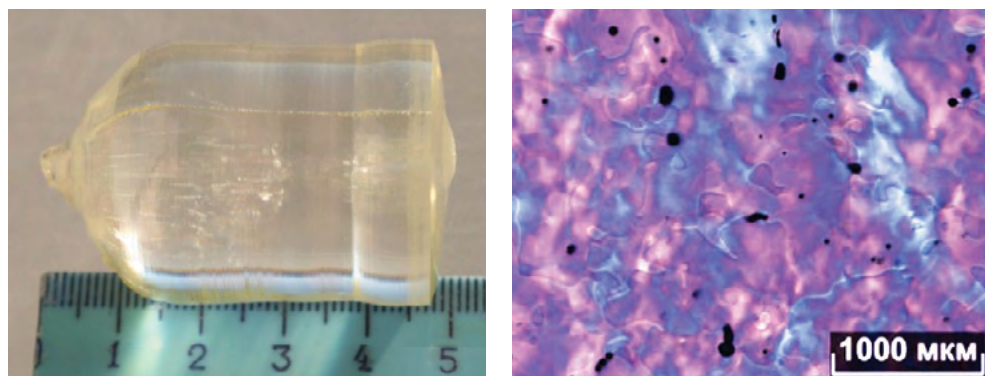
$\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$

$\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$

$\text{LiNbO}_3:\text{B}$.

Рис. П7 Внешний вид кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{B}$, выращенных с использованием технологических параметров, характерных для роста кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Me}$ (Me: Zn, Mg).

1.2. Макродефекты в виде оптических девиаций и «каналов» в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ и кристалле LiNbO_3 стехиометрического состава



а

б

Рис. П8 Внешний вид – (а) и макроструктура (оптические девиации и дефекты в виде «каналов») – (б) кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ ($[\text{B}]$ в конусе $\sim 6.20 \cdot 10^{-3}$ и торце $\sim 2.4 \cdot 10^{-2}$ мас%). Средний диаметр каналов ~ 112 мкм, плотность каналов 3.8 шт/мм². После ТО, режим ДИК

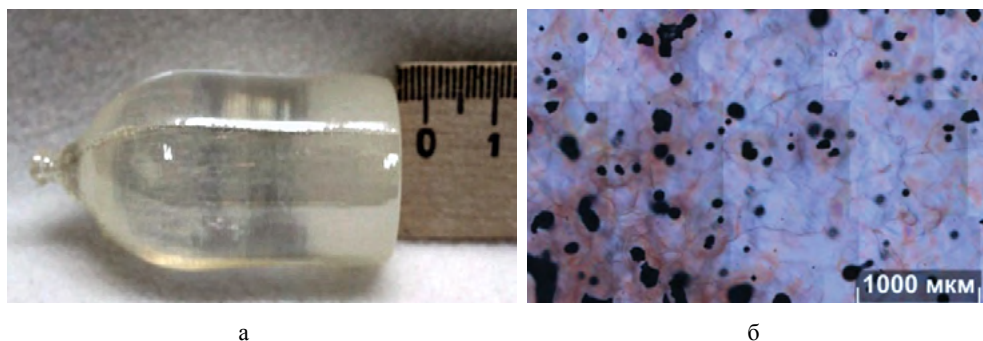


Рис. П9 Внешний вид – (а) и макроструктура – (б) кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ ([B] в конусе $\sim 1.43 \cdot 10^{-3}$ и торце $\sim 9.53 \cdot 10^{-3}$ мас%). Средний диаметр каналов ~ 118 мкм, плотность каналов ~ 6.8 шт/мм². После ТО, режим ДИК

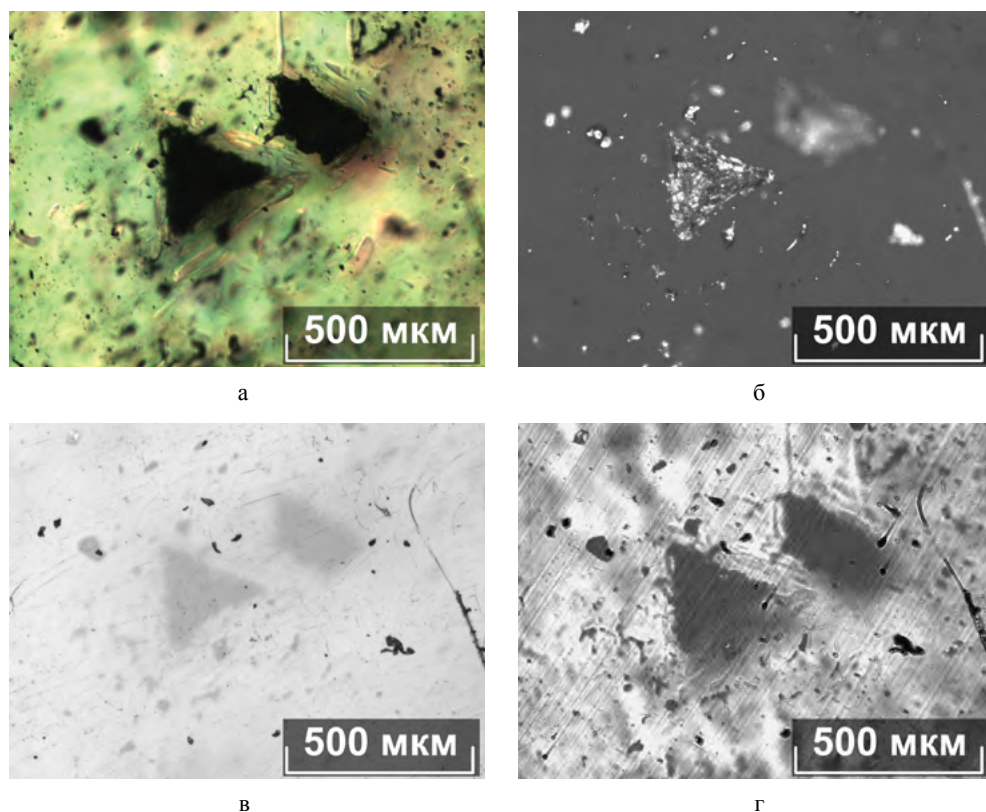


Рис. П10 Оптические девиации, наблюдаемые при исследовании кристалла LiNbO_3 стехиометрического состава. Исследование одного и того же поля зрения методами оптической микроскопии: в режиме ДИК (а), темного поля (б), светлого поля без фильтра (в), светлого поля с применением зеленого фильтра (г).



Рис. П11 Макродефекты в виде «каналов» в кристалле $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ ($[\text{B}] = 0.2 \text{ мас\%}$ в расплаве). Наблюдение в режиме ДИК. Z-срез

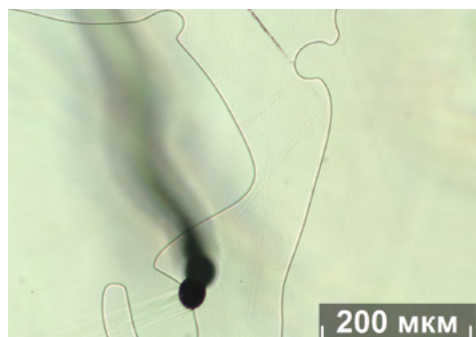


Рис. П12 Макродефекты в виде «каналов» в кристалле $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ ($[\text{B}] = 0.2 \text{ мас\%}$ в расплаве). Наблюдение в режиме ДИК. Z-срез

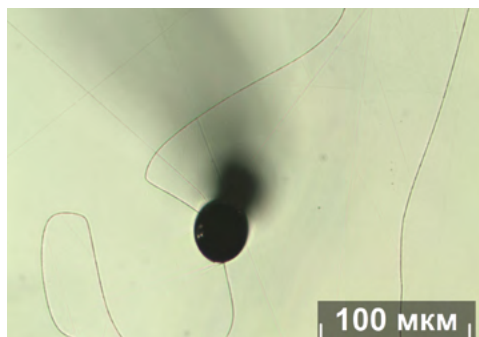


Рис. П13 Макродефекты в виде «каналов» в кристалле $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ ($[\text{B}] = 0.15 \text{ мас\%}$ в расплаве). Наблюдение в режиме ДИК. Z-срез

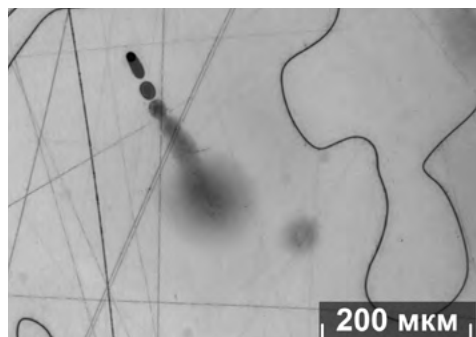


Рис. П14 Макродефекты в виде «каналов» в кристалле $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ ($[\text{B}] = 0.17 \text{ мас\%}$ в расплаве). Наблюдение в светлом поле с применением зеленого фильтра. Z-срез

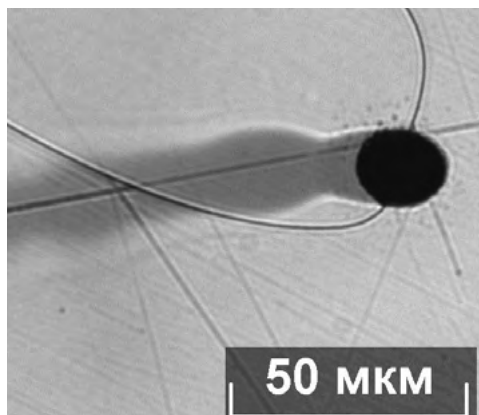


Рис. П15 Макродефекты в виде «каналов» в кристалле $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ ($[\text{B}] = 0.1 \text{ мас\%}$ в расплаве). Наблюдение в светлом поле с применением зеленого фильтра. Z-срез

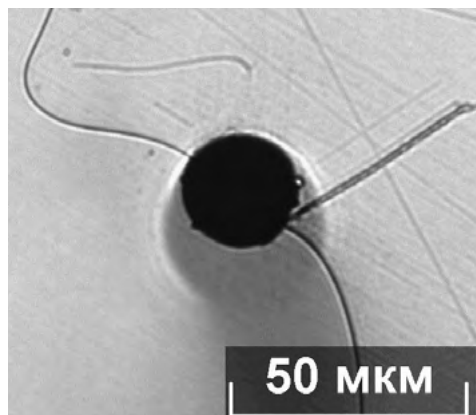


Рис. П16 Макродефекты в виде «каналов» в кристалле $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ ($[\text{B}] = 0.006 \text{ мас\%}$ в кристалле). Наблюдение в светлом поле с применением зеленого фильтра. Z-срез

1.3. Области механических напряжений, проявляющиеся в виде трещин, петель и сеток дислокаций, в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$

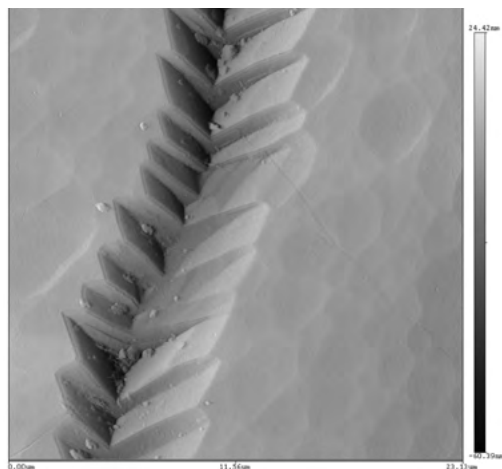


Рис. П17² Область механических напряжений в виде фрагмента сетки дислокаций в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ ($[\text{MgO}] \approx 5.59$ мол% в расплаве). Совместный твердофазный синтез. После ВТЭДО, Z-срез. Изображение получено методом АСМ: размер кадра 23 x 23 мкм

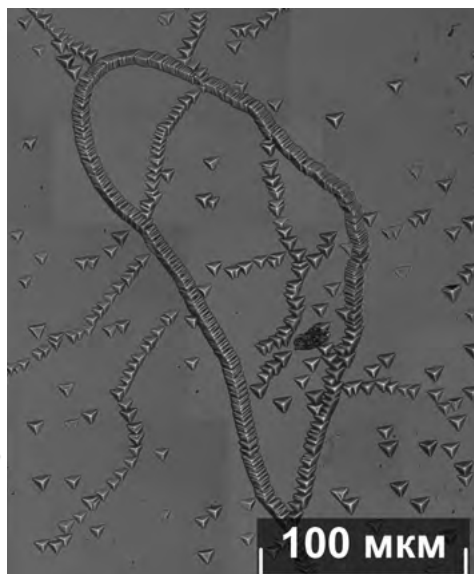


Рис. П18 Область механических напряжений, проявившаяся в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ ($[\text{ZnO}] \approx 5.84$ мол% в расплаве) в виде дислокационной петли. Прямое легирование. После ТО. Z-срез

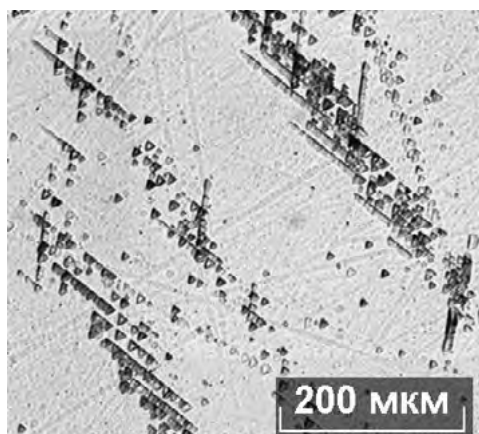


Рис. П19 Сетки дислокаций на поверхности травления кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ ($[\text{MgO}] \approx 4$ мол% в кристалле). Прямое легирование. Z-срез

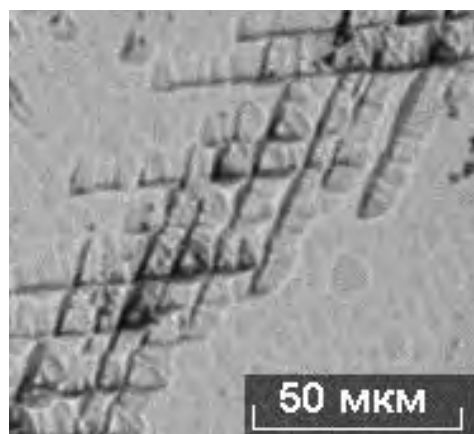


Рис. П20 Сетки дислокаций на поверхности травления кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ ($[\text{MgO}] \approx 4,7$ мол% в кристалле). Прямое легирование. Z-срез

² Изображение получено к.т.н. В.В. Ефремовым



Рис. П21 Трещины в кристалле $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ ($[\text{MgO}] \approx 4$ мол% в кристалле). Прямое легирование. Z-срез. Трещина развивалась в соответствии с симметрией кристалла LiNbO_3 под углами между отдельными ветвями ~ 120 градусов

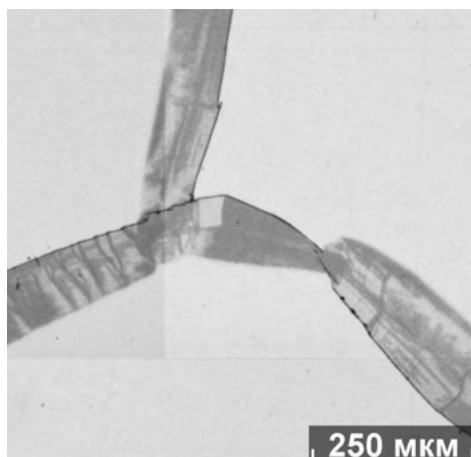


Рис. П22 Развитие трещины внутрь и по поверхности кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ ($[\text{ZnO}] \approx 5.19$ мол% в кристалле). Прямое легирование. После ВТЭДО. Z-срез

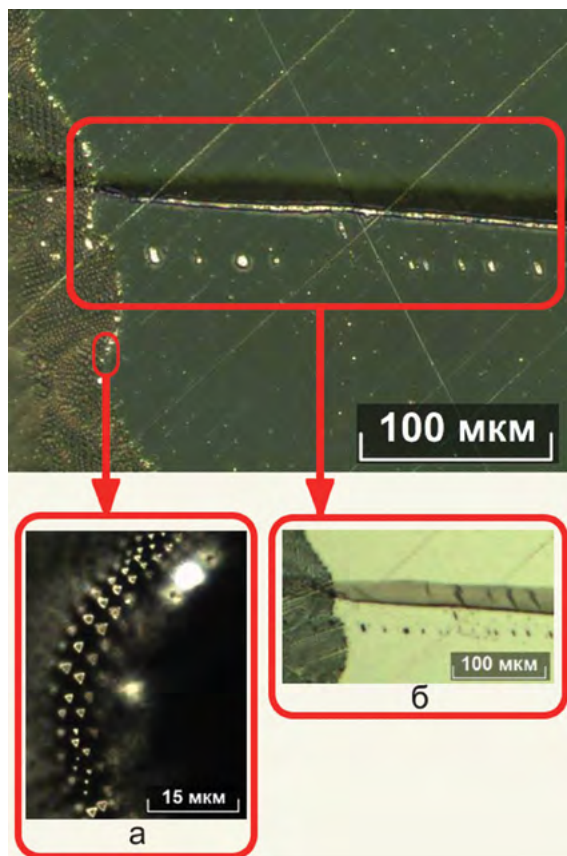


Рис. П23 Пересечение двух трещин с различным механизмом распространения – вязкого (а) и хрупкого разрушения (б) в кристалле $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ (в расплаве $[\text{Zn}] = 2.35$ мас%, $[\text{B}] = 0,1$ мас%). Прямое легирование. После ТО. Z-срез. Изображения получены в режиме темного поля (основное, а) и в режиме светлого поля (б).

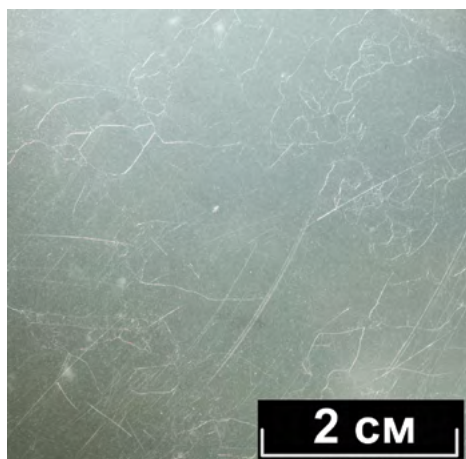


Рис. П24 Общий вид напряженной пластины кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:Zn,Fe}$ ($[\text{Zn}] \approx 1.92 \text{ мас\%}$; $[\text{Fe}] \approx 0.015 \text{ мас\%}$ в кристалле). Прямое легирование. После ТО. Z-срез. Сетка трещин возникла в результате превышения термическими и фазовыми напряжениями в кристалле $\text{LiNbO}_3\text{:Zn,Fe}$ предела прочности

1.4. Проявления эффекта выделения второй фазы в кристаллах LiNbO_3 стехиометрического состава, $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ и $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$

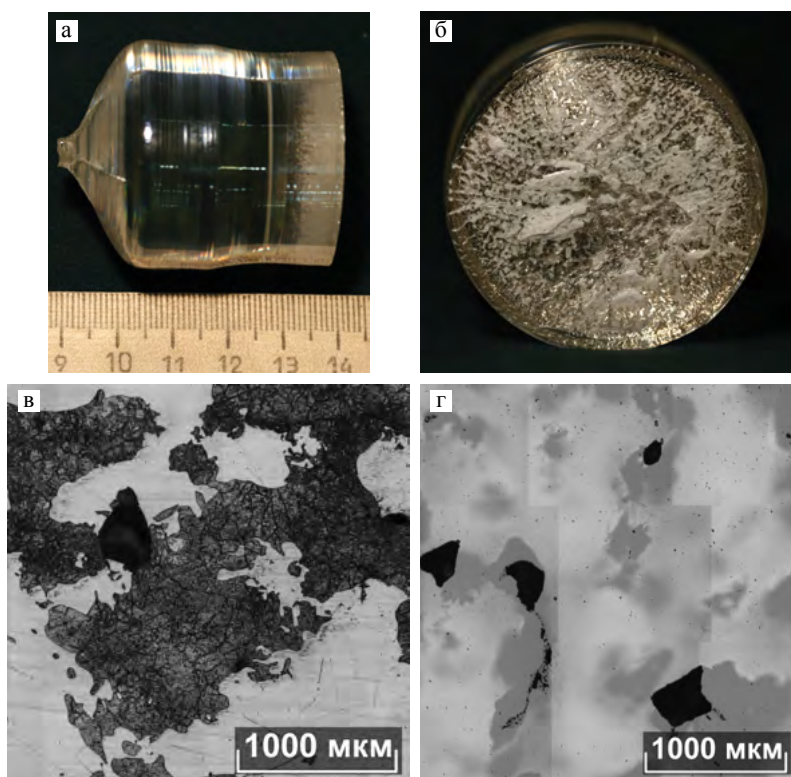
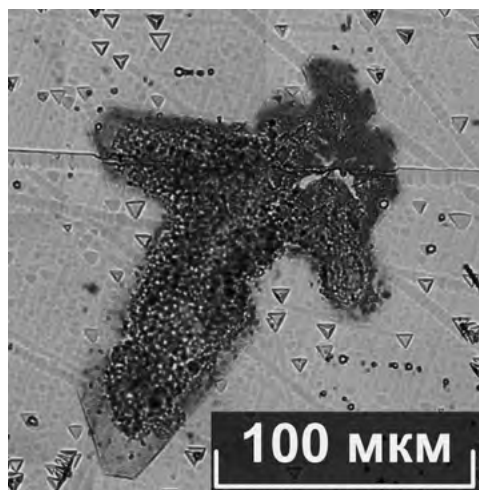
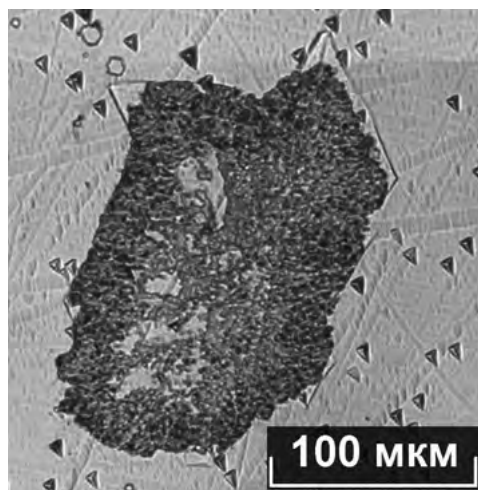


Рис. П25 Выделение второй фазы в кристалле $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ $[\text{ZnO}] = 4.68 \text{ мол\%}$ в кристалле. Прямое легирование. Z-срез: кристаллическая буля (а); торец кристаллической були (б); макроструктура после ТО (в), макроструктура после VTЭДО (г).

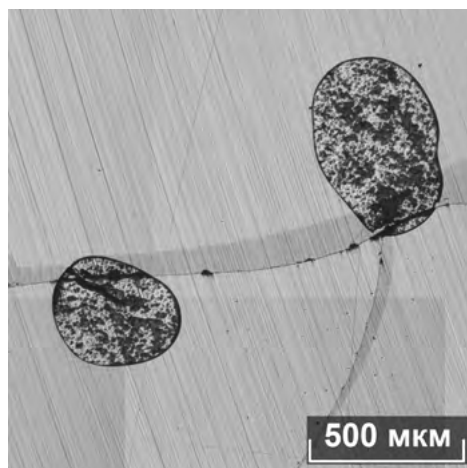


а

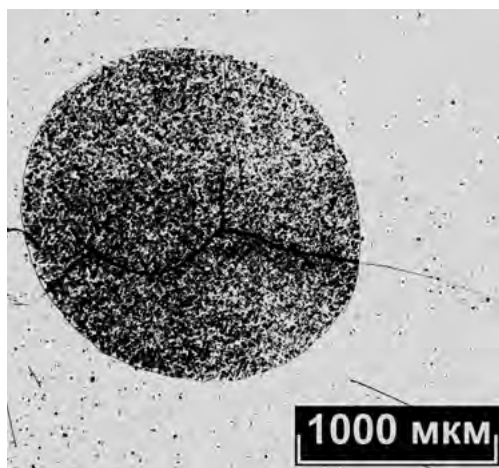


б

Рис. П26 Выделение второй фазы с некогерентными границами: кристалл $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ ($[\text{MgO}] = 5$ мол% в расплаве) (а); кристалл $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ $[\text{MgO}] = 5.6$ мол% в расплаве). Совместный твердофазный синтез. Z-срез

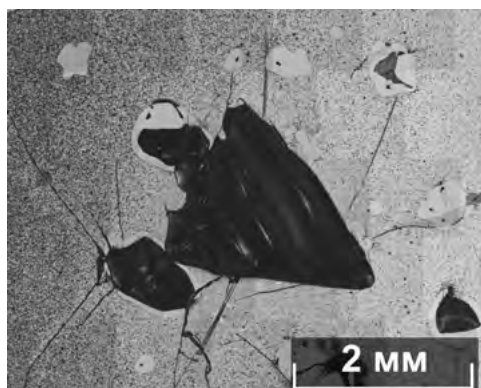


а

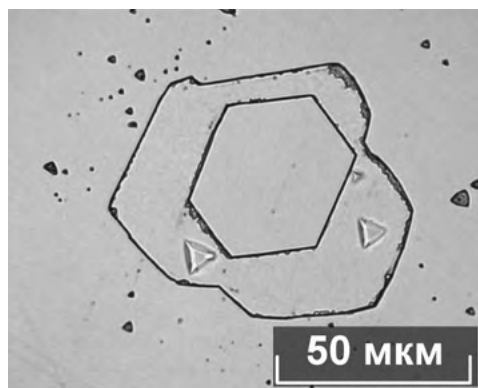


б

Рис. П27 Трещина, образовавшаяся в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ ($[\text{ZnO}] \approx 3.95$ мол% в кристалле, прямое легирование, после ВТЭДО, Z-срез), на границе раздела матрицы и второй фазы с некогерентными границами



а



б

Рис. П28 Переполяризация в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$: переполяризация в сильно дефектном кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ ($[\text{MgO}] \approx 4.71$ мол% в кристалле, гомогенное легирование, срез Z), приведшая к возникновению трещин и выпадению части объема кристаллического материала (а); переполяризация в слабodefekтном кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ ($[\text{MgO}] \approx 4.74$ мол% в кристалле, гомогенное легирование, срез Z), которая не привела к возникновению трещин и выпадению части объема кристаллического материала (б).

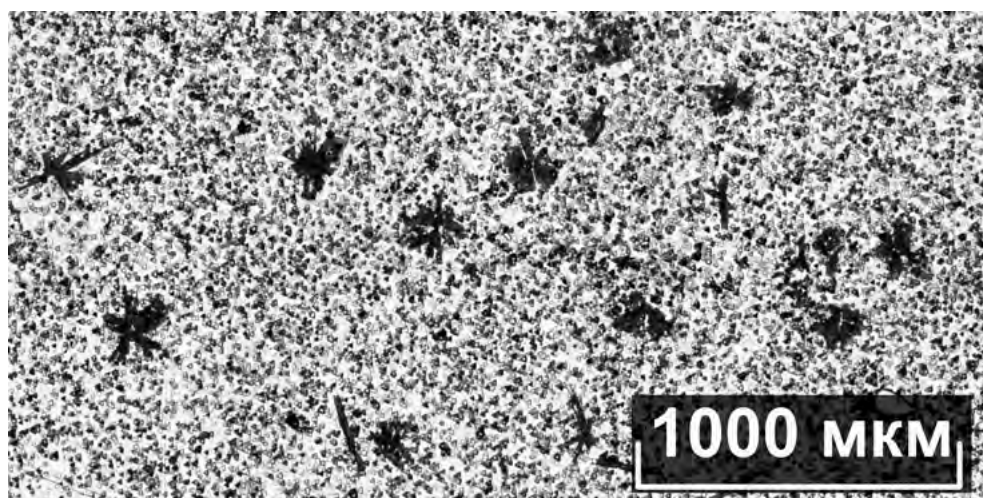


Рис. П29 Выпадение второй фазы с полукоргерентными границами в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ ($[\text{Zn}] = 4.68$ мол% в кристалле, прямое легирование, Z-срез, после ВТЭДО).

Примечание: с определенной долей вероятности вторая фаза может находиться в квазикристаллическом состоянии, поскольку пространственные области ее выделения содержат оси симметрии 5-го порядка

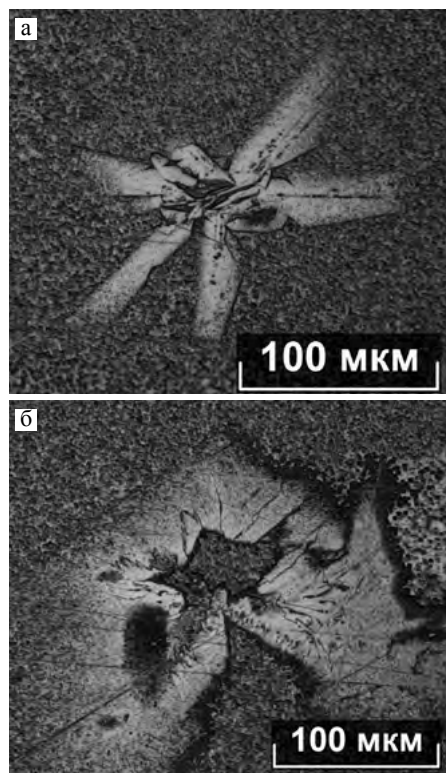


Рис. П30 Выделение второй фазы в кристалле LiNbO_3 стехиометрического состава, выращенного из расплава с избытком K_2O . После ВТЭДО. Х-срез. Примечание: с определенной долей вероятности вторая фаза может находиться в квазикристаллическом состоянии, поскольку пространственные области ее выделения содержат оси симметрии 5-го порядка

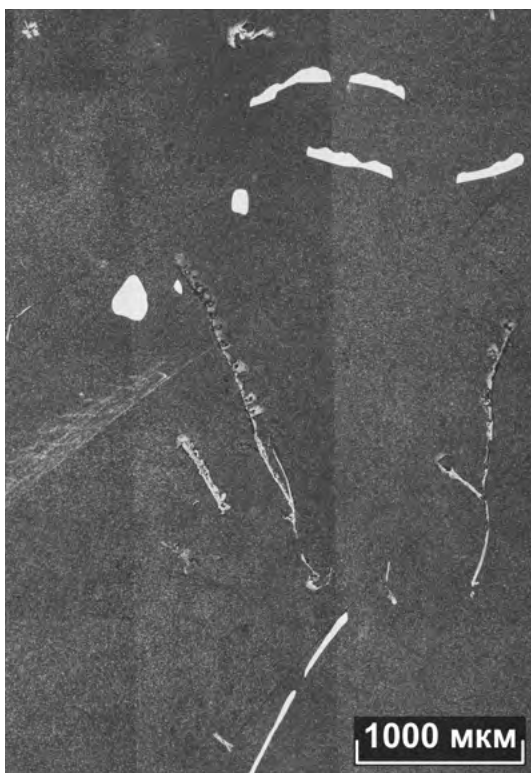
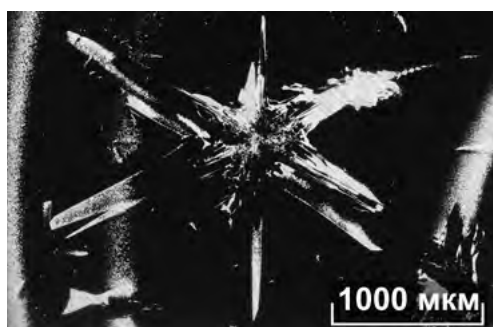


Рис. П31 Остаточные домены, выделение второй фазы и неоднородность в кристалле LiNbO_3 стехиометрического состава, выращенного из расплава с избытком K_2O . После ВТЭДО. Х-срез



а



б

Рис. П32 Выделение второй фазы в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ ($[\text{Er}] = 3,6 \text{ мас\%}$ в расплаве). После ТО. Z-срез

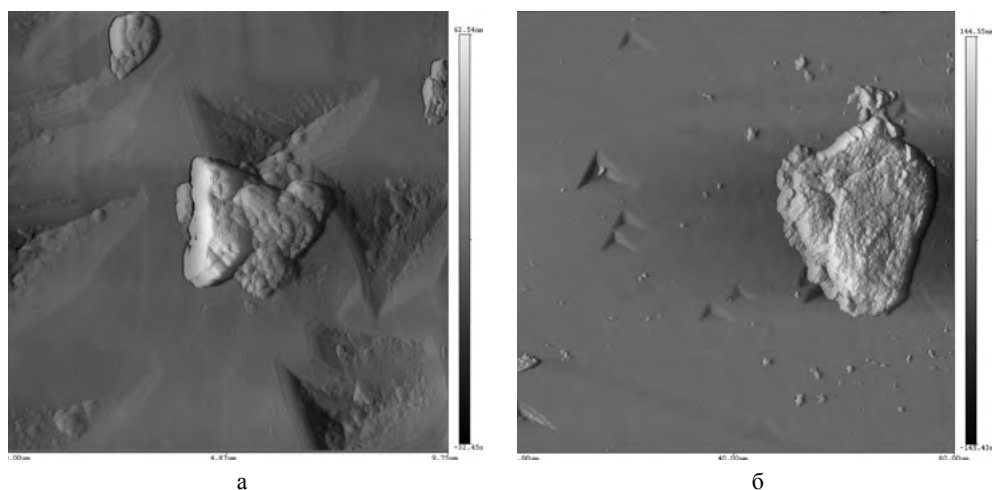


Рис. П33³ Выделение второй фазы с некогерентными границами в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ ($[\text{MgO}] = 5.59$ мол% в расплаве, Z-срез). Совместный твердофазный синтез. Изображение получено методом ACM: размеры кадров 9.75×9.75 мкм (а) и 80×80 мкм (б).

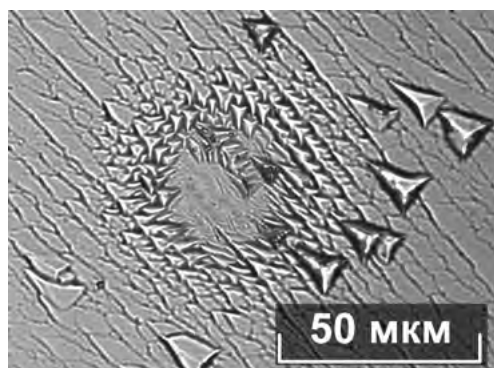


Рис. П34 Выделение второй фазы с когерентными границами в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ ($[\text{Zn}] = 4.77$ мол% в кристалле). Прямое легирование. Z-срез

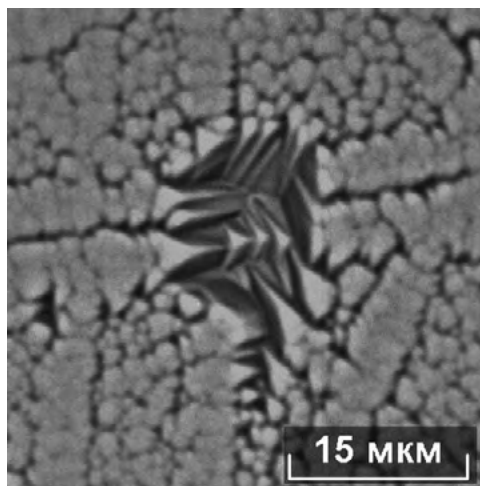


Рис. П35 Выделение второй фазы с когерентными границами в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ ($[\text{Zn}] = 6.52$ мол% в расплаве). Гомогенное легирование. Z-срез

³ Изображение получено к.т.н. В.В. Ефремовым

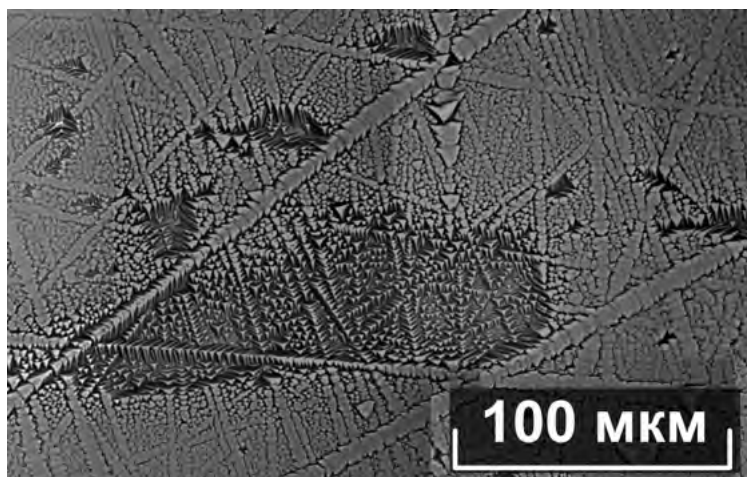


Рис. П36 Следы второй фазы, соединенной с кристаллической матрицей полугогерентными границами в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ ($[\text{ZnO}] \approx 6.52$ мол% в расплаве). Гомогенное легирование. После ТО. Z-срез. Примечание: в силу значительной разности структурных параметров матрицы и второй фазы, при обработке поверхности и травлении произошло выпадение некоторого объема второй фазы

2. ДЕФЕКТЫ МЕЗОУРОВНЯ

**Характерные примеры мезодефектной структуры
в кристаллах LiNbO_3 стехиометрического состава,
кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$**

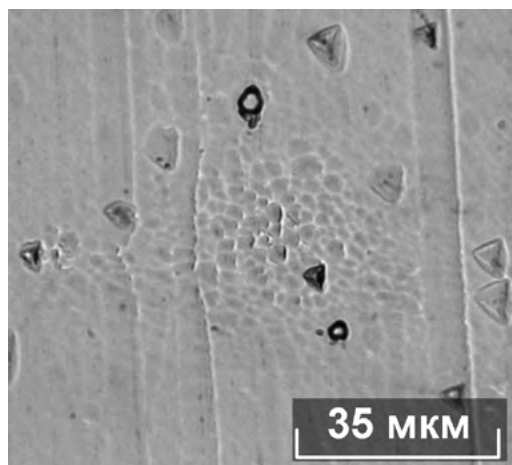


Рис. П37 Химическая неоднородность в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ ($[\text{MgO}] \approx 5.59$ мол% в расплаве, совместный твердофазный синтез, после ВТЭДО, Z-срез), приведшая к появлению ростового

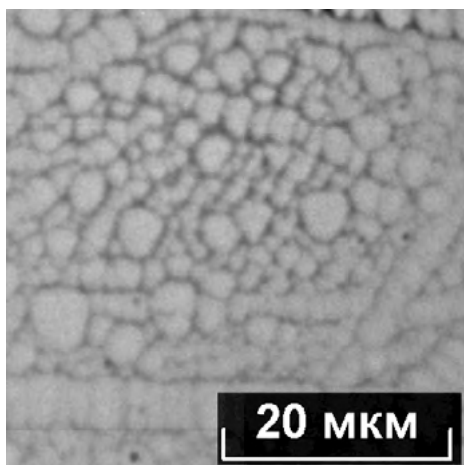


Рис. П38 Химическая неоднородность в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ ($[\text{ZnO}] \approx 4.39$ мол% в кристалле, прямое легирование, после ВТЭДО, Z-срез, приведшая к образованию мозаичной структуры с ячейками разных

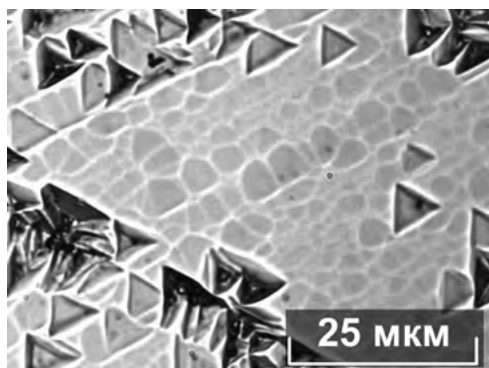


Рис. П39 Скопление треугольных доменов на фоне неравномерной мозаичной структуры в кристалле $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ ($[\text{MgO}] \approx 4.7$ мол% в кристалле, совместный твердофазный синтез, Z-срез)

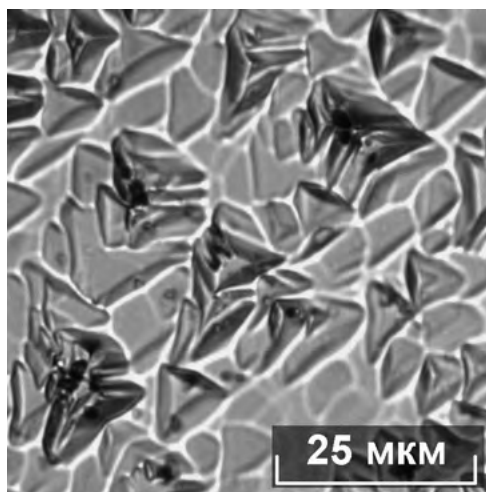


Рис. П40 Скопление треугольных доменов, являющееся признаком неоднородности химического состава, в кристалле $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ ($[\text{MgO}] \approx 4.4$ мол% в кристалле, совместный твердофазный синтез, Z-срез)

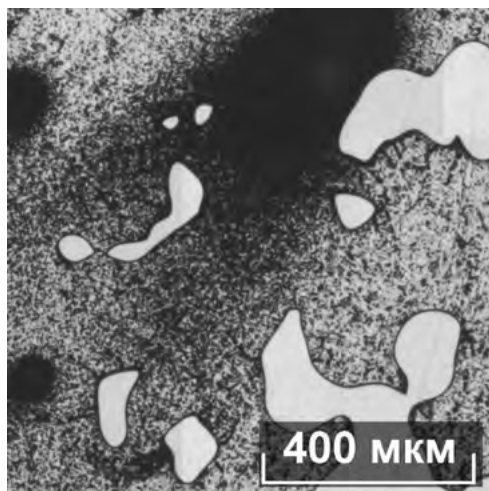


Рис. П41 Доменная структура кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ ($[\text{ZnO}] = 5.23$ мол% в кристалле, после ТО, Z-срез), в которой основной макродомен содержит выделение второй фазы разных размеров с когерентными границами разных размеров (темные округлые области).

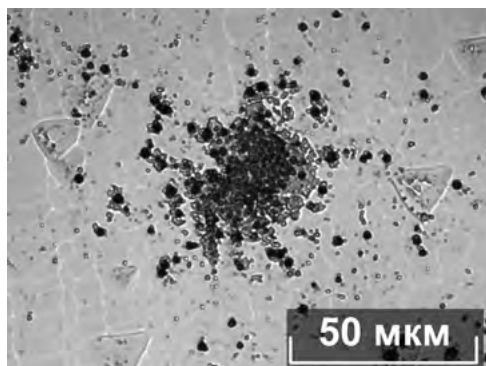


Рис. П42 Выделение второй фазы с частично когерентными границами в кристалле $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ ($[\text{ZnO}] = 5.84$ мол% в расплаве, Z-срез).

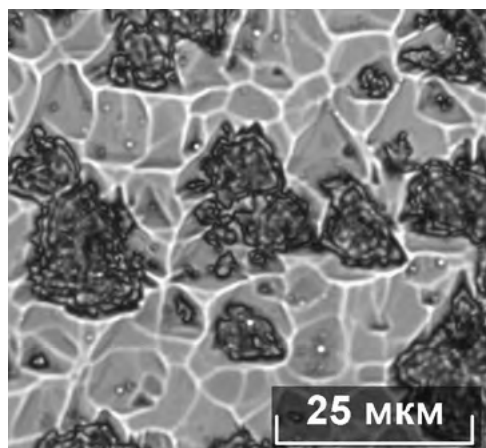


Рис. П43 Микроструктура кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ ($[\text{MgO}] \approx 4.77$ мол% в кристалле), совместный твердофазный синтез, срез Z, после ТО). Примечание: плохо сформированная мозаичная структура, на фоне которой бесформенные структурные образования являются центрами кристаллизации второй фазы

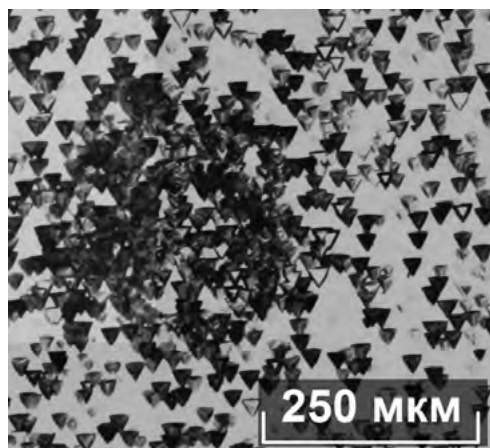


Рис. П44 Область химической неоднородности в кристалле LiNbO_3 стехиометрического состава, выращенного из расплава с избытком K_2O . Z-срез

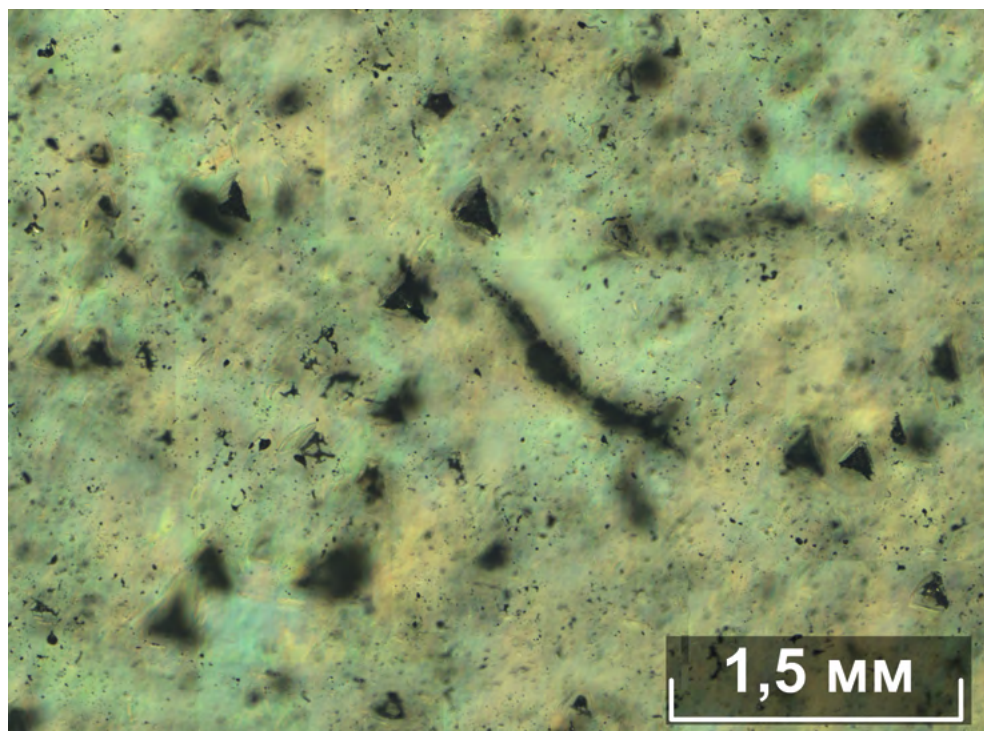


Рис. П45 Химическая, структурная неоднородность и поры в объеме кристалла LiNbO_3 стехиометрического состава. Z-срез. Наблюдение в режиме ДИК

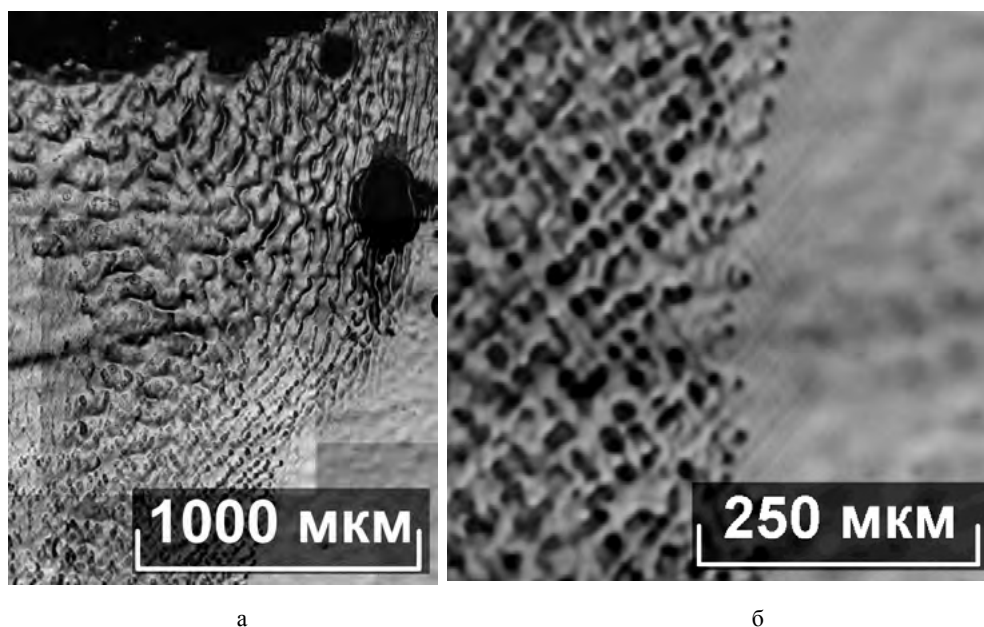


Рис. П46 Оплавление части кристалла LiNbO_3 стехиометрического состава, выращенного из расплава с избытком K_2O , в месте избыточного содержания примеси, приводящей к понижению локальной температуры ликвидуса. После ТО. X-срез. Изображения получены с помощью объективов: $\times 5$ (а) и $\times 10$ (б).

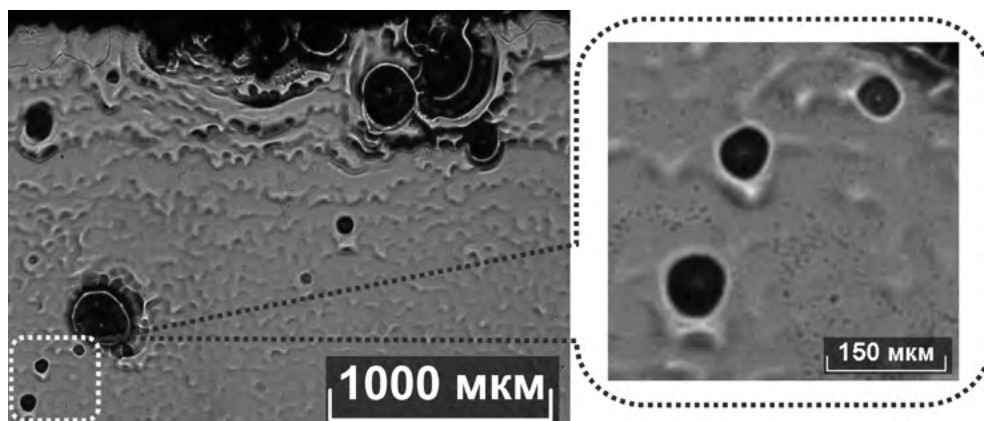


Рис. П47 Микроструктура кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ ($[\text{MgO}] \approx 5.3$ мол% в кристалле, гомогенное легирование, X-срез). Примечание: оплавление части кристалла в месте сегрегации примеси, приводящей к понижению локальной температуры ликвидуса

3. ДЕФЕКТЫ МИКРОУРОВНЯ

3.1. Микродомены разных форм

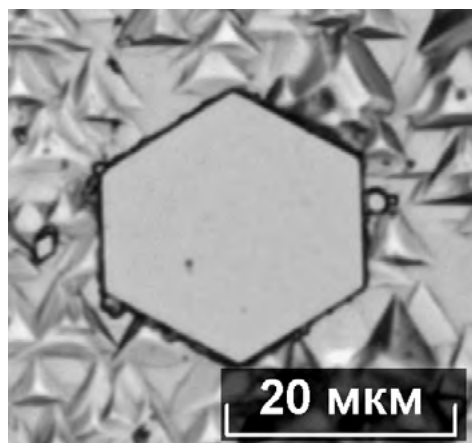


Рис. П48 Проращение шестиугольного микродомена в матрице трехугольных микродоменов в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ ($[\text{MgO}] \approx 4.77$ мол% в кристалле, гомогенное легирование, после ВТЭДО, Z-срез)

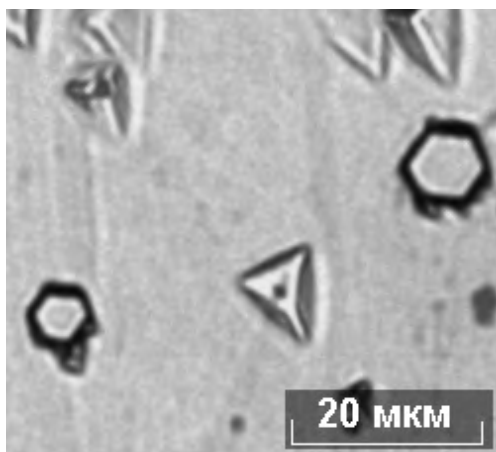


Рис. П49 Треугольные и шестиугольные микродомены. В кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ ($[\text{MgO}] \approx 5.59$ мол% в расплаве, совместный твердофазный синтез, после ВТЭДО, Z-срез)

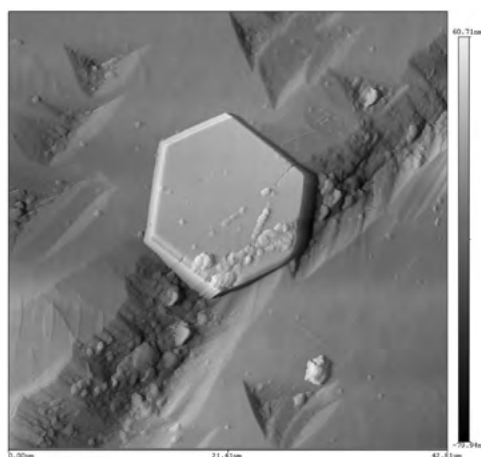


Рис. П50⁴ Гексагональный микродомен в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ ($[\text{MgO}] \approx 5.59$ мол% в расплаве, совместный твердофазный синтез, после ВТЭДО, Z-срез). Размер кадра 42.82 x 42.82 мкм

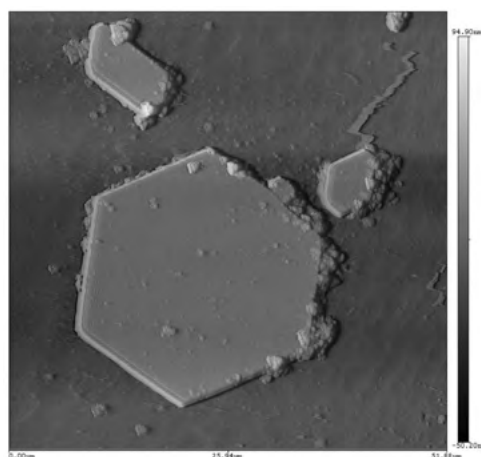


Рис. П51⁵ Гексагональный микродомен в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ ($[\text{MgO}] \approx 5.59$ мол% в расплаве, совместный твердофазный синтез, после ВТЭДО, Z-срез). Размер кадра 51.88 x 51.88 мкм

⁴ Изображение получено к.т.н. В.В. Ефремовым

⁵ Изображение получено к.т.н. В.В. Ефремовым

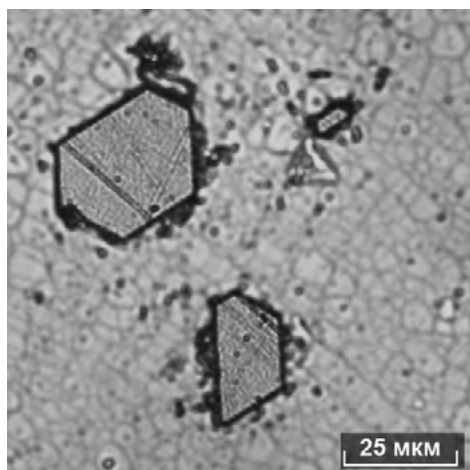


Рис. П52 Микродомены на фоне мозаичной структуры в кристалле. $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ ($[\text{MgO}] \approx 4$ мол% в кристалле, прямое легирование, Z-срез).

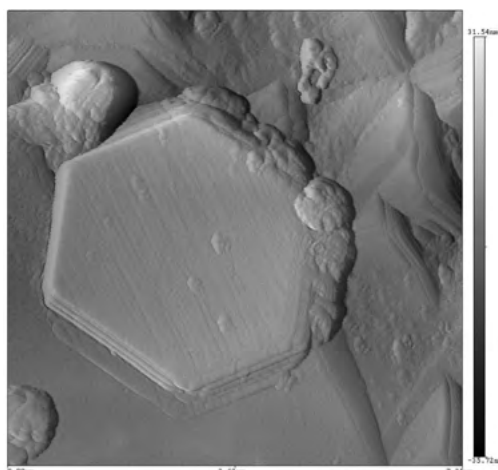


Рис. П53⁶ Проявление тонкой структуры гексагонального микродомена в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ ($[\text{MgO}] \approx 5.59$ мол% в расплаве, совместный твердофазный синтез, после ВТЭДО, Z-срез). Размер кадра 7.25 x 7.25 мкм

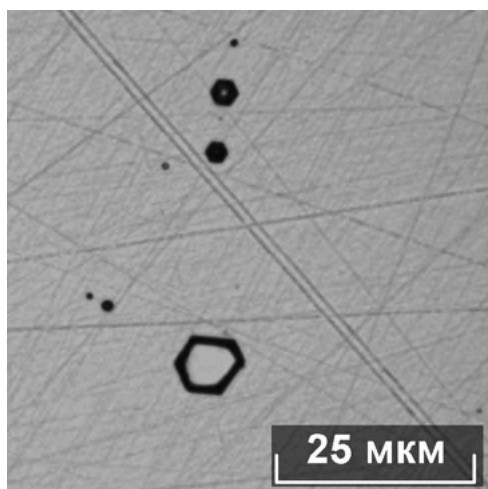


Рис. П54 Гексагональные микродомены в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ ($[\text{MgO}] \approx 4.7$ мол% в кристалле, прямое легирование, Z-срез)

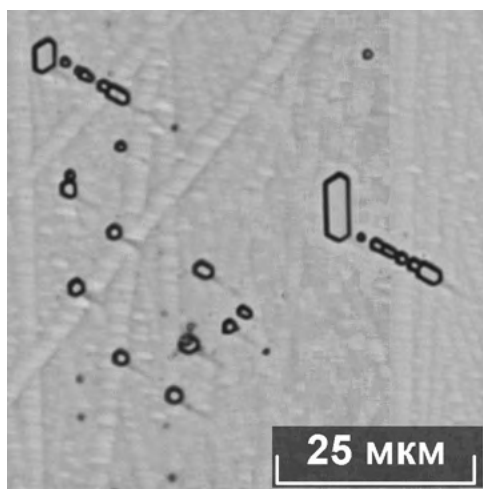


Рис. П55 Микродомены в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ ($[\text{MgO}] \approx 3.17$ мол% в кристалле, прямое легирование, Z-срез)

⁶ Изображение получено к.т.н. В.В. Ефремовым

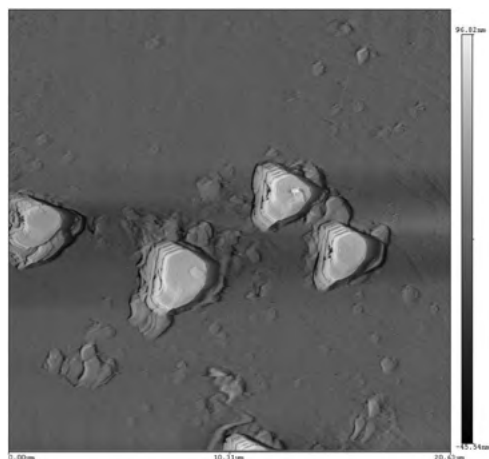


Рис. П56⁷ Тонкая структура отдельных микродоменов в кристалле $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ ($[\text{MgO}] \approx 5.59$ мол% в расплаве, совместный твердофазный синтез, после ВТЭДО, Z-срез).
Размер кадра 20,63 x 20,63 мкм

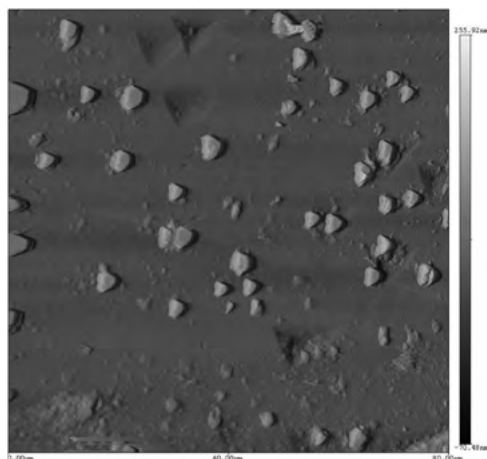


Рис. П57⁸ Разрозненные треугольные микродомены в кристалле $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ ($[\text{MgO}] \approx 5.59$ мол% в расплаве, совместный твердофазный синтез, после ВТЭДО, Z-срез).
Размер кадра 80 x 80 мкм

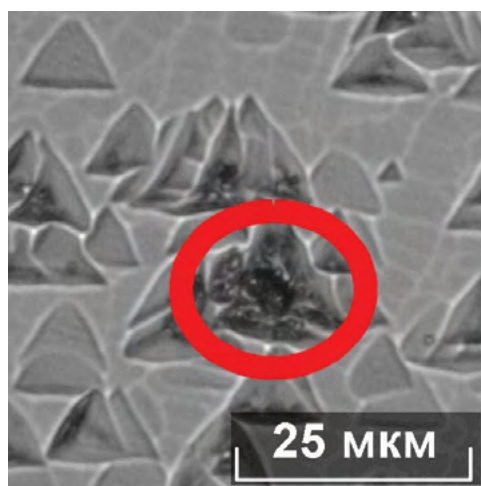


Рис. П58 Скопление трехугольных микродоменов вокруг определенного центра в кристалле $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ ($[\text{ZnO}] \approx 4.61$ мол% в кристалле, прямое легирование, после ВТЭДО, Z-срез)

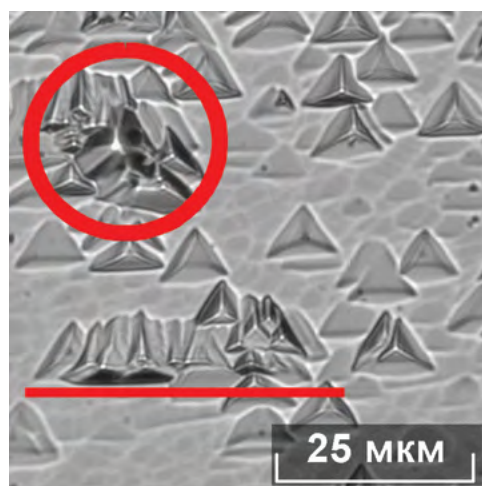


Рис. П59 Скопления трехугольных микродоменов вокруг определенного центра и кристаллографического направления в кристалле $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ ($[\text{MgO}] = 4.77$ мол% в кристалле, гомогенное легирование, после ТО, Z-срез).

⁷ Изображение получено к.т.н. В.В. Ефремовым

⁸ Изображение получено к.т.н. В.В. Ефремовым

3.2 Мозаичная структура как пример организации кластерной сверхструктуры легированных кристаллов ниобата лития

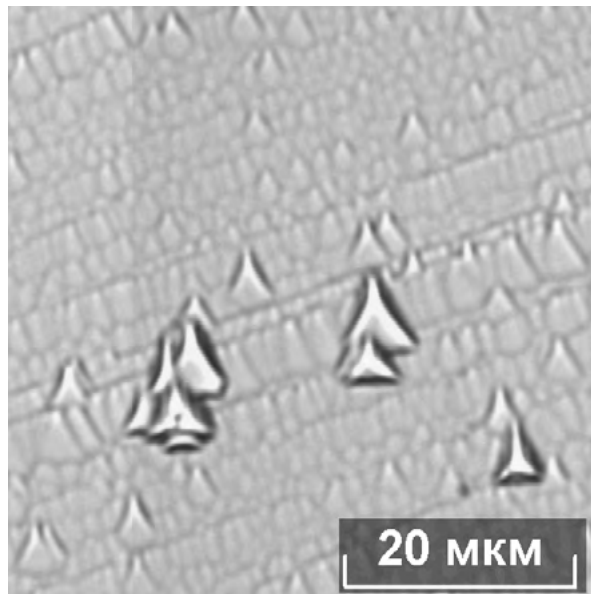


Рис. П60 Микроструктура кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ ($[\text{MgO}] \approx 5.4$ мол% в расплаве, гомогенное легирование, после ВТЭДО, Z-срез). Примечания: вытягивание трехугольных микродоменов наблюдается в направлении – X при длительных выдержках кристалла под током в процессе ВТЭДО. При этом форма треугольных микродоменов перестает быть равносторонней и становится равнобедренной с соотношением угла при вершине к углу у основания, равным ~ 0.6

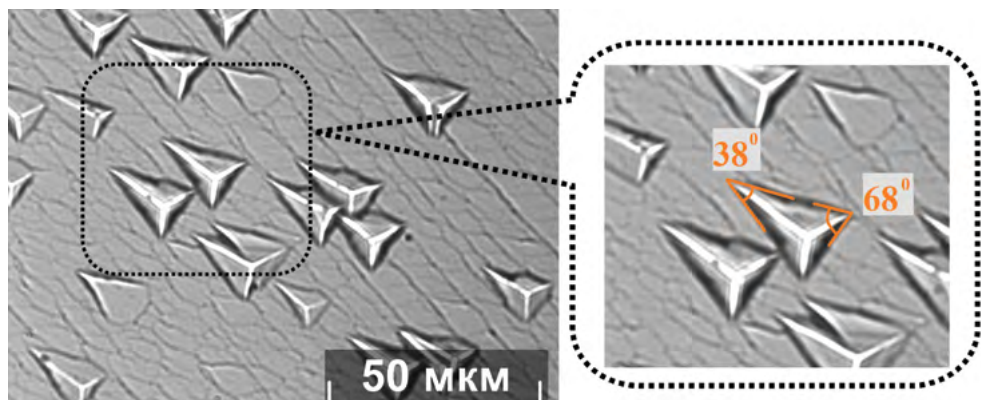


Рис. П61 Микроструктура кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ ($[\text{ZnO}] \approx 4.77$ мол% в кристалле, прямое легирование, после ВТЭДО, Z-срез). Примечания: вытягивание трехугольных микродоменов также наблюдается в направлении – X при длительных выдержках кристалла под током в процессе ВТЭДО. При этом форма треугольных микродоменов перестает быть равносторонней и становится равнобедренной с соотношением угла при вершине к углу у основания, равным ~ 0.56

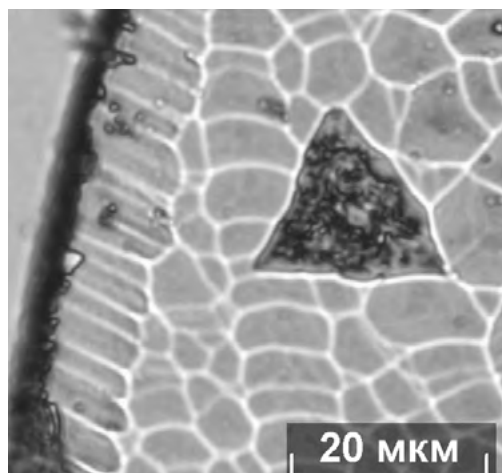


Рис. П62 Мозаичная структура с ячейками разного размера, расположенная вблизи макродоменной стенки в кристалле $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ ($[\text{ZnO}] \approx 4.77$ мол% в кристалле, гомогенное легирование, после ВТЭДО, Z-срез)

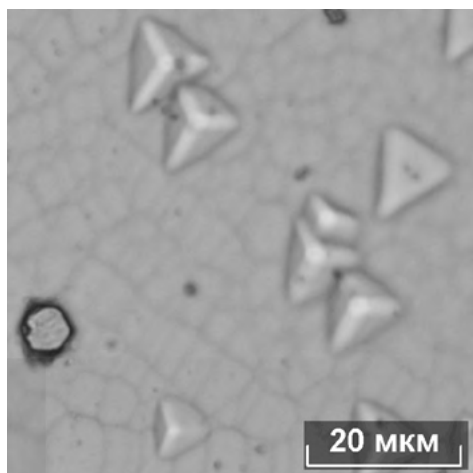


Рис. П63 Образование треугольных микродоменов на фоне мозаичной структуры (микроблоков с малоугловыми границами) с ячейками близкими по размеру в кристалле $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ ($[\text{MgO}] \approx 4.0$ мол% в кристалле, прямое легирование, после ВТЭДО, Z-срез)

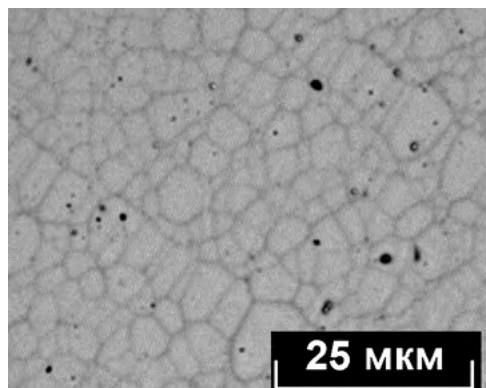


Рис. П64 Мозаичная структура кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ ($[\text{MgO}] \approx 4.7$ мол% в кристалле, прямое легирование, после ТО, Z-срез).

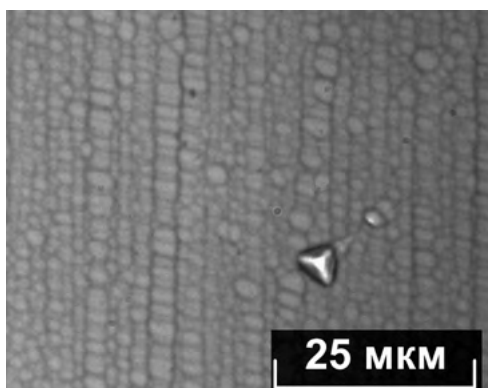


Рис. П65 Микроструктура кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ ($[\text{MgO}] \approx 4.9$ мол% в кристалле, прямое легирование, после ВТЭДО, Z-срез).
Примечание: сетка мозаичной структуры текстурирована в направлении Y, а ее отдельные ячейки ориентированы в направлении X

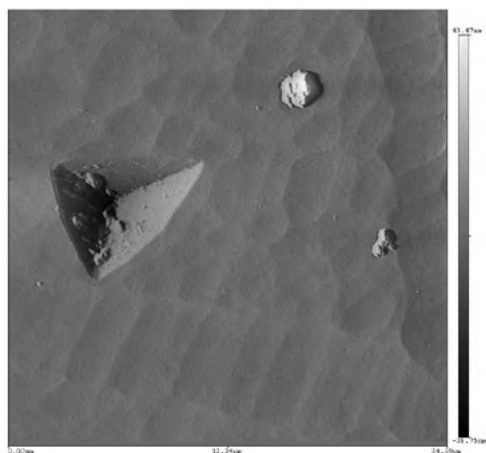


Рис. П66⁹ Треугольный домен на фоне мозаичной структуры в кристалле $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ ($[\text{MgO}] \approx 5.59$ мол% в расплаве, совместный твердофазный синтез, после ВТЭДО, Z-срез).
Размер кадра: 24.69 x 24.69 мкм

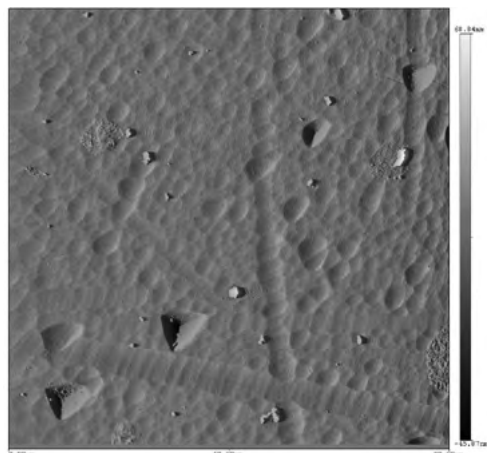


Рис. П67¹⁰ Микроструктура кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ ($[\text{MgO}] \approx 5.59$ мол% в расплаве, совместный твердофазный синтез, после ВТЭДО, Z-срез). Размер кадра: 80 x 80 мкм

3.3. Разновидности доменной структуры легированных кристаллов ниобата лития

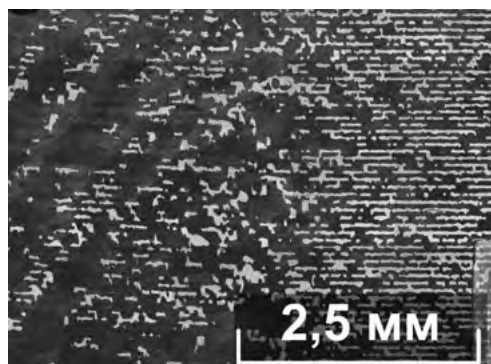


Рис. П68 Частично регулярная доменная структура, проявляющаяся одновременно в двух кристаллографических направлениях, в кристалле $\text{LiNbO}_3\text{:Cu:Gd}$ ($[\text{Cu}] = 0.041$ мас%; $[\text{Gd}] \approx 0.076$ мас% в кристалле, прямое легирование, после ТО, Y-срез).

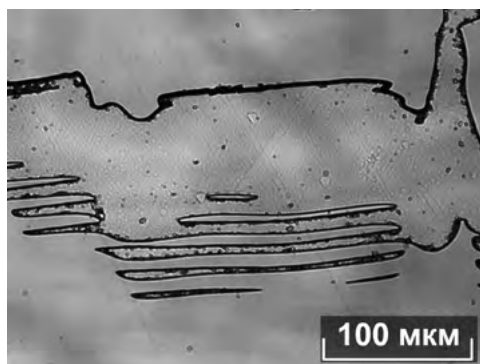


Рис. П69 Доменная структура на полосах роста в кристалле $\text{LiNbO}_3\text{:Ce}$ (прямое легирование, после ТО, Z-срез).

⁹ Изображение получено к.т.н. В.В. Ефремовым

¹⁰ Изображение получено к.т.н. В.В. Ефремовым

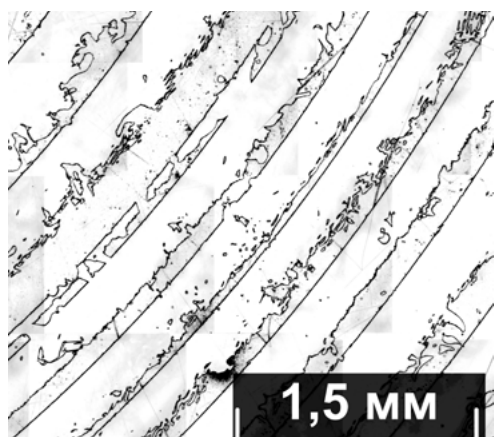


Рис. П70 Доменная структура, закрепленная полосами роста, в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ ($[\text{Gd}_2\text{O}_3] \approx 0.14$ мол% в кристалле, гомогенное легирование, после ТО, Z-срез).

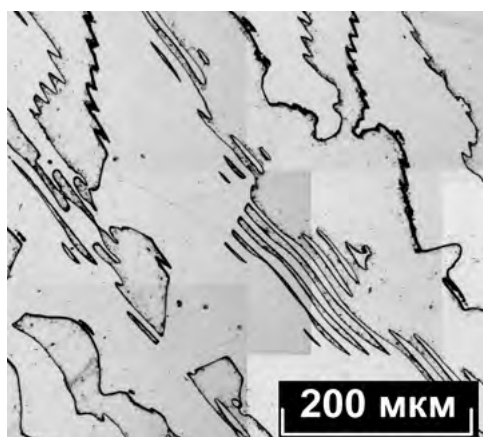


Рис. П71 Доменная структура на полосах роста в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Ce}$ (прямое легирование, после ТО, Z-срез).

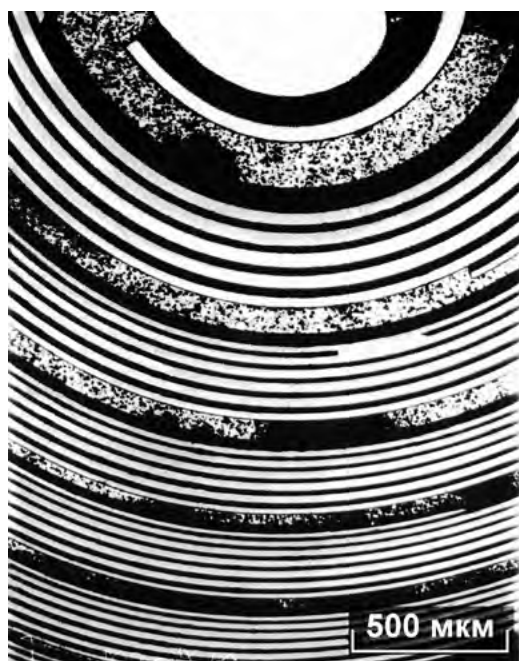


Рис. П72 Доменная структура, закрепленная полосами роста, в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ ($[\text{Gd}_2\text{O}_3] \approx 0.44$ мас% в кристалле, прямое легирование, после ТО, Z-срез).

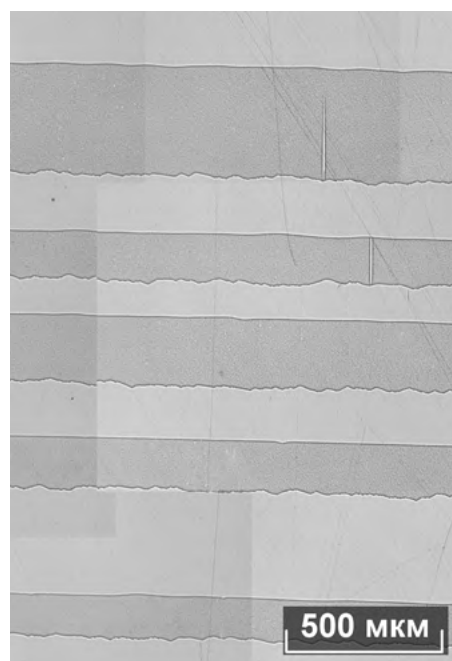


Рис. П73 Полосы роста в плоскости, перпендикулярной оси выращивания кристалла, в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ ($[\text{MgO}] \approx 5.3$ мол% в расплаве, гомогенное легирование, X-срез)

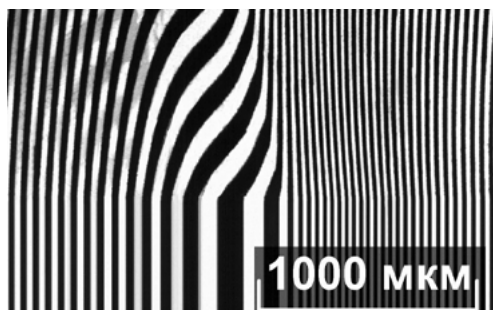


Рис. П74 Ростовая регулярная доменная структура различного типа в плоскости, перпендикулярной оси выращивания кристалла, в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ ($[\text{Gd}] \approx 0.44$ мас% в кристалле, прямое легирование, после ТО, Z-срез).

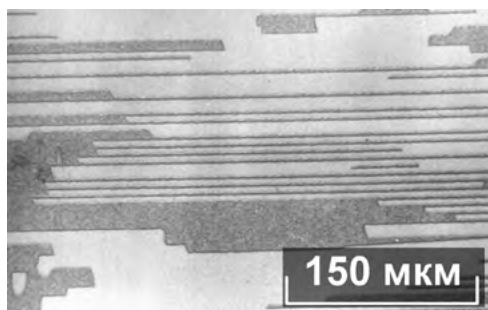


Рис. П75 Элементы ростовой регулярной доменной структуры на полосах роста в плоскости, перпендикулярной оси выращивания кристалла, в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ ($[\text{Gd}] \approx 0.49$ мас% в кристалле, прямое легирование, после ТО, Z-срез).

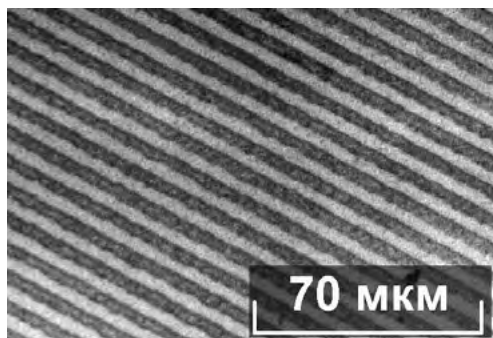


Рис. П76 Ростовая регулярная доменная структура на Y-срезе кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ ($[\text{Gd}] \approx 0.44$ мас% в кристалле, прямое легирование, после ТО, Y-срез) в плоскости, параллельной оси выращивания кристалла

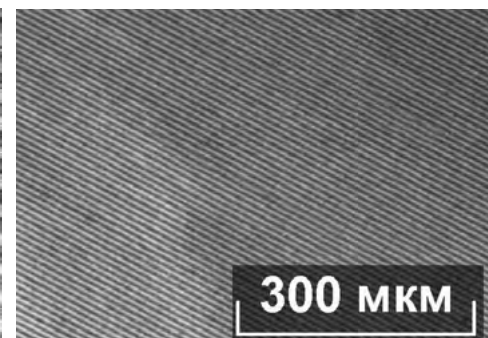


Рис. П77 Ростовая регулярная доменная структура на Y-срезе кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ ($[\text{Gd}] \approx 0.44$ мас% в кристалле, прямое легирование, после ТО, Y-срез) в плоскости, параллельной оси выращивания кристалла

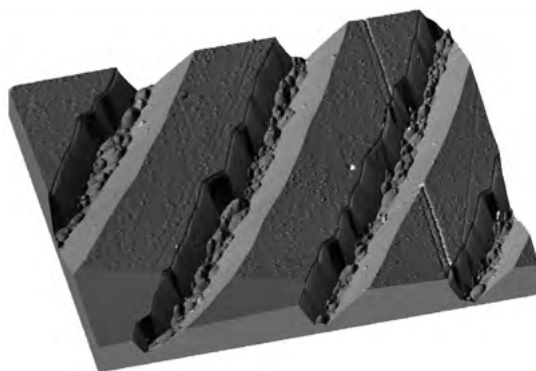


Рис. П78¹¹ Ростовая регулярная доменная структура в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ ($[\text{Gd}] \approx 0.44$ мас% в кристалле, прямое легирование, после ТО, Z-срез) в плоскости, перпендикулярной оси выращивания кристалла. Изображение получено при помощи АСМ СММ-2000. Размеры кадра: 11.64 мкм x 9.961 мкм x 716.5 нм

¹¹ Изображение получено к.т.н. В.В. Ефремовым

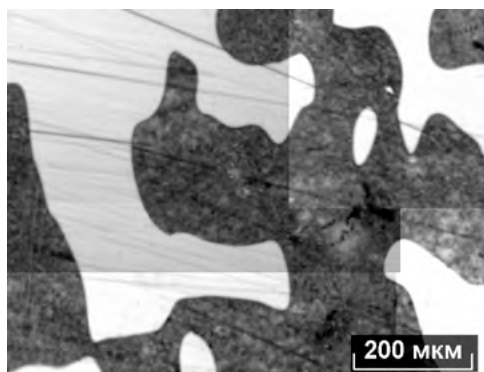


Рис. П79 Нерегулярная («диффузная») доменная структура в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}$ ($[\text{CuO}] \approx 0.04$ мол% в кристалле, прямое легирование, X-срез).

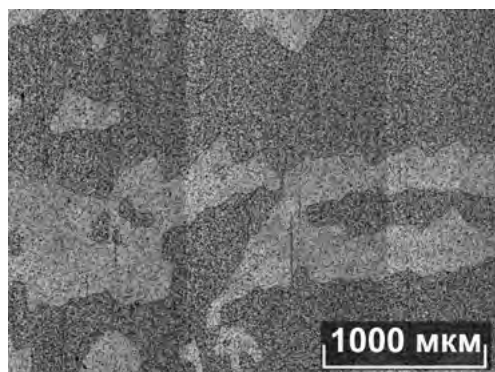


Рис. П80 Нерегулярная («диффузная») доменная структура в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ ($[\text{MgO}] \approx 4.0$ мол% в кристалле, прямое легирование, X-срез).

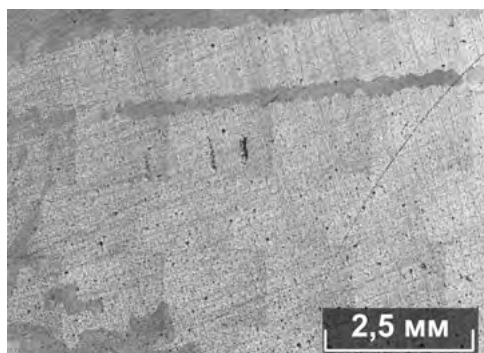


Рис. П81 Нерегулярная («диффузная») доменная структура в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ ($[\text{MgO}] \approx 5.4$ мол% в расплаве, совместный твердофазный синтез, X-срез).



Рис. П82 Нерегулярная («диффузная») доменная структура в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ ($[\text{MgO}] \approx 4.6$ мол% в расплаве, совместный твердофазный синтез, X-срез).

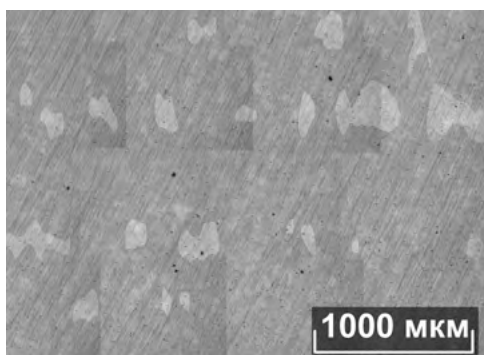


Рис. П83 Микроструктура кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ ($[\text{MgO}] \approx 4$ мол% в кристалле, прямое легирование, X-срез).

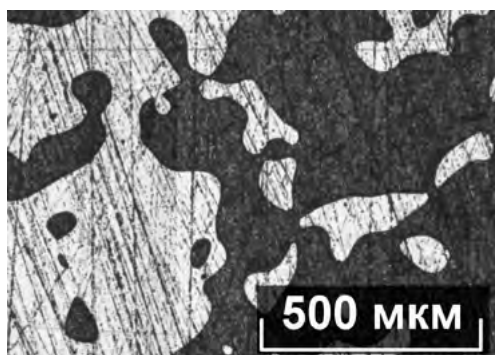


Рис. П84 Микроструктура кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ ($[\text{MgO}] \approx 4$ мол% в кристалле, прямое легирование, Z-срез).

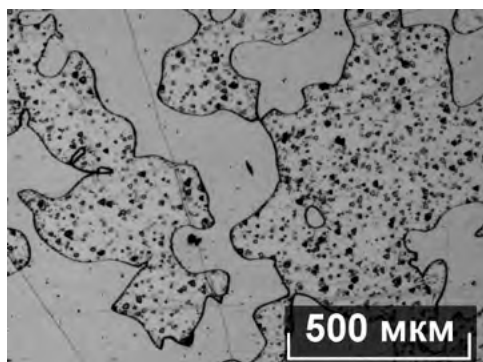


Рис. П85 Фрагмент микроструктуры кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ ($[\text{MgO}] \approx 4.0$ мол% в кристалле, прямое легирование, Z-сре́з).



Рис. П86 Доменная структура кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ ($[\text{Gd}] = 0.38$ мас% в кристалле, прямое легирование, после ТО, Z-сре́з).

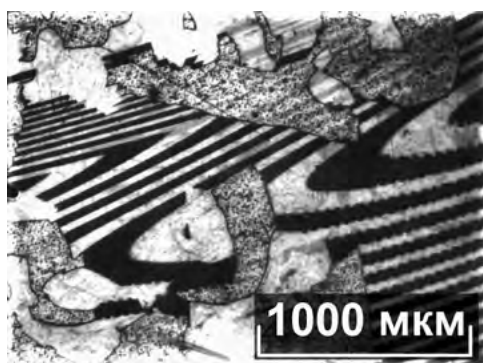


Рис. П87 Фрагмент доменной структуры кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ ($[\text{Gd}] = 0.38$ мас% в кристалле, прямое легирование, после ТО, Z-сре́з).

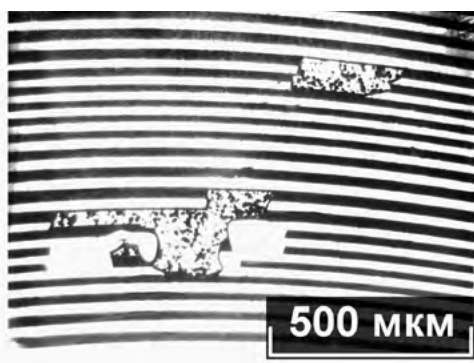


Рис. П88 Регулярная доменная структура в кристалле $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ ($[\text{Gd}] = 0.38$ мас% в кристалле, прямое легирование, после ТО, Z-сре́з).

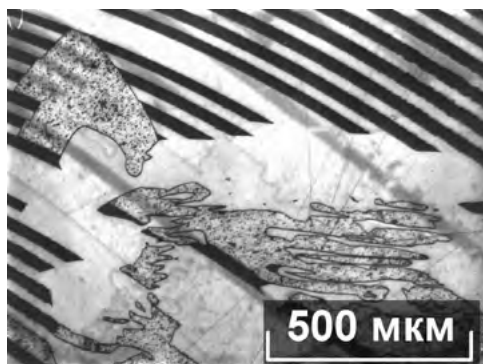


Рис. П89 Фрагмент доменной структуры кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ ($[\text{Gd}] = 0.38$ мас% в кристалле, прямое легирование, после ТО, Z-сре́з).

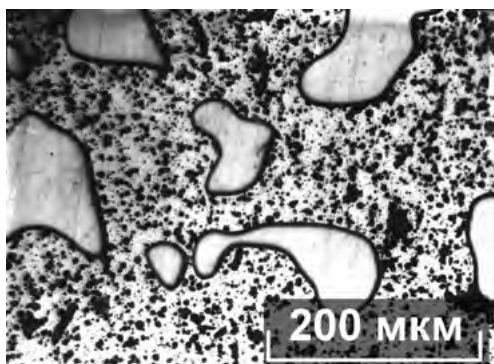


Рис. П90 Фрагмент нерегулярной («диффузной») доменной структуры кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ ($[\text{Gd}] = 0.26$ мас% в кристалле, прямое легирование, после ТО, Z-сре́з).

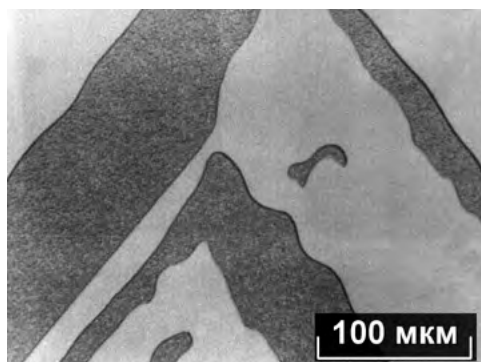


Рис. П91 Фрагмент доменной структуры кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Ta,Mg}$ ($[\text{Ta}] = 2.18 \text{ мас\%}$ и $[\text{Mg}] = 0.0075 \text{ мас\%}$ в кристалле, прямое легирование, после ТО, X-срез).



Рис. П92 Фрагмент ростовой доменной структуры кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ ($[\text{Gd}] = 0.38 \text{ мас\%}$ в кристалле, прямое легирование, после ТО, X-срез).



Рис. П93 Фрагмент доменной структуры кристалла с второй фазой на фоне отрицательного (а) и положительного (б) доменов в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ ($[\text{Er}] = 3,6 \text{ мас\%}$ в расплаве). После ТО. Z-срез

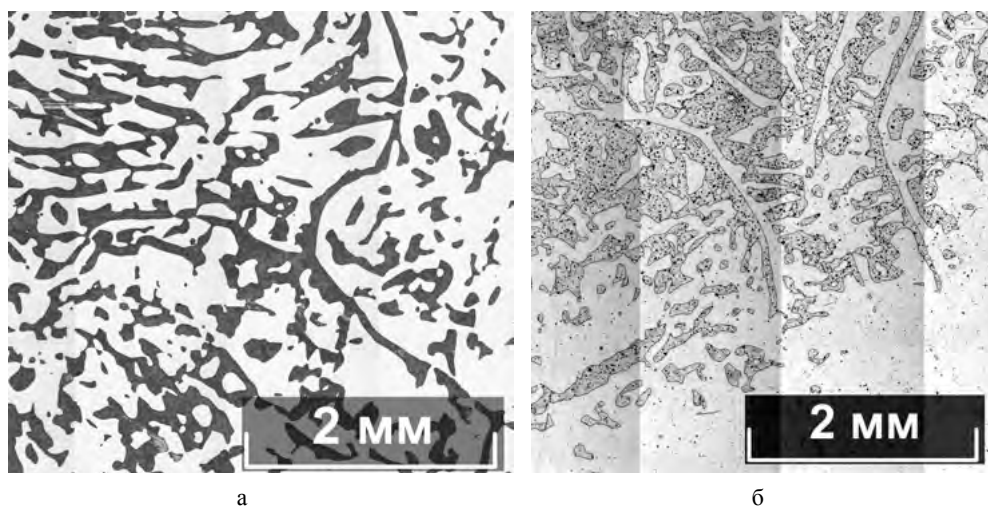


Рис. П94 Фрагмент доменной структуры кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ ($[\text{B}] = 0,1 \text{ мас\%}$ в расплаве) конусная часть (а), торцевая (б). После ТО. Z-срез.

3.4. Границы доменов разного знака в легированных кристаллах ниобата лития

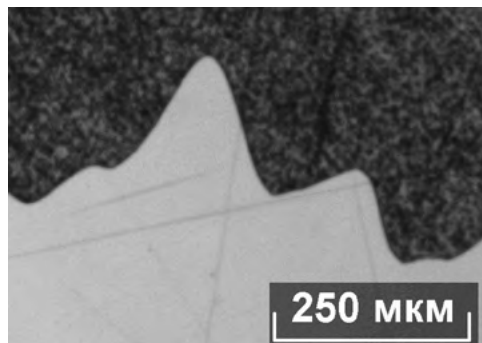


Рис. П95 Доменные границы в кристалле $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ ($[\text{MgO}] \approx 4,4 \text{ мол\%}$ в кристалле, после ТО, совместный твердофазный синтез, X-срез).

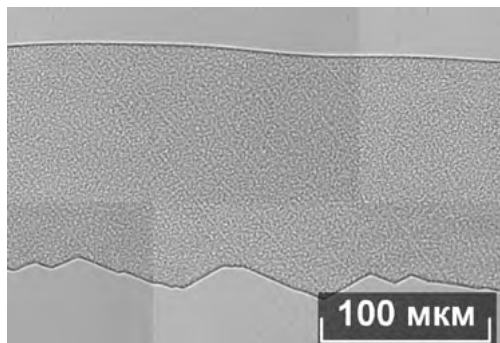


Рис. П96 Доменные границы, связанные с полосой роста, в кристалле $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ ($[\text{MgO}] \approx 5,3 \text{ мол\%}$ в расплаве, гомогенное легирование, после ТО, X-срез).

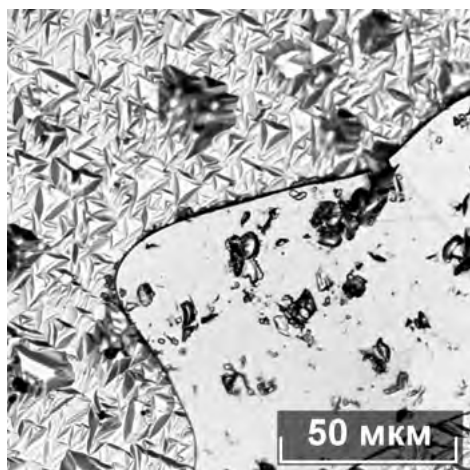


Рис. П97 Доменная граница между отрицательным и положительным доменами в кристалле $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ ($[\text{MgO}] \approx 5$ мол% в кристалле, совместный твердофазный синтез; после ТО, Z-срез). Изображение получено с помощью оптической микроскопии

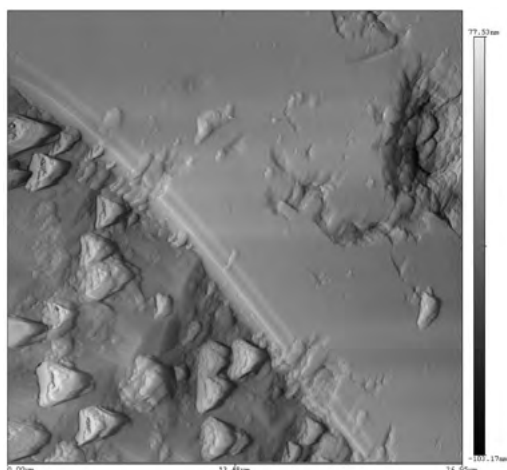


Рис. П98¹² Доменная граница между отрицательным и положительным доменами в кристалле $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ ($[\text{MgO}] \approx 5$ мол% в кристалле, совместный твердофазный синтез, после ТО, Z-срез). Изображение получено при помощи ACM. Размер кадра: 26.95 x 26.95 мкм

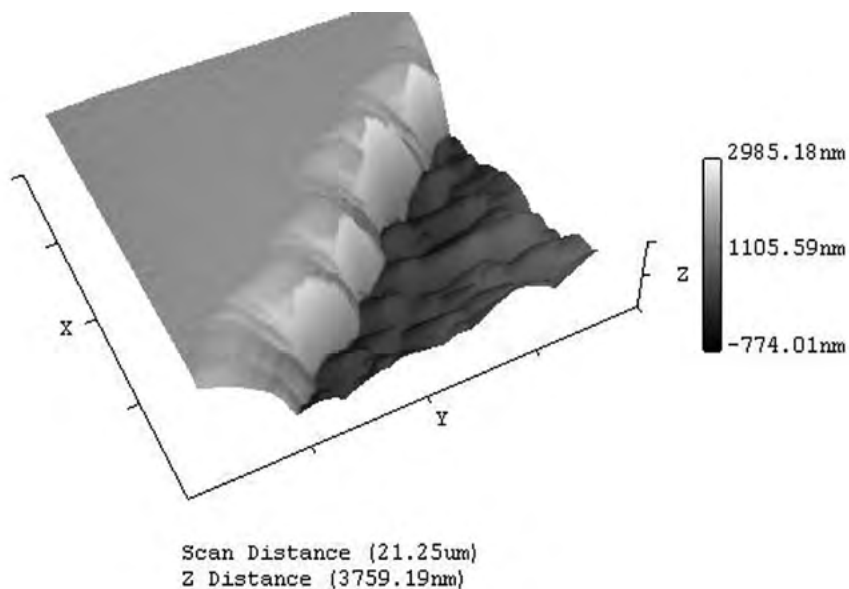


Рис. П99¹³ Доменная граница ростовой регулярной доменной структуры в кристалле $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ ($[\text{Gd}] \approx 0.44$ мас% в кристалле, прямое легирование, после ТО, Y-срез).

¹² Изображение получено к.т.н. В.В. Ефремовым

¹³ Изображение получено к.т.н. О.Б. Щербиной

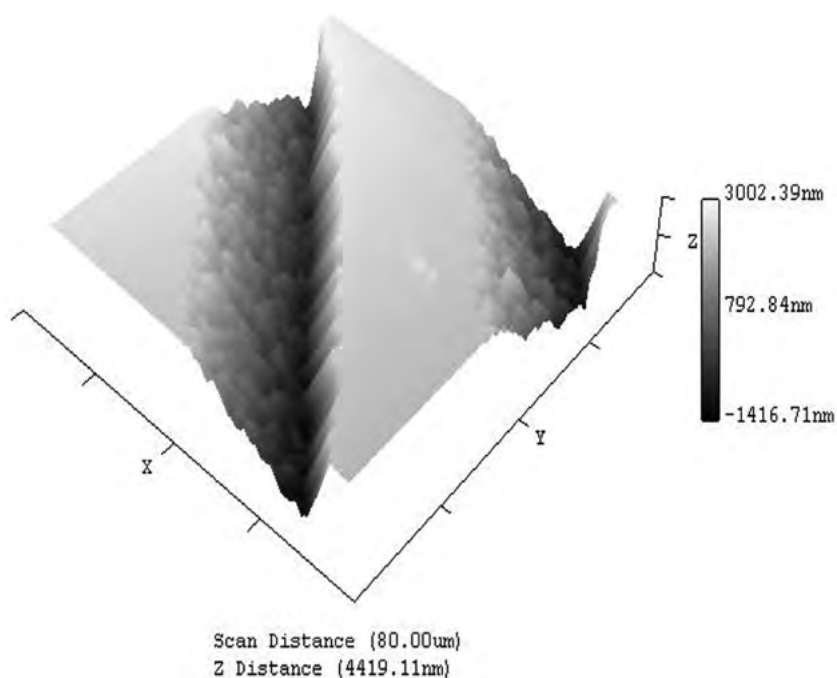


Рис. П100¹³ Доменная граница ростовой регулярной доменной структуры в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ ($[\text{Gd}] \approx 0.44$ мас% в кристалле, прямое легирование, после ТО, Y-срез).

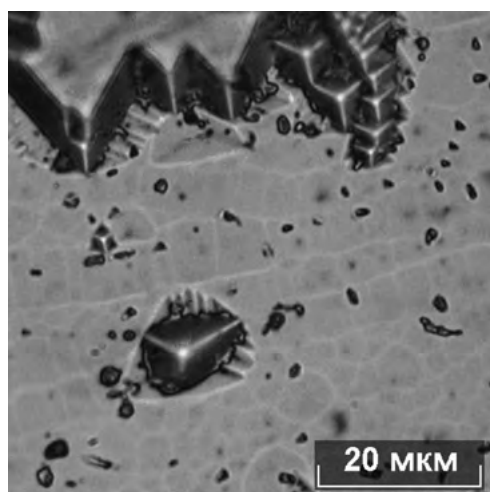


Рис. П101 Отрицательные микродомены на фоне положительного макродомена в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ ($[\text{MgO}] \approx 4.1$ мол% в кристалле, прямое легирование, после ТО, Z-срез)

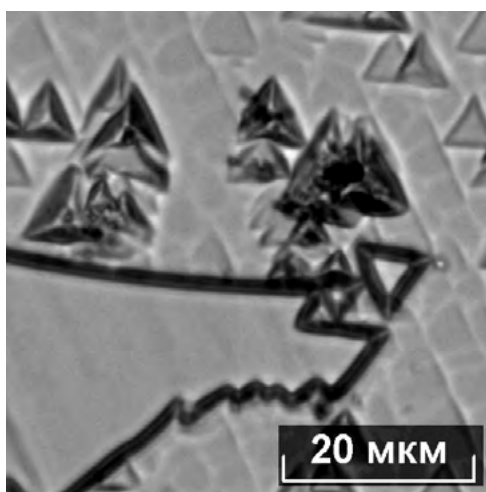


Рис. П102 Граница между положительным микродоменом и отрицательным макродоменом в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ ($[\text{MgO}] \approx 4.71$ мол% в кристалле, совместный твердофазный синтез, после ТО, Z-срез)

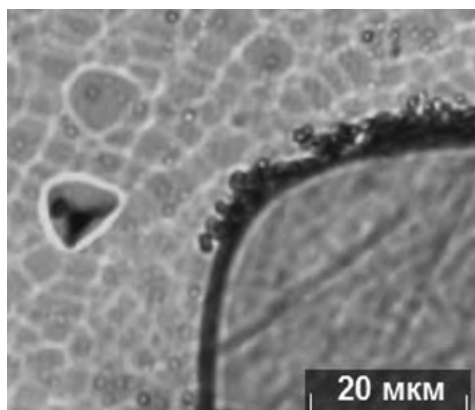


Рис. П103 Доменная граница между отрицательным и положительным доменами в кристалле $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ ($[\text{MgO}] \approx 4.9$ мол% в кристалле, прямое легирование, после ТО, Z-срез)

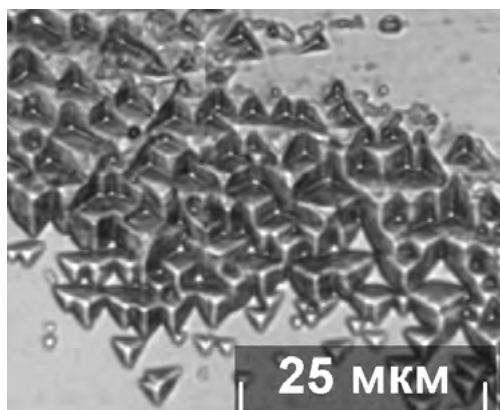


Рис. П104 Доменная граница между отрицательным и положительным доменами в кристалле $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ ($[\text{Gd}_2\text{O}_3] \approx 0.14$ мол% в кристалле, гомогенное легирование, после ТО, Z-срез)

3.5. Микроструктура легированных кристаллов ниобата лития на различных этапах ТО и ВТЭДО

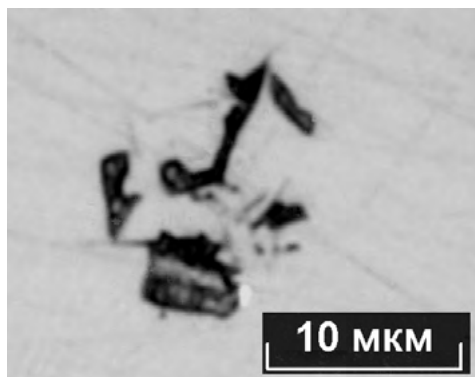


Рис. П105 Проращение несформированного отрицательного микродомена в положительном макродоме в процессе поляризации кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ ($[\text{MgO}] \approx 4.7$ мол% в кристалле, прямое легирование, в процессе ВТЭДО, Z-срез)

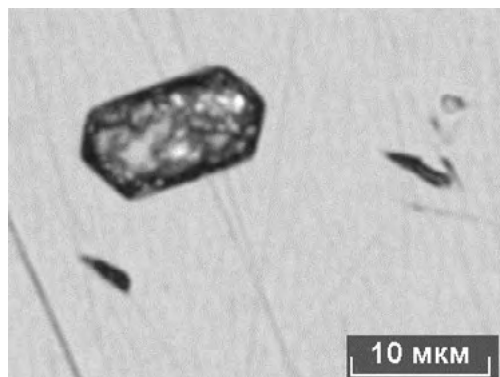


Рис. П106 Проращение сформированного гексагонального отрицательного микродомена в положительном макродоме в процессе поляризации кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ ($[\text{MgO}] \approx 4.7$ мол% в кристалле, прямое легирование, в процессе ВТЭДО, Z-срез)

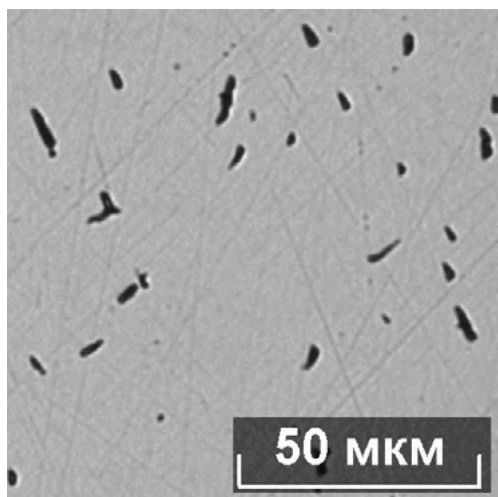


Рис. П107 Микродоменная структура в макродомене, ориентированная в направлении приложенного поля, в процессе поляризации кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ ($[\text{MgO}] \approx 4.83$ мол% в кристалле, совместный твердофазный синтез, в процессе ВТЭДО, X-срез).



Рис. П108 Остаточный («упрямый») микродомен в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Mg,Fe}$ ($[\text{MgO}] \approx 5.23$ мол% в кристалле; $[\text{Fe}_2\text{O}_3] = 0.005$ мол% в кристалле, гомогенное легирование, после ВТЭДО, X-срез).

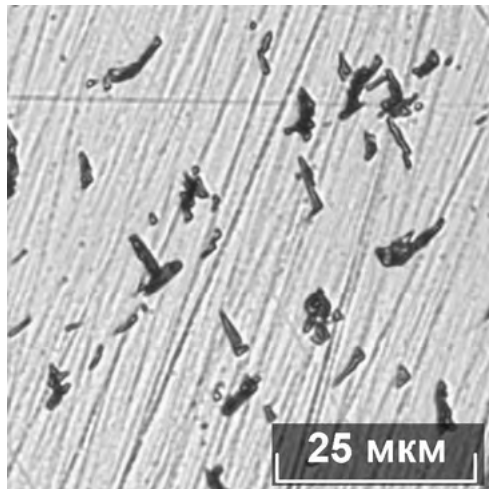


Рис. П109 Микродоменная структура в макродомене, ориентированная в направлении приложенного поля, в процессе поляризации кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ ($[\text{MgO}] = 5.38$ мол%); в кристалле, гомогенное легирование, в процессе ВТЭДО, X-срез).

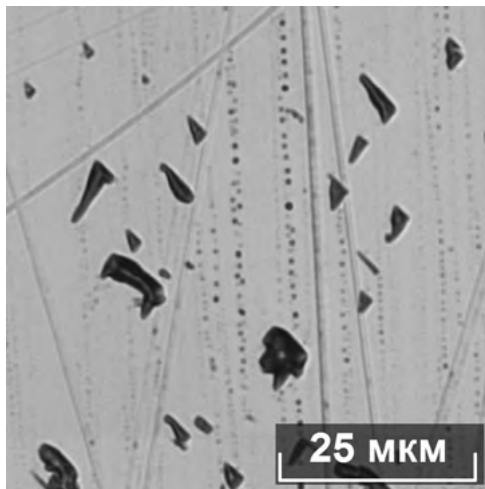


Рис. П110 Микродоменная структура в макродомене в процессе поляризации кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ ($[\text{ZnO}] = 6.52$ мол% в кристалле, гомогенное легирование, в процессе ВТЭДО, X-срез).

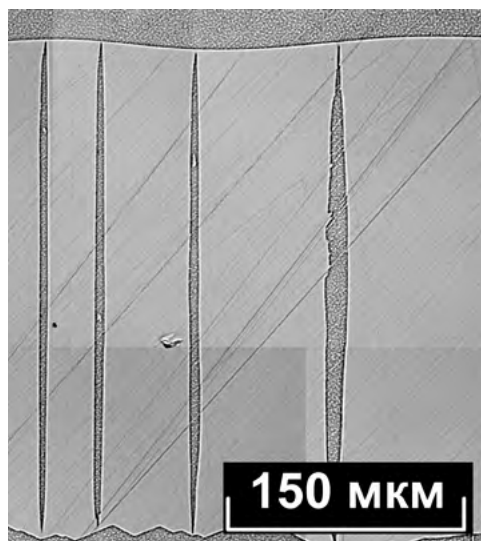


Рис. П111 Проращение отрицательных иглообразных доменов через положительный домен в кристалле $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ ($[\text{MgO}] = 5.38$ мол% в кристалле, гомогенное легирование, в процессе ВТЭДО, X-срез).

Примечание: рисунок однозначно подтверждает, что реполяризация кристаллов ниобата лития происходит путем проращения иглообразных доменов в макродомен противоположного знака

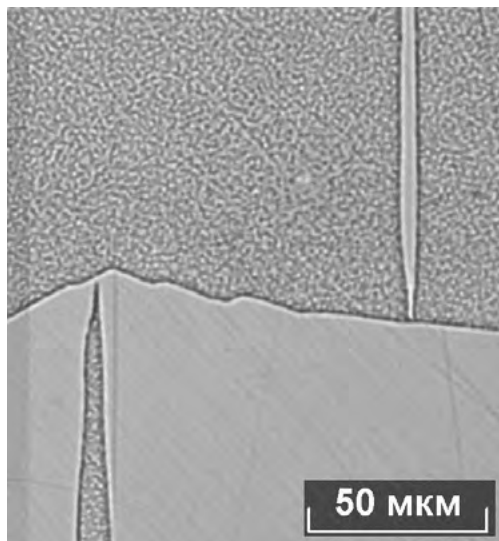


Рис. П112 Проращение противоположных по знаку иглообразных доменов в противоположных им по знаку макродоменах в кристалле $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ ($[\text{MgO}] = 5.46$ мол% в кристалле, гомогенное легирование, в процессе ВТЭДО, X-срез). Примечание: реполяризация кристалла ниобата лития происходит по одному и тому же механизму одновременно в макродоменах противоположных знаков

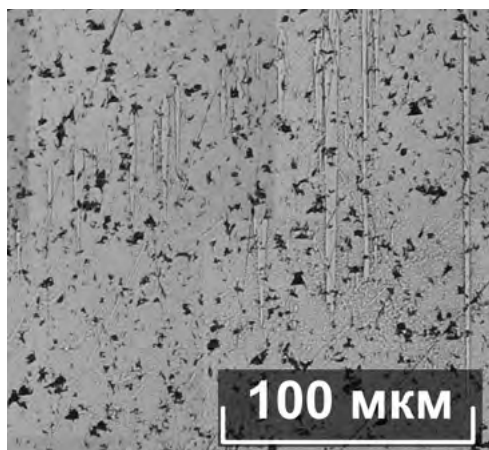


Рис. П113 Иглообразные домены, не связанные с границей макродомена, в кристалле $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ ($[\text{MgO}] \approx 3.2$ мол% в кристалле, прямое легирование, в процессе ВТЭДО, X-срез).

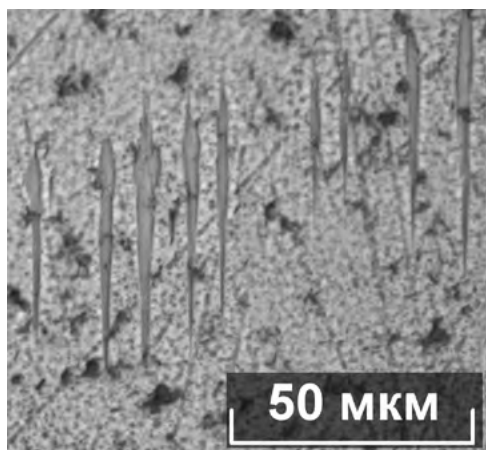


Рис. П114 Иглообразные домены, не связанные с границей макродомена, в кристалле $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ ($[\text{MgO}] \approx 3.17$ мол% в кристалле, прямое легирование, в процессе ВТЭДО, X-срез).

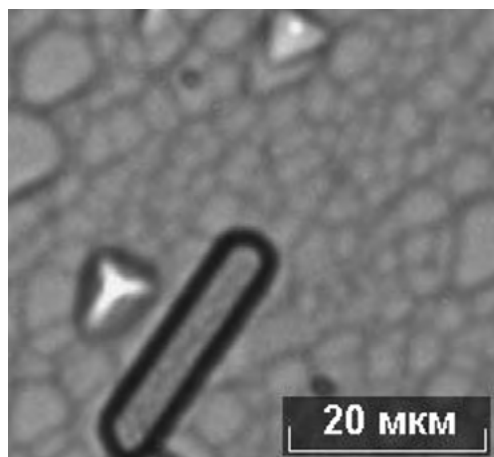


Рис. П115 Микроструктура кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ ($[\text{MgO}] \approx 4.0$ мол% в кристалле, прямое легирование, после ВТЭДО, Z-срез).
Примечание: ориентация вновь образованного изолированного остаточного микродомена совпадает с ориентацией матричных треугольных микродоменов

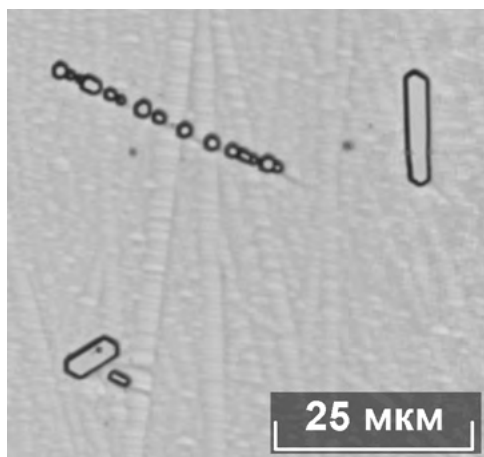


Рис. П116 Микроструктура кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ ($[\text{MgO}] \approx 3.17$ мол% в кристалле, прямое легирование, после ВТЭДО, Z-срез).
Примечание: если ориентация вновь образованного изолированного остаточного микродомена не совпадает с ориентацией матричного треугольного микродомена, то образуется цепочка многоугольных (гексагональных) микродоменов

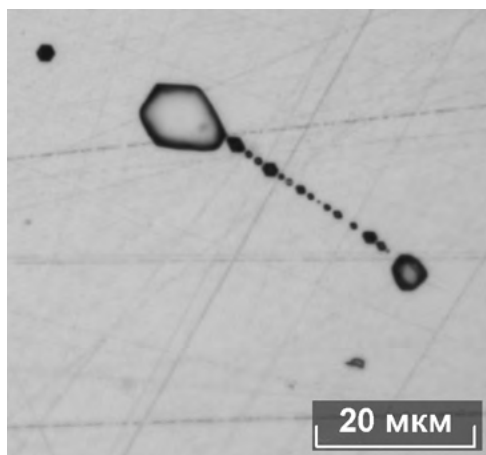


Рис. П117 «Кометообразные» доменные структуры, образованные группой гексагональных микродоменов, расположенных на одной линии, в кристалле $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ ($[\text{MgO}] \approx 4.0$ мол% в кристалле, прямое легирование, после ВТЭДО, Z-срез).

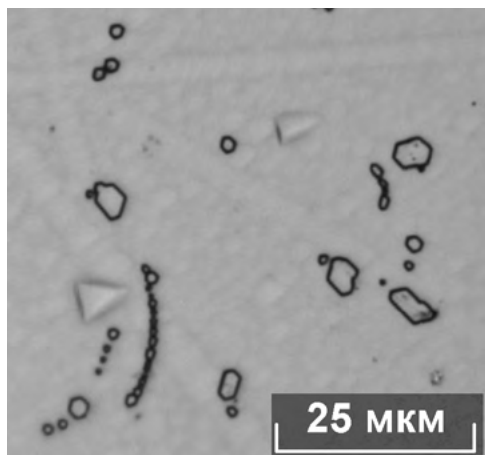


Рис. П118 Линии «кометообразных» доменных структур, образованных группами гексагональных микродоменов, расположенных на одной линии, в кристалле $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ ($[\text{MgO}] \approx 4.7$ мол% в кристалле, прямое легирование, после ВТЭДО, Z-срез).
Примечание: линии «кометообразных» доменных структур могут иметь как прямолинейную, так и дугообразную форму

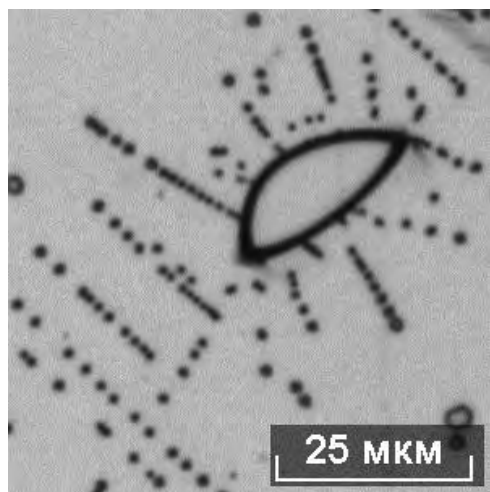


Рис. П119 Доменные структуры фрактального типа, состоящие из цепочек гексагональных микродоменов размером $\sim 1\text{--}2\text{ мкм}$, на фоне несформированного овального микродомена размером $\sim 25\text{ мкм}$ в кристалле $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ ($[\text{MgO}] \approx 5\text{ мол\%}$ в кристалле, совместный твердофазный синтез, после ТО, Z-срез).
Примечание: условное название рисунка «египетский глаз».

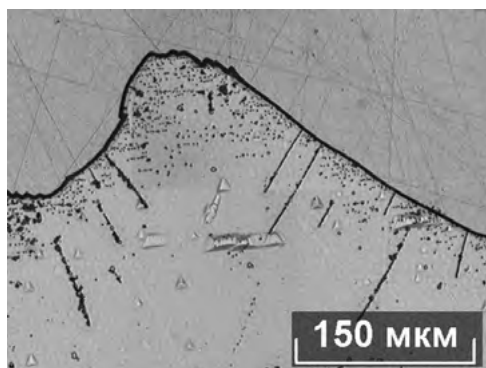


Рис. П120 Прорастание цепочек микродоменов от границы макродомена в процессе поляризации кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ ($[\text{MgO}] \approx 4.7\text{ мол\%}$ в кристалле, прямое легирование, в процессе ВТЭДО, Z-срез).

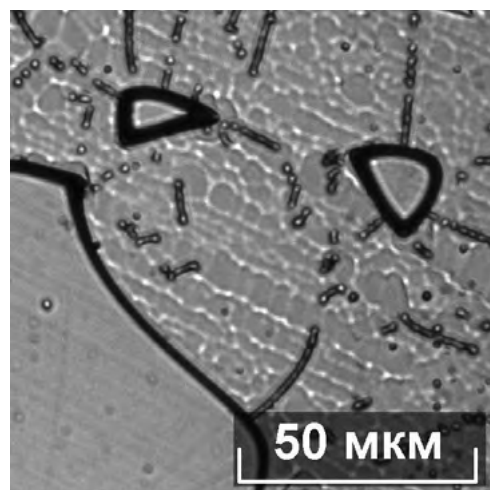


Рис. П121 Микроструктура кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ ($[\text{ZnO}] = 6.16\text{ мол\%}$ в кристалле, гомогенное легирование, после ТО, Z-срез)

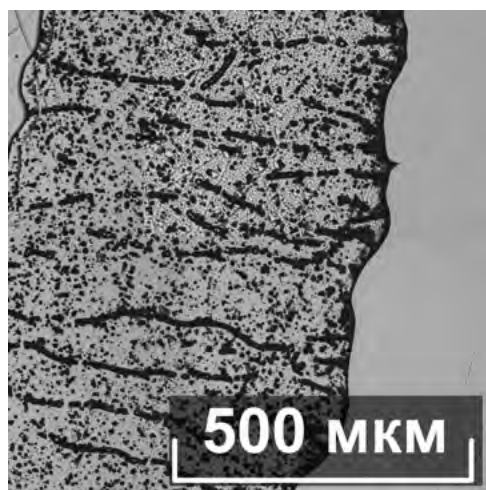


Рис. П122 Микроструктура кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ ($[\text{ZnO}] = 6.12\text{ мол\%}$ в кристалле, гомогенное легирование, после ТО, Z-срез)

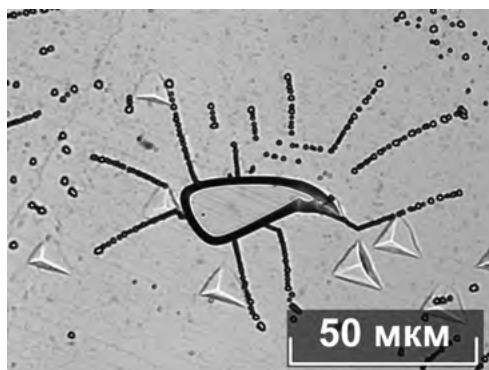


Рис. П123 Микроструктура кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ ($[\text{ZnO}] = 5.84$ мол% в расплаве, прямое легирование, после ТО, Z-срез).
Примечание: условное название рисунка «комар»

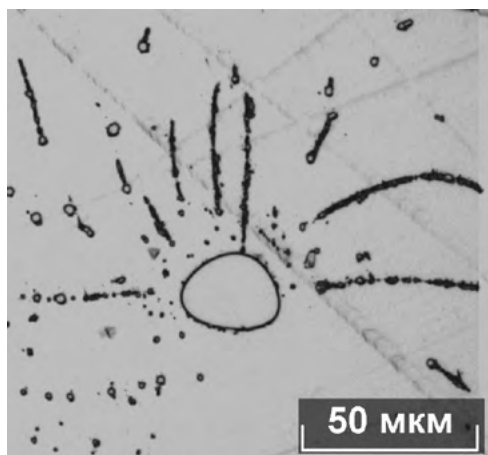


Рис. П124 Микроструктура кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ ($[\text{ZnO}] = 3.43$ мол% в кристалле, прямое легирование, после ТО, Z-срез).
Примечание: условное название рисунка «солнышко»

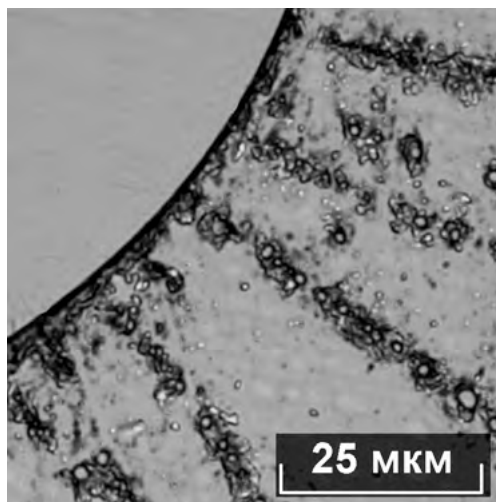


Рис. П125 Прорастание положительного макродомена цепочками положительных микродоменов вглубь отрицательного макродомена в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ ($[\text{MgO}] = 4.9$ мол% в кристалле, прямое легирование, после ВТЭДО, Z-срез)

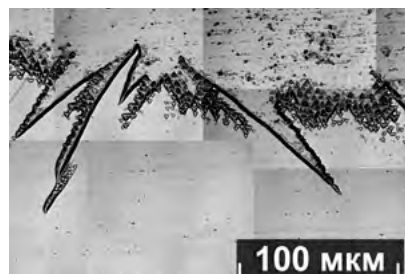


Рис. П126 Прорастание отрицательного макродомена отдельными иглообразными микродоменами вглубь положительного макродомена в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ ($[\text{Gd}_2\text{O}_3] \approx 0.14$ мол% в кристалле, гомогенное легирование, после ВТЭДО, Z-срез)

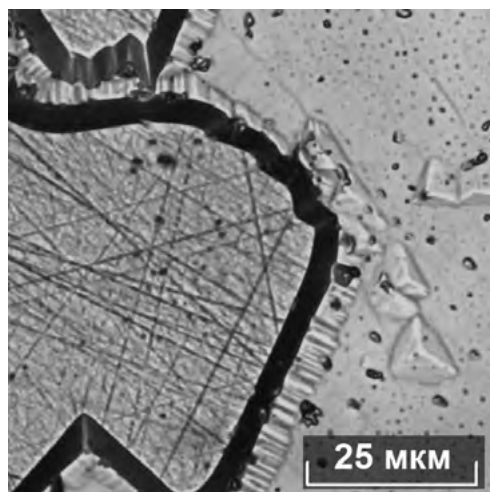


Рис. П127 Проявление тонкой структуры доменной границы между положительным и отрицательным доменами в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ ($[\text{MgO}] = 4$ мол% в кристалле, прямое легирование, после ВТЭДО, Z-срез).

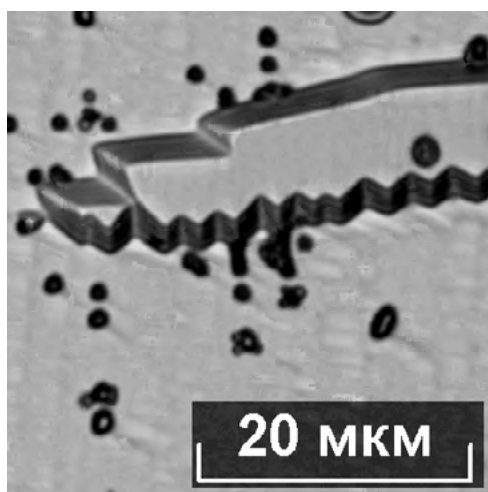


Рис. П128 Проявление тонкой структуры положительного микродомена сложной формы на фоне отрицательного макродомена в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ ($[\text{MgO}] = 4.7$ мол% в кристалле, прямое легирование, после ТО, Z-срез).

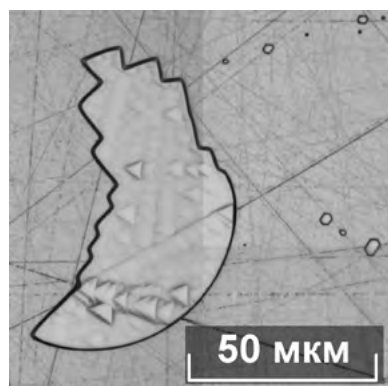


Рис. П129 «Растворение» остаточного отрицательного домена в матрице положительного макродомена при поляризации кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Mg:Fe}$ ($[\text{MgO}] \approx 5.23$ мол%; $[\text{Fe}_2\text{O}_3] = 0.005$ мол% в кристалле, гомогенное легирование, в процессе ВТЭДО, Z-срез)



Рис. П130 Макродоменная структура с прорастанием цепочек микродоменов противоположного знака в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ ($[\text{MgO}] = 4.9$ мол% в кристалле, прямое легирование, в процессе ВТЭДО, Z-срез).

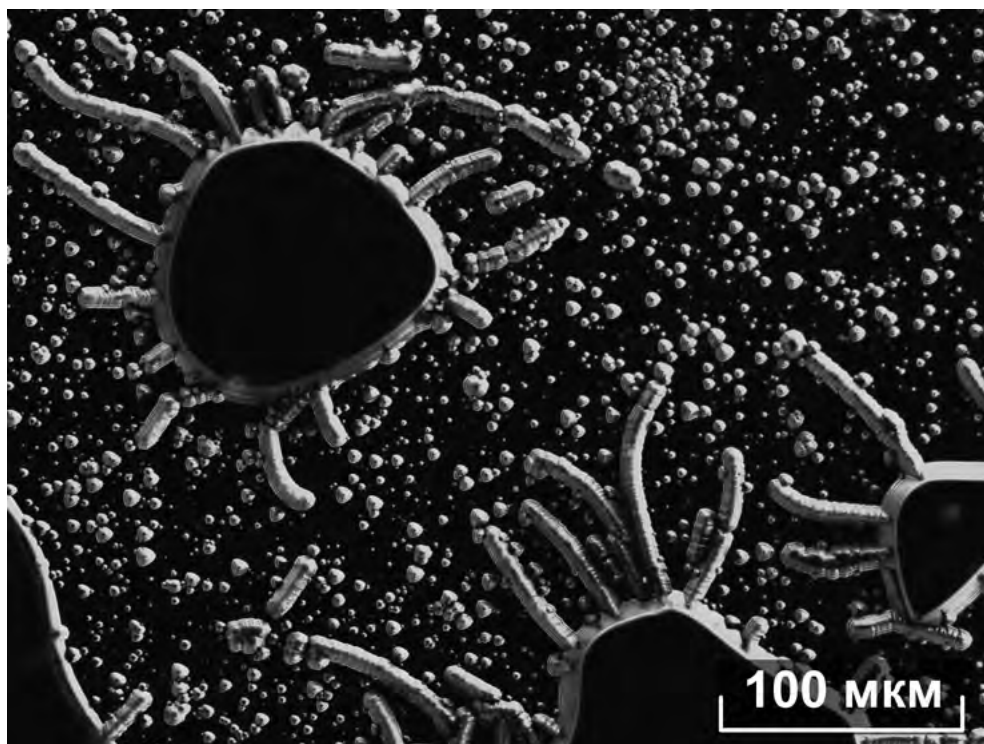


Рис. П131 Прораствание цепочек микродоменов противоположного знака в процессе поляризации кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ ($[\text{ZnO}] = 6.16$ мол% в расплаве, прямое легирование, в процессе ВТЭДО, Z-срез). Измерения выполнены в темном поле. Примечание: условное название рисунка «амебы первобытного океана».

II

МАКРО- И МИКРОДЕФЕКТНАЯ СТРУКТУРА AS-GROWN КРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ, ЛЕГИРОВАННЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ, В ЗАВИСИМОСТИ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ ЛЕГИРУЮЩЕЙ ДОБАВКИ

1. КРИСТАЛЛЫ $\text{LiNbO}_3:\text{Pr}$

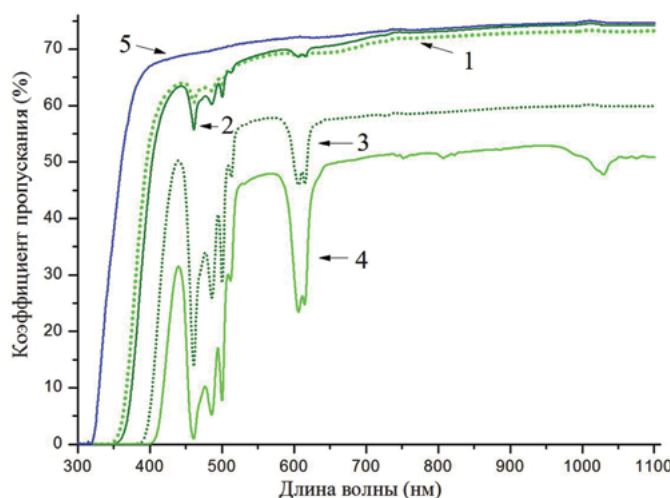
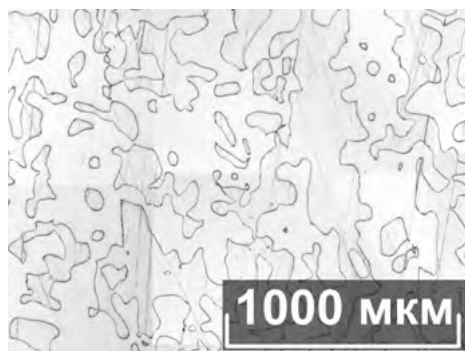


Рис. П1 Спектры пропускания кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Pr}$ $[\text{Pr}] = 0.007$ (1), 0.085 (2), 0.16 (3), 0.29 (4), 0.0 (5) мас% в кристалле. Толщины образцов составляли ~9мм

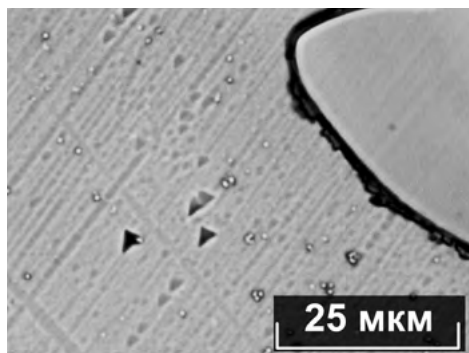
Табл. 1. Характеристики кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Pr}$

№	[Pr], мас%			Край поглощения (λ_0), нм
	в расплаве	в кристалле	$K_p [\text{Pr}]_{\text{кр}} / [\text{Pr}]_{\text{распл}}$	
1	0.05	0.007	0.14	360
2	0.57	0.085	0.15	367
3	1.0	0.16	0.16	397
4	1.7	0.29	0.17	411

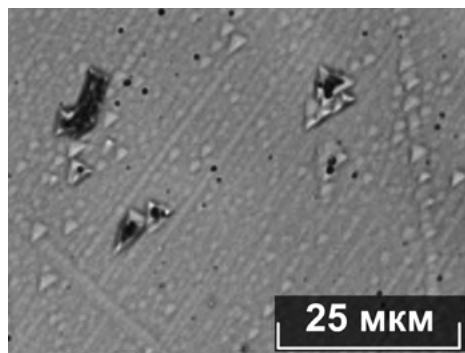
На рисунке П1 приведены спектры пропускания образцов кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Pr}$ с разной концентрацией примеси. Спектр (1) получен от кристалла с самым низким содержанием празеодима, равным 0.007 мас%. Уже столь малое значение концентрации примеси сильно сдвигает край поглощения в длинноволновую область в сравнении со спектром номинально чистого ниобата лития (5). Это свидетельствует о возникновении большого количества заряженных электронных дефектов при легировании ниобата лития празеодимом. В таблице 1 представлены значения края поглощения, вычисленные из спектров пропускания кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Pr}$. Стоит отметить, что у первых двух образцов №№ 1 и 2 ($[\text{Pr}] = 0.007$ и 0.085 мас%) различие в значениях края поглощения, форме и положении спектров очень мала. Для образцов №№ 3, 4 ($[\text{Pr}] = 0.16$ и 0.29 мас%) этот параметр увеличился скачком, а также резко усложняется форма спектра. Это косвенно указывает на существование в этой концентрационной области концентрационного порога.



а



б



в

Рис.П2 Макро- и микроструктура кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Pr}$ $[\text{Pr}] = 0.007$ мас%.

После травления микроструктура кристалла (рис. П2а) состоит из ростовых колец с сильно изрезанными границами. Базовая ячеистая структура слабо выражена, но были обнаружены микронеоднородности в виде скопления треугольных микродоменов и других образований размером меньше ~ 1 микрона (рис. П2 б, в). При исследовании в режиме ДИК нетравленный кристалл №1 показал стабильную цветовую окраску, дефектов макро- и мезоуровней не выявлено, (на рис. 2 не показано).

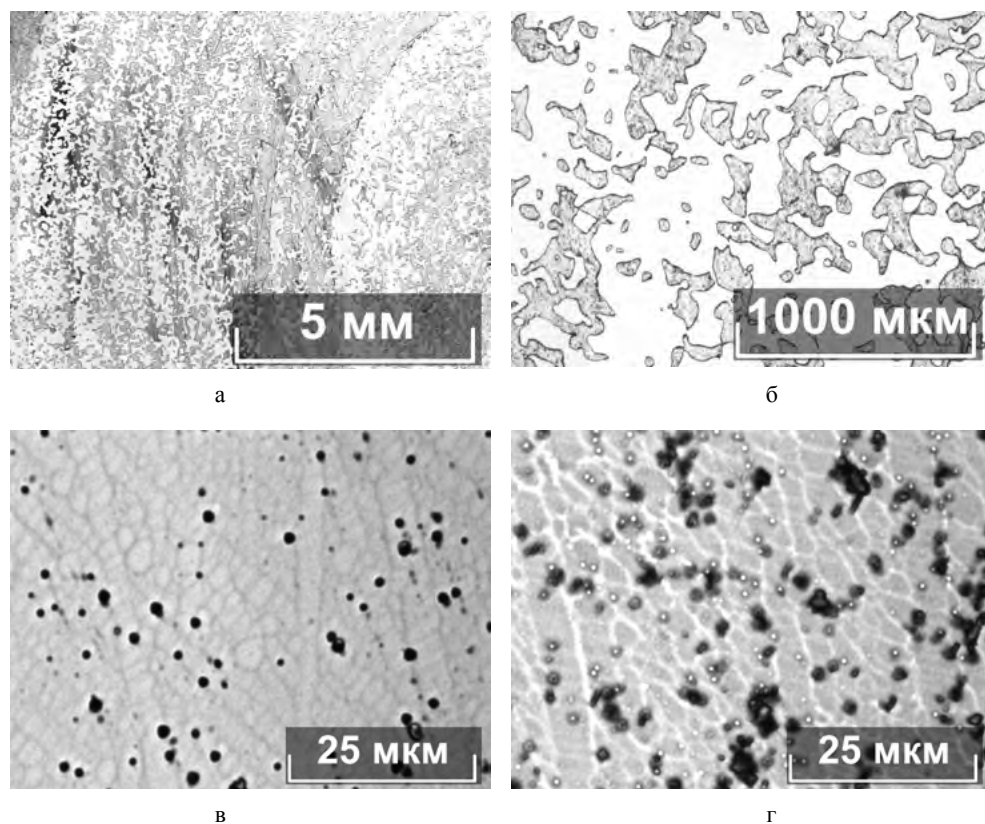
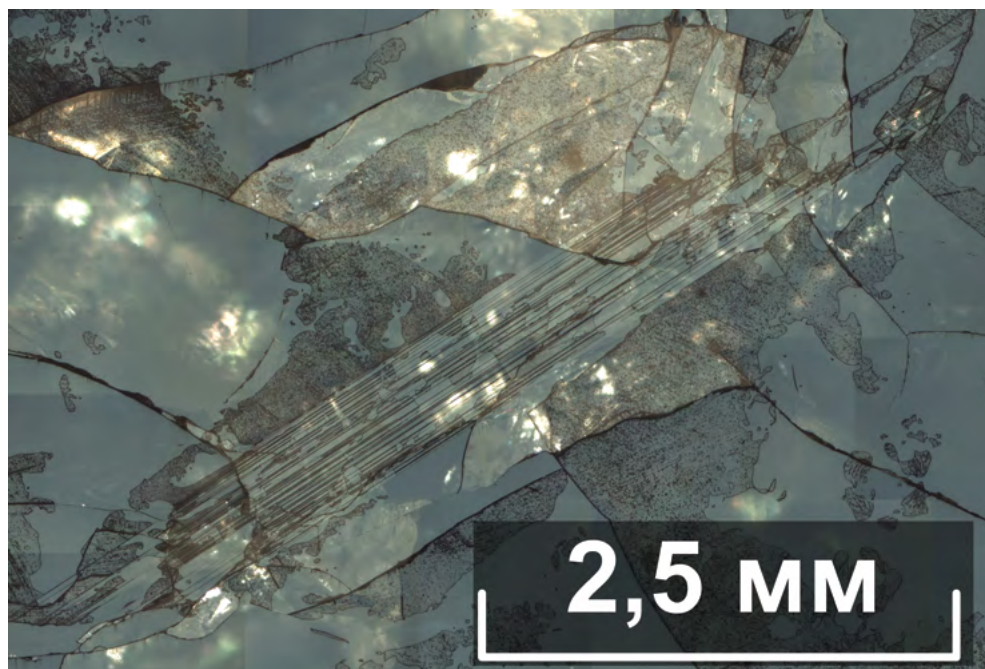


Рис. ПЗ Макро- и микроструктура кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Pr}$ $[\text{Pr}] = 0.085 \text{ мас\%}$.

После травления кристалла при исследовании методами оптической микроскопии светлого поля показано, что в кристалле № 2 макроструктура z-поверхности сложена из колец с сильно изрезанными границами без преимущественного направления, (рис. 3а, б). Микроструктура кристалла состоит из базовых ячеек разных размеров, зафиксированы также поры со средним диаметром 0.66 мкм, (рис. ПЗв, г). Такие поры могут быть как следствием вязкости расплава, так и релаксационных процессов во время послеростовой обработки.

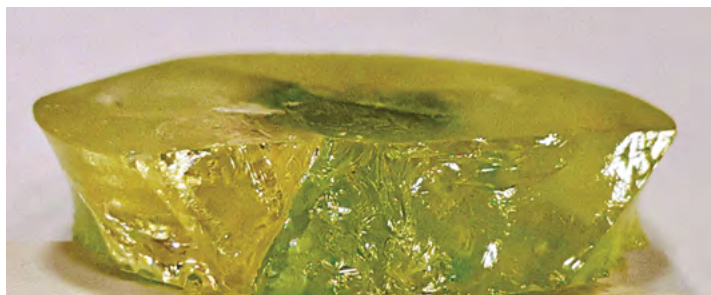
При исследовании в режиме ДИК нетравленный кристалл № 2 так же, как кристалл № 1, показал стабильную цветовую окраску, дефектов макро- и мезо-уровней не выявлено, (на рис. 3 не показано).



а



б



в

Рис. П4 Макроструктура кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Pr}$ № 3, исследованная в режиме ДИК: блочная структура, разделенная пакетами двойников (а); общий вид були кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Pr}$ № 3 (б, в).

В режиме ДИК нетравленный кристалл $\text{LiNbO}_3:\text{Pr}$ № 3 также показал стабильную цветовую окраску, которая является качественной характеристикой однородной оптической плотности. Однако кристалл содержит макродефекты в виде блоков разной ориентации и объема, (рис. П4а). В результате, даже невооруженным глазом наблюдается цветовое различие в частях кристалла, которое является следствием наличия поверхностей раздела блоков, (рис. П4 б, в).

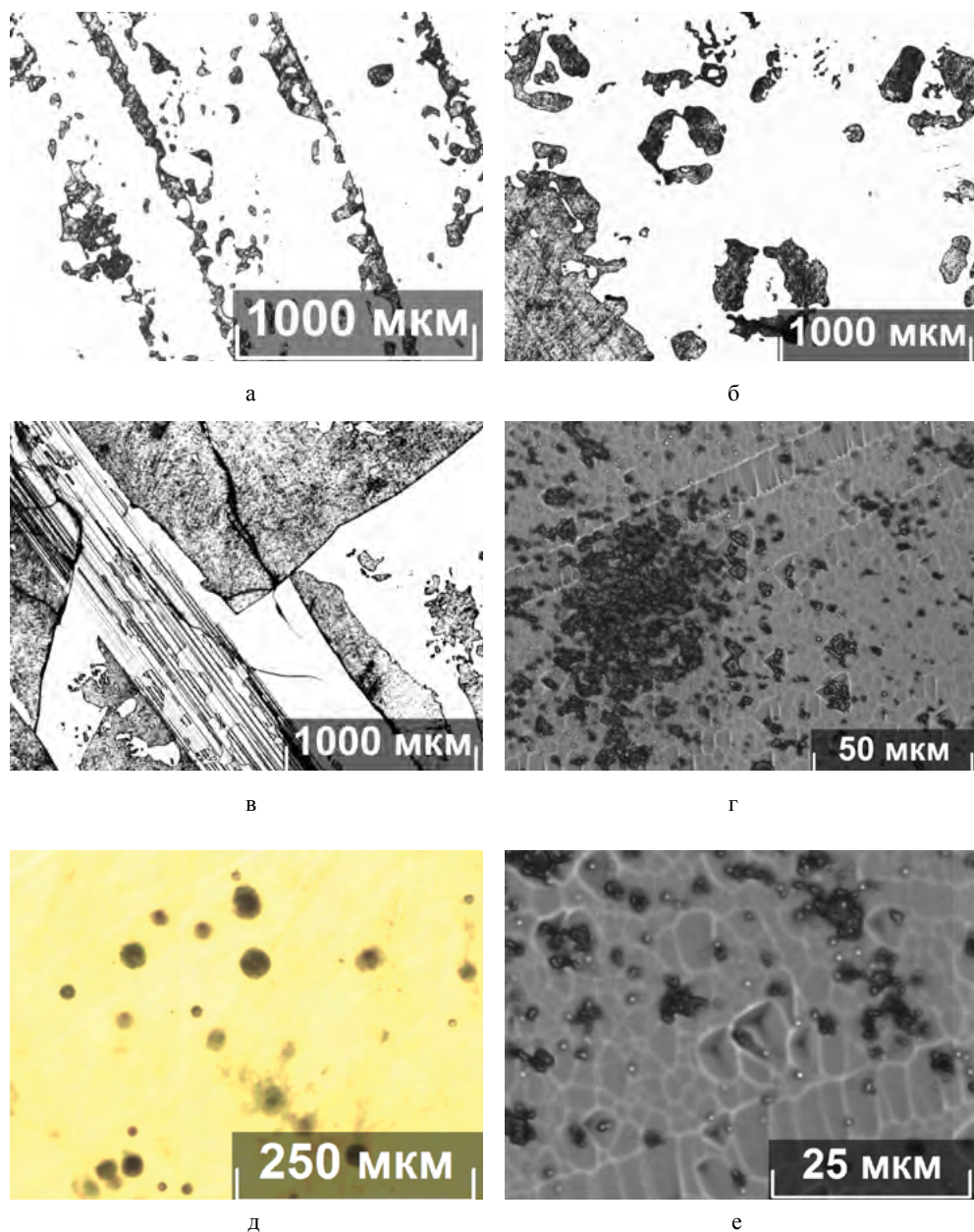


Рис. П5 Макро- и микроструктура кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Pr}$ №3 $[\text{Pr}] = 0.16 \text{ мас}\%$.

В разных блоках кристалла преобладает разная структура. Было выявлено 3 основных типа. Первый тип – это стандартная кольцевая ростовая структура с очень изрезанными доменными границами без преимущественного направления, (рис. П5а). Второй тип – треугольные однонаправленные образования, (рис. П5б). Третий тип – пакеты двойников, разделяющие две другие зоны, (рис. П5 в). Кроме того, были зафиксированы дефекты микроуровня, такие как

локализованное скопление микронеоднородностей, так и микронеоднородности, рассеянные по всему объему, (рис. П5г). Также обнаружены поры диаметрами до 30 мкм в частях кристалла, которые формировались в период разраствивания конуса, (рис. П5д). Поскольку поры имеют малый объем и по форме близки к сфере, а не к каналам, расположены в дефектных участках кристалла, то они, с большой долей вероятности, являются следствием выхода точечных и линейных дефектов. Базовая (матричная) субструктура кристалл состоит из ячеек разных размеров и форм, (рис. П5е).

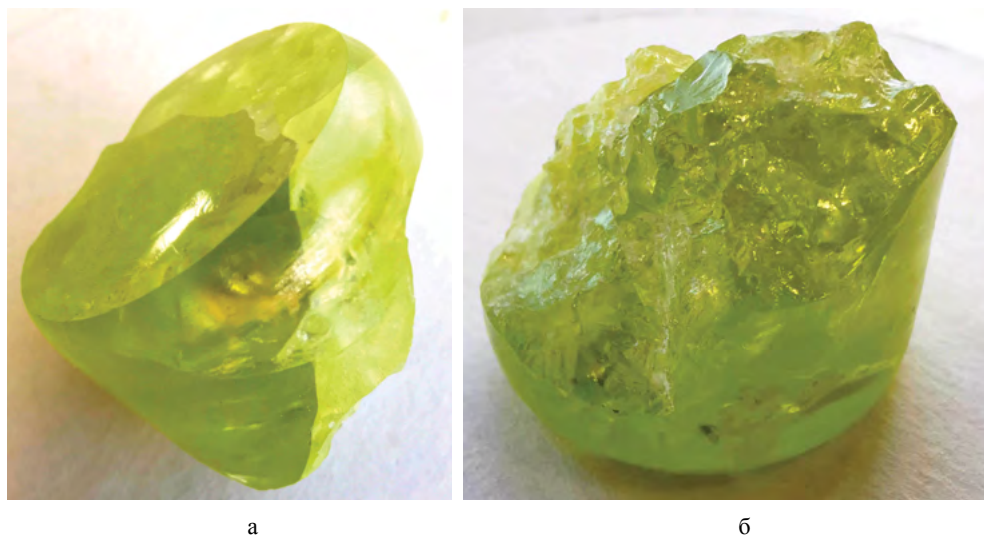


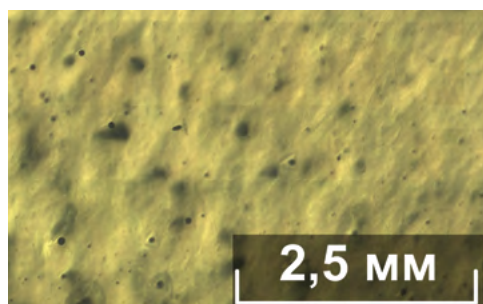
Рис. П6 Фрагменты були кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Pr}$ № 4.

Кристалл $\text{LiNbO}_3:\text{Pr}$ № 4 вследствие высокой концентрации примеси вырос дефектным и разрушался по мере прохождения технологических процедур, (рис. П6). Очевидно, что это следствие роста в условиях низкой термодинамической стабильности, которая была вызвана высокой концентрацией примеси при малом коэффициенте распределения, что привело к формированию макроблочного строения були с сильно различающейся микроструктурой в каждом блоке и создало высокий уровень внутренних напряжений, приведшей к разрушению були. На рис. П6а представлены фрагменты були, состоящие из отдельных крупных областей-блоков. Поскольку блоки обладают граничными поверхностями, то свет, проходящий через них, создает различия в цвете кристалла.

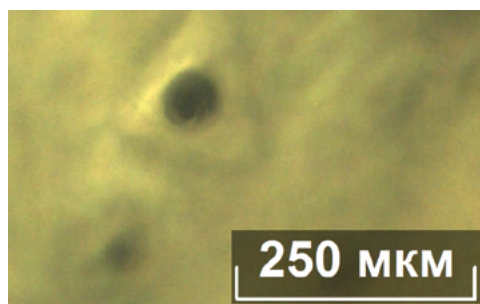
Несмотря на то, что кристалл $\text{LiNbO}_3:\text{Pr}$ был частично разрушен, удалось подготовить образцы для оптической микроскопии и исследовать его макро- и микроструктуру, (рис. П7). При исследовании в режиме ДИК обнаружена многоцветная картина с преобладанием желтого цвета, (рис. П7а, б). Микроструктура выглядела как «рыхлая» с большим количеством пор, (рис. П7а). Эти поры являются центрами треугольников: вероятно, это сечения тетраэдров, (рис. П 7б). Диаметр пор находится в диапазоне 20–50 мкм, соотношение диаметра к высоте треугольника составляет в среднем $1/4$ вне зависимости от размера поры.

Кристалл не обладает единым типом микроструктуры, (рис. П7 в-ш). Разнообразие типов микроструктур создает напряженное состояние, приводящее к возникновению трещин, сетки трещин и разрушению, (рис. П7в).

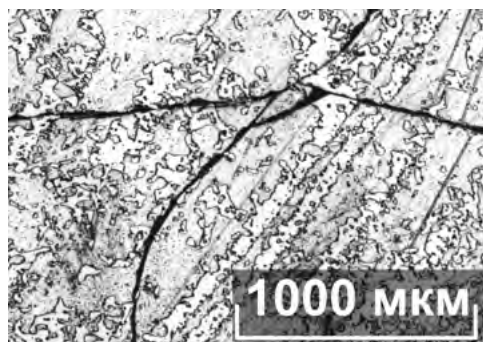
Наряду с традиционными ростовыми кольцевыми структурами (рис. П7г, д) появились другие варианты периодичности доменов, подобных по форме волнам (рис. П7е), «кольчуге» (рис. П7ж), иной степени периодичности, (рис. П7д, е). На рисунке П7з представлена характерная для легированных РЗЭ микроструктура кристаллов ниобата лития с доменами, имеющими форму завитков и петель. На рисунке П7 и-м представлен еще один тип доменных структур, близких по форме к треугольнику. В таком разнообразии различных дефектных структур наблюдаются и практически бездефектные участки: они находятся в бласти краевого домена, (рис. П7н). Центральная часть були так же слабодефектна, (рис. П7о). Неотъемлющей частью дефектной микроструктуры кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Pr}$ № 4 является наличие двойников в виде пакетов двойников (рис. П7п, р), групп двойников (рис. П7с) или одиночных двойников, (рис. П7т). На рисунке П7р, с зафиксировано наследование пакетом двойников доменной структуры. На рисунке П7т единичная плоскость двойника разбивает исходную доменную структуру и формирует иную. Двойники также являются местом стока дефектов и напряжений. Поэтому именно они расположены на границах разных типов структур, как это показано на рис. П7у,ф. В то же время, смена типа доменной структуры может происходить и без явных проявлений двойников, (рис. П7х-ш).



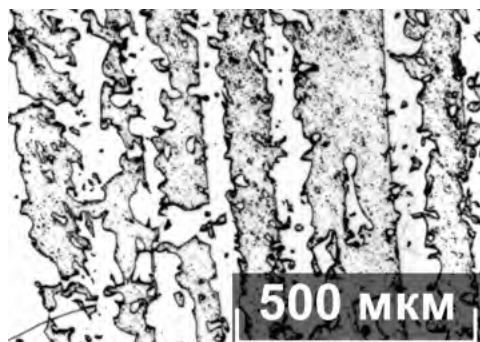
а



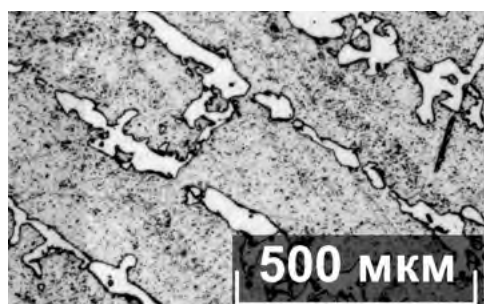
б



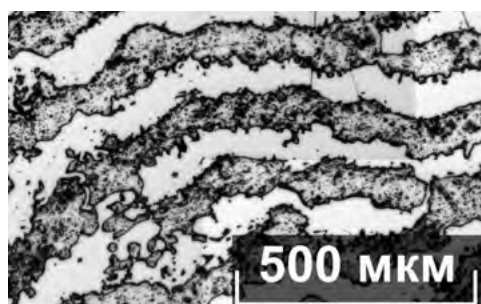
в



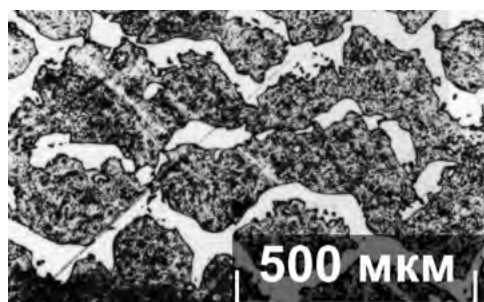
г



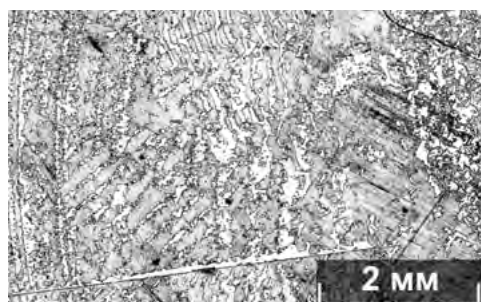
д



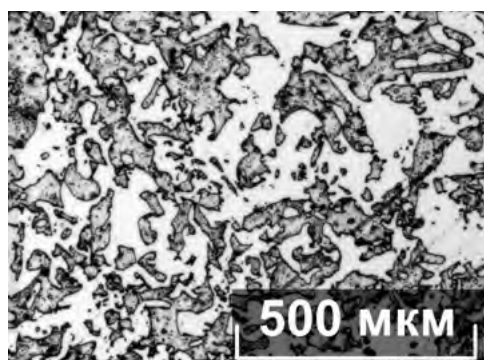
е



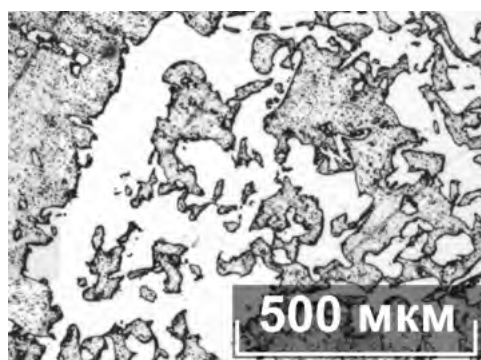
ж



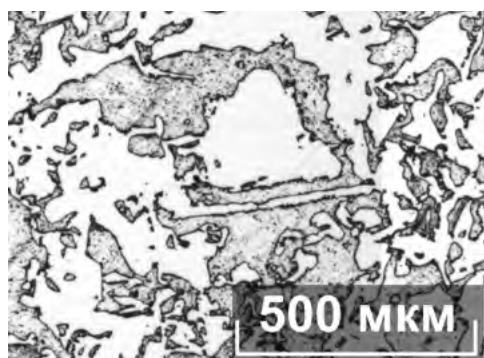
з



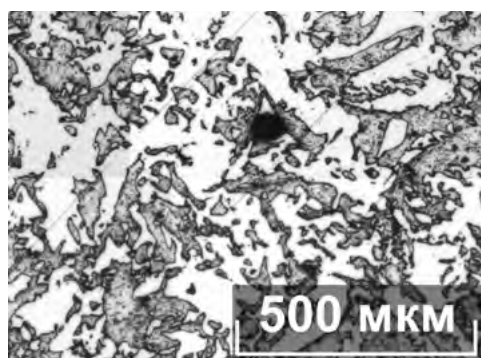
и



к



л

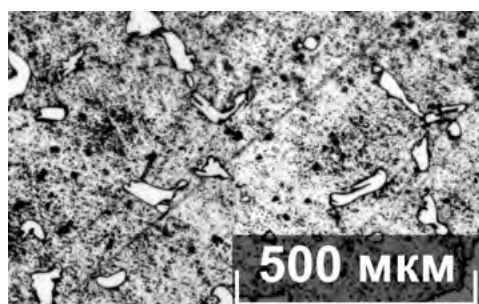


м

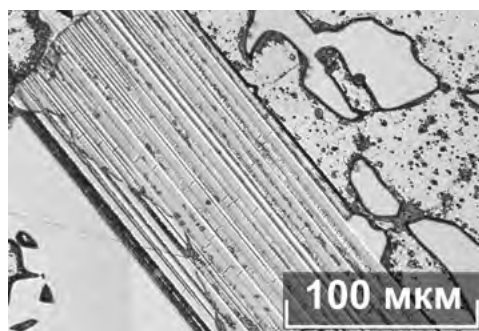
Дефектная структура кристаллов ниобата лития
одинарного и двойного легирования



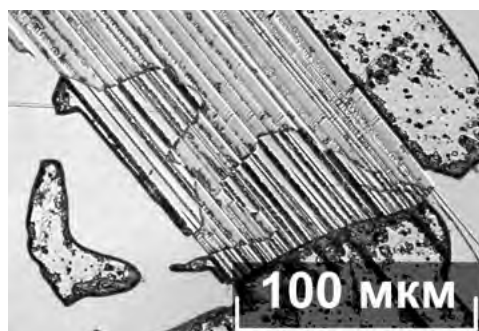
н



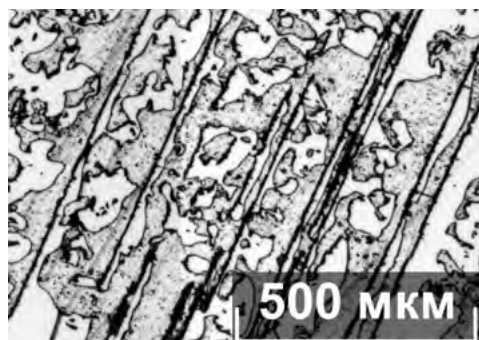
о



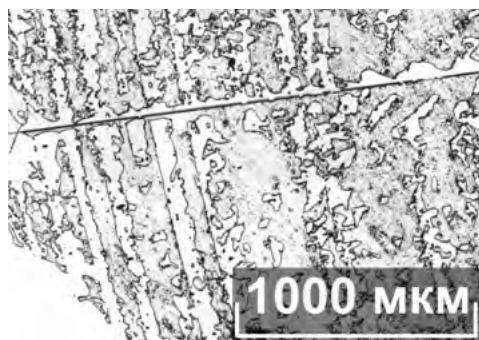
п



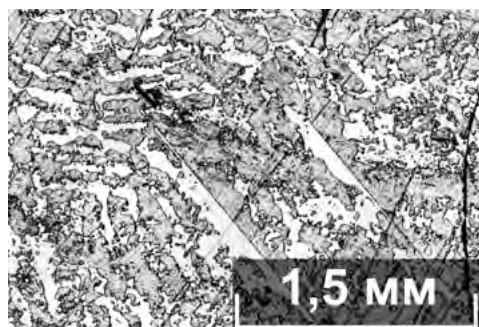
р



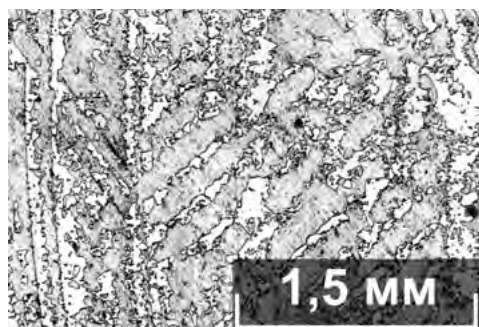
с



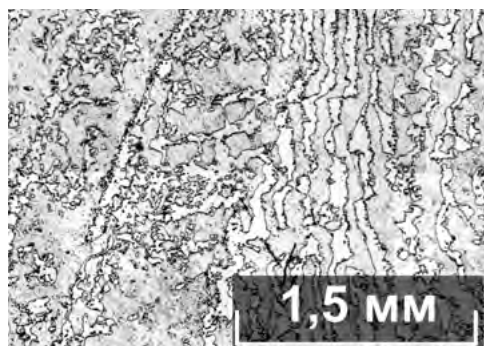
т



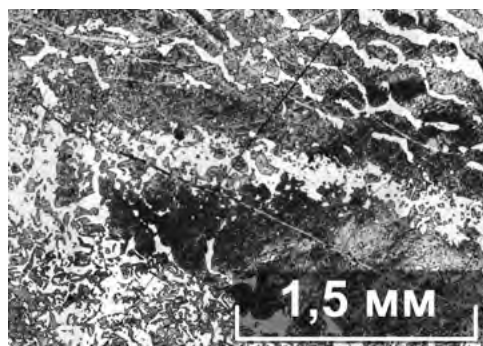
у



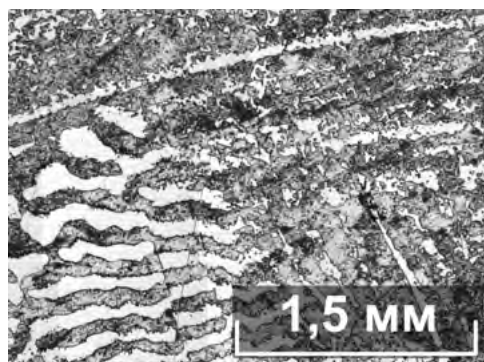
ф



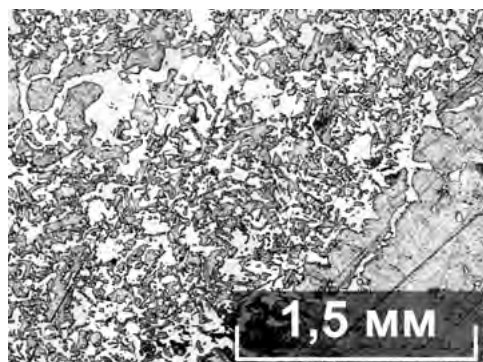
х



ц



ч



ш

Рис. П7 Макро- и микроструктура кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Pr}$ №4 $[\text{Pr}] = 0.29 \text{ мас\%}$.

2. КРИСТАЛЛЫ $\text{LiNbO}_3:\text{Lu}$

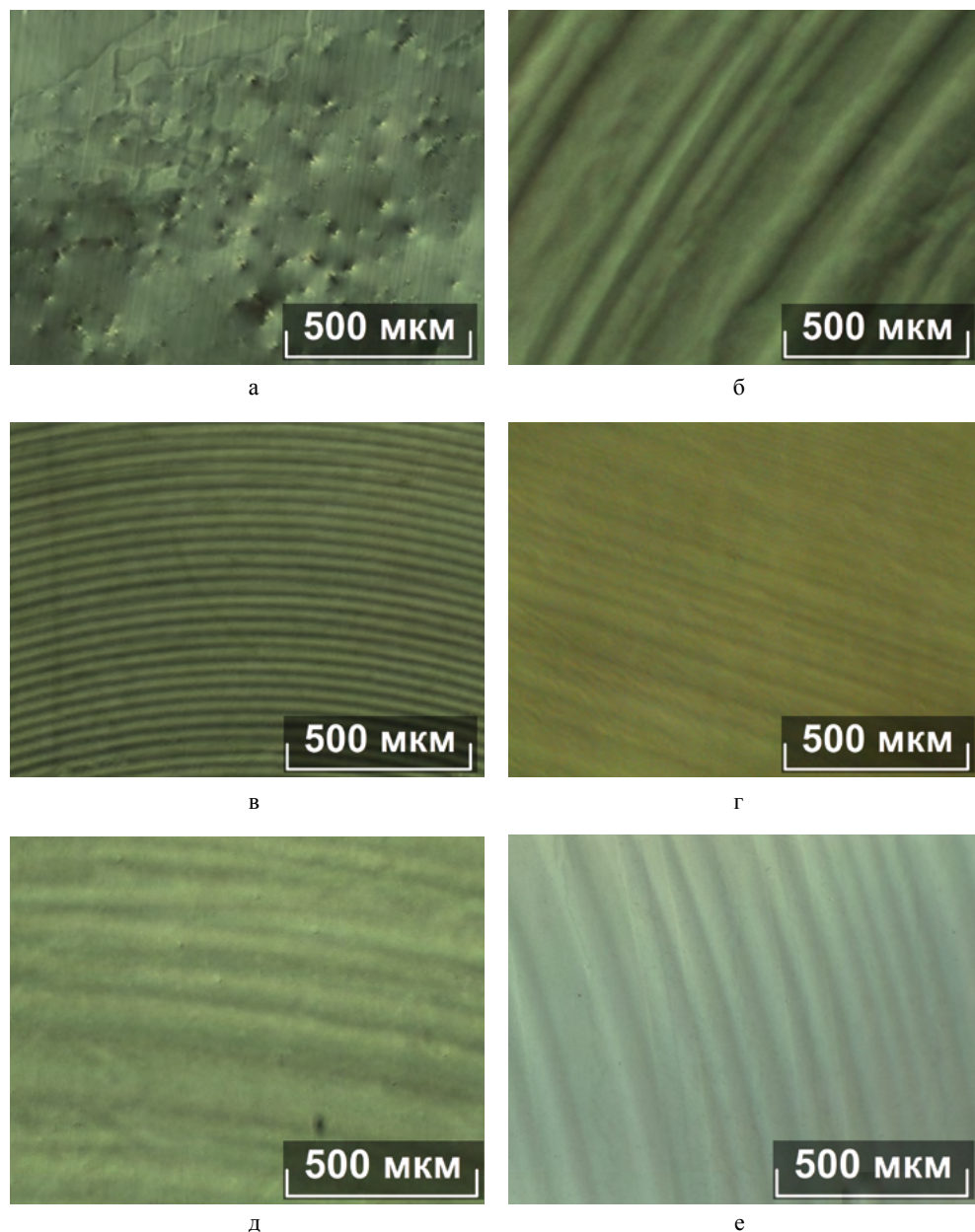


Рис. П8 Изменение макро- и микроstructures кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Lu}$ в зависимости от концентрации примеси. Исследование в режиме ДИК. Нетравленные поверхности буль кристаллов: $\text{LiNbO}_3:\text{Lu}$ $[\text{Lu}] = 0.11$ (а), 0.5 (б), 0.89 (в), 1.03 (г), 1.52 (д), 2.06 (е) мас%. Z-срез

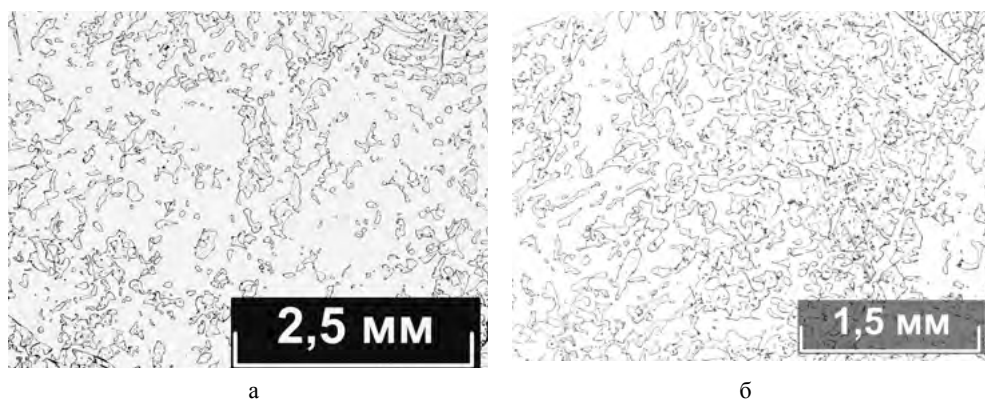


Рис. П9 Макро- и микроструктура различных участков кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Lu}$ $[\text{Lu}] = 0.1 \text{ мас\%}$: центральная (а), краевая (б) части були. Z-срез

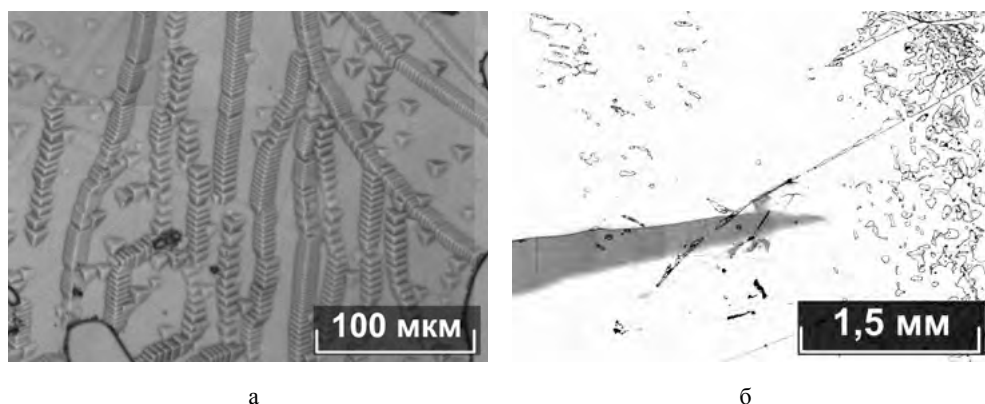


Рис. П10 Макро- и микроструктура кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Lu}$ $[\text{Lu}] = 0.1 \text{ мас\%}$: дислокационные линии в зоне напряжений в кристалле (а), внутренняя трещина (б). Z-срез

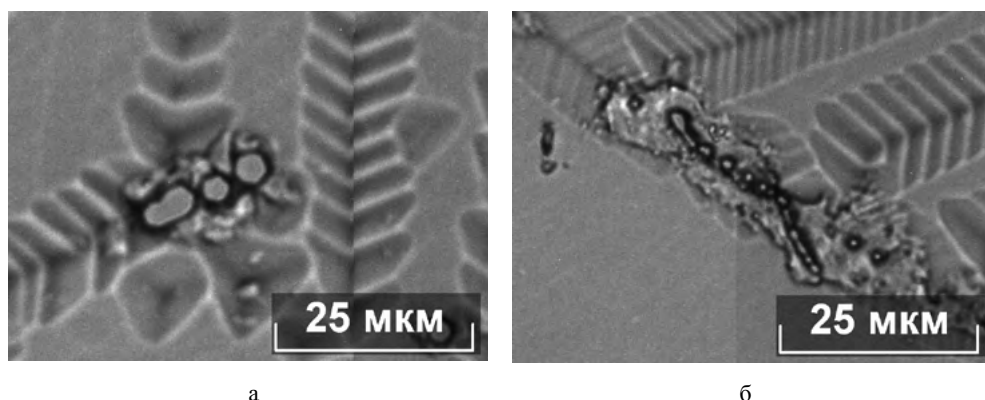
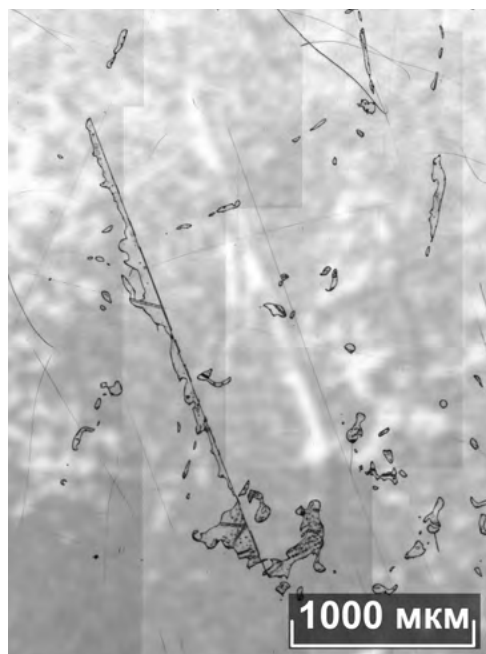
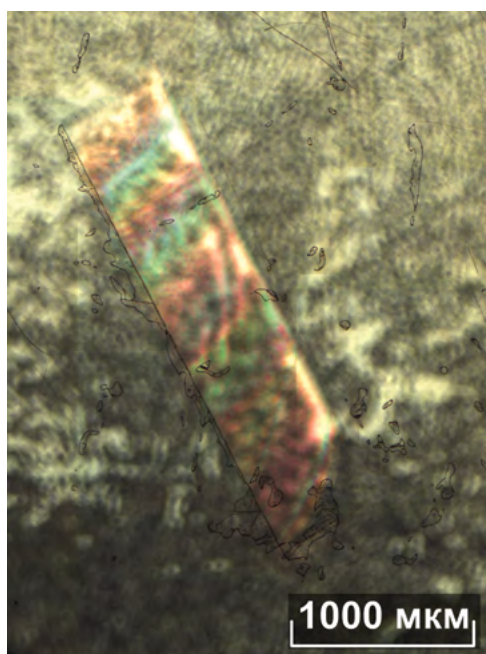


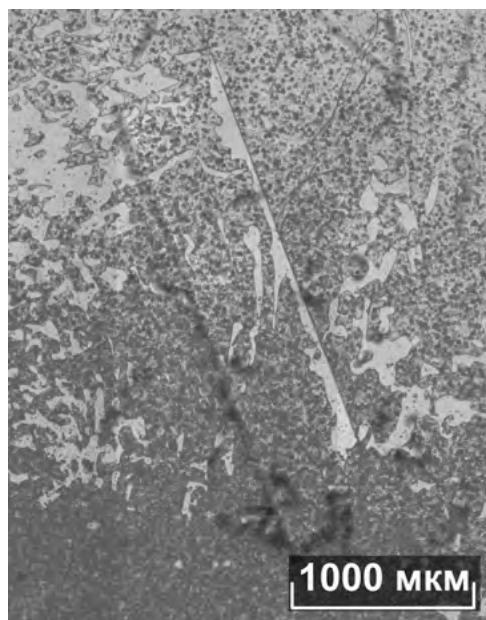
Рис. П11 Микроструктура кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Lu}$ $[\text{Lu}] = 0.1 \text{ мас\%}$: формирование микродоменов противоположного знака в месте пересечения дислокационных линий (а), цепочки микродоменов внутри дислокационной линии (б). Z-срез



а



б

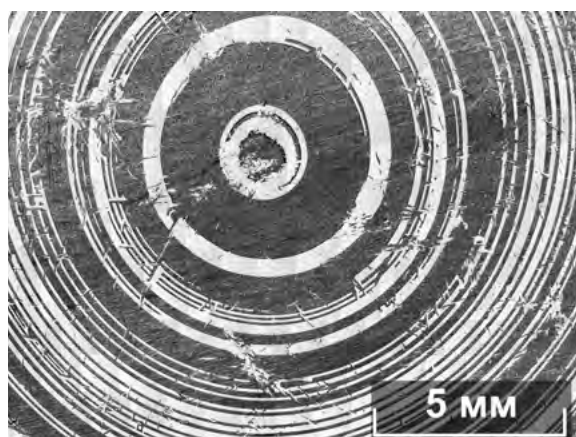


в

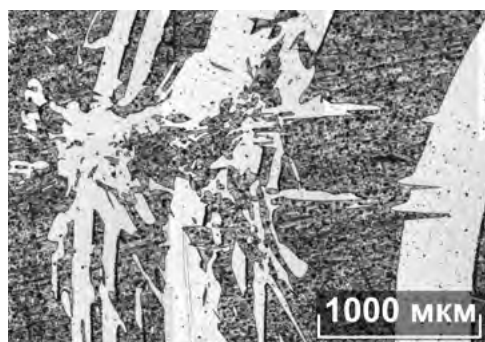


г

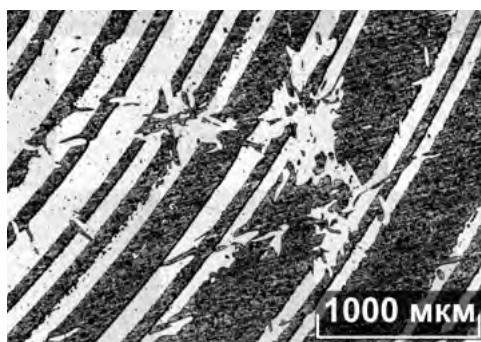
Рис. П12 Макро- и микроструктура кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:Lu}$ $[\text{Lu}] = 0.1 \text{ мас}\%$: двойник внутри пластины, зафиксированный с разных сторон пластины на Z«+»-поверхности (а,б) и Z«-»-поверхности (в,г). Исследование в режиме светлого поля (а, в), исследование в режиме ДИК (б, г). Плоскость двойника располагается под углом к поверхности пластины, в месте соприкосновения поверхности пластины и двойника происходит формирование нового домена. Z-срез



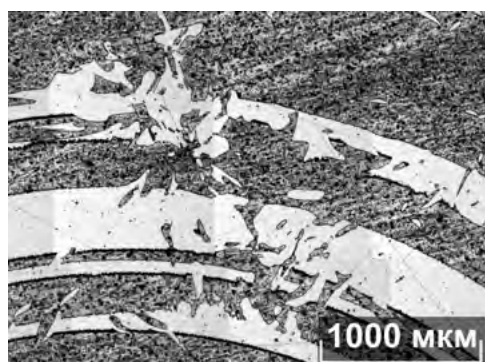
а



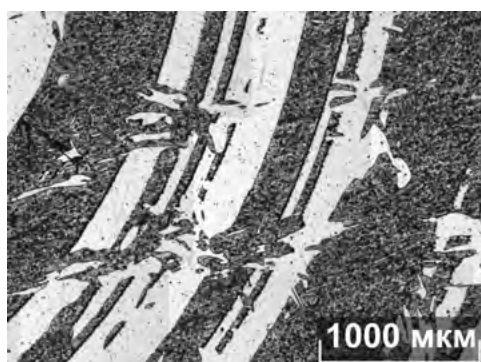
б



в



г



д

Рис. П13 Макроструктура кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Lu}$ $[\text{Lu}] = 0.5 \text{ мас\%}$: ростовые кольца – общий вид (а), разрыв ростовых колец (б-д). Z-срез

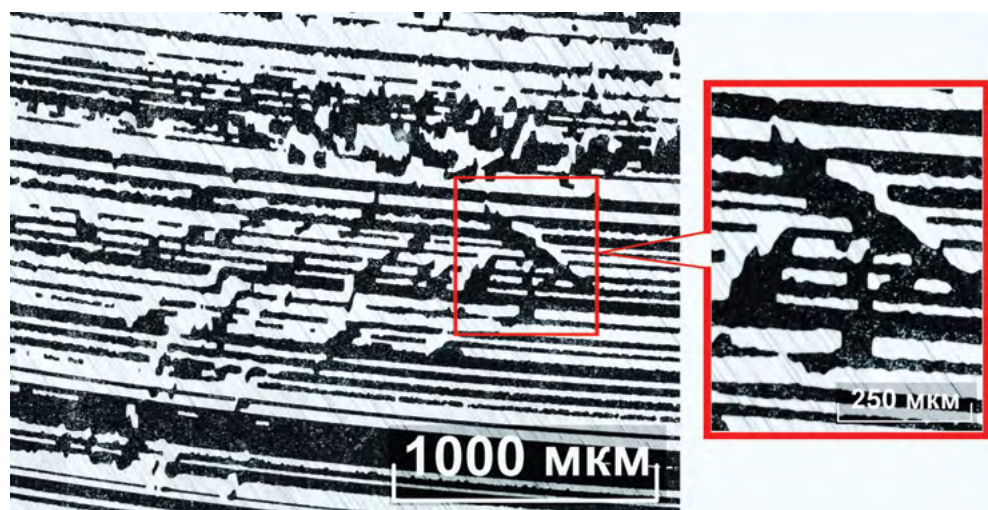
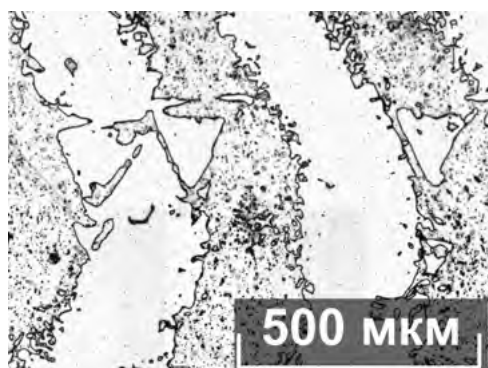
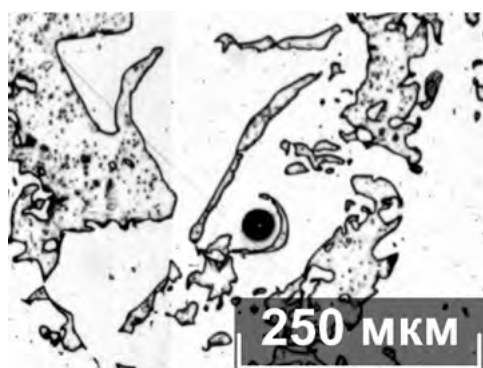


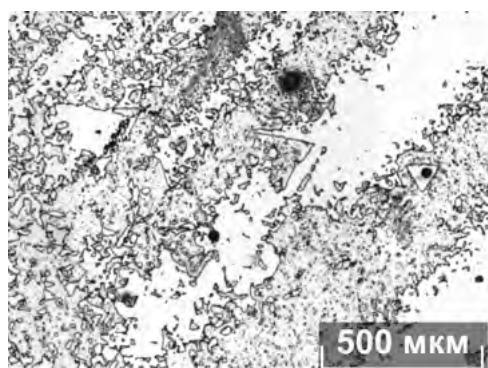
Рис. П14 Макро- микроструктура кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Lu}$ $[\text{Lu}] = 0.5 \text{ мас}\%$: разрыв полос
ростовой доменной структуры (РДС). X-срез



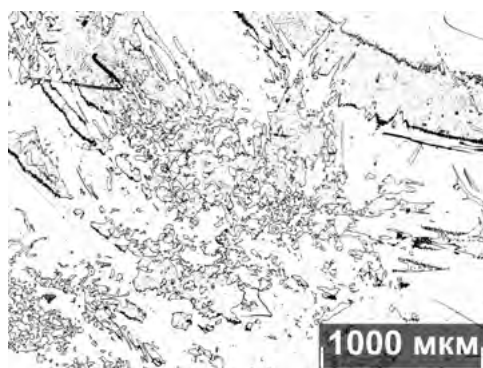
а



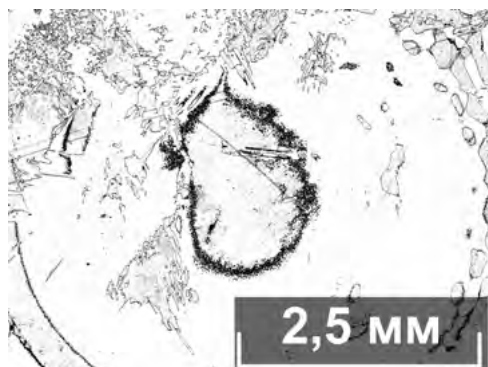
б



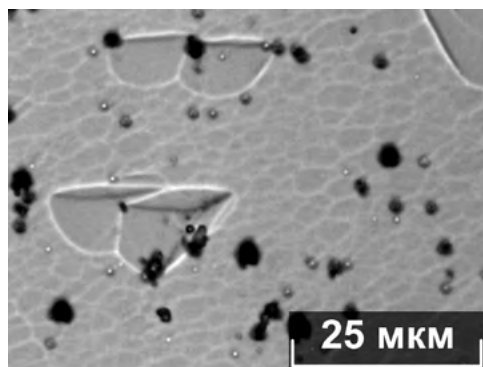
в



г



д

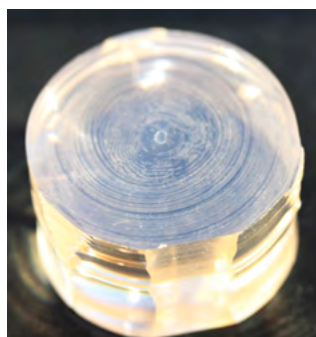


е

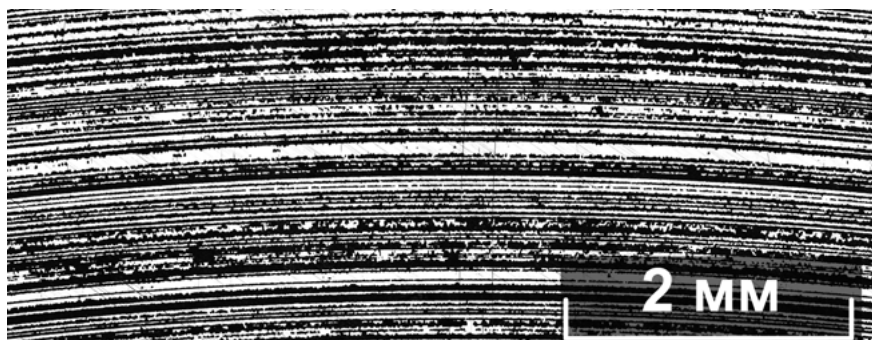
Рис. П15 Макро- и микроструктура кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Lu}$ $[\text{Lu}] = 0.89 \text{ мас.}\%$. Различные типы доменных макроструктур: треугольная (а), с порой в центре треугольной структуры (б), слияние малых треугольных форм в большую (в), разрыв ростового кольца и формирование другого типа доменной структуры (г), несимметричная форма центрального ростового кольца (д), базовая ячеистая микроструктура (е). Z-срез



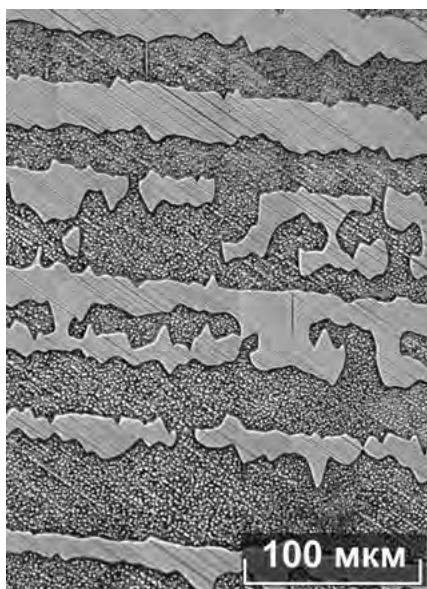
а



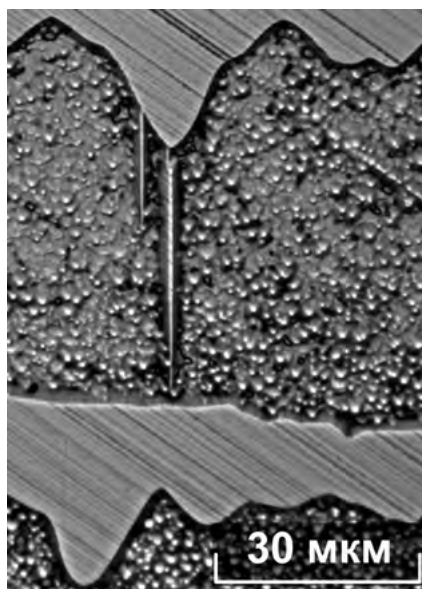
б



в

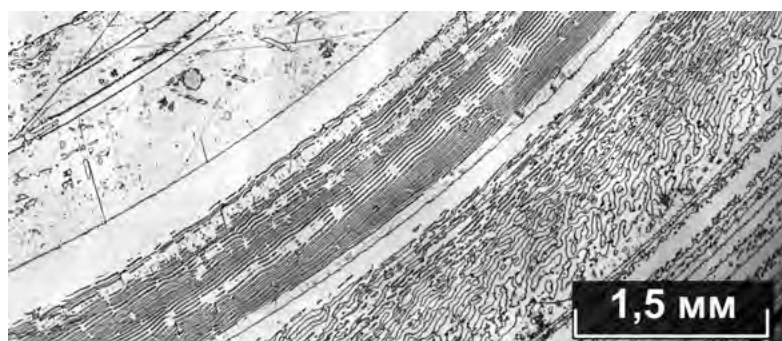


г

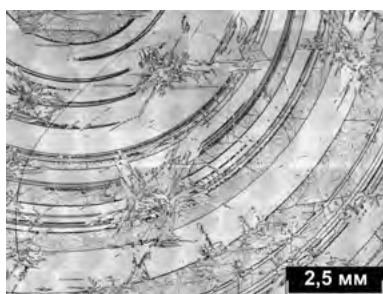


д

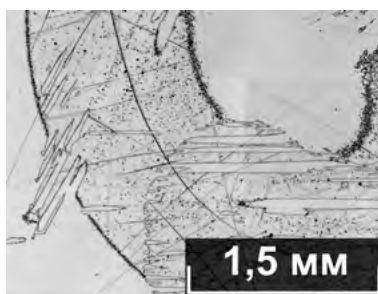
Рис. П16 Макро- и микроструктура кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Lu}$ $[\text{Lu}] = 1.03 \text{ мас\%}$. Внешний вид були (а, б), Z-срез. Регулярная доменная структура кристалла при разных увеличениях (в,г), проявление процесса переключения между доменами РДС разного знака (д). X-срез



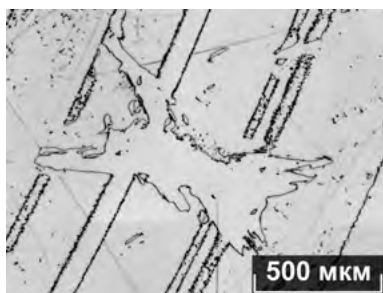
а



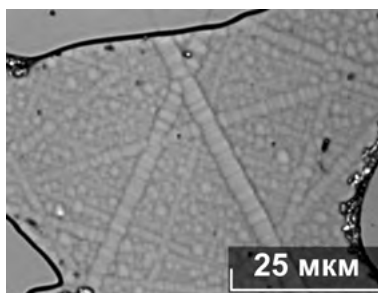
б



в



г



д

Рис. П17 Макро- и микроструктура кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Lu}$ $[\text{Lu}] = 1.52 \text{ мас\%}$: изменение типа доменной структуры в пределах ростовых колец (а), разрыв ростовых колец другим типом доменной структуры (б-г), базовая ячеистая микроструктура (д). Z-срез

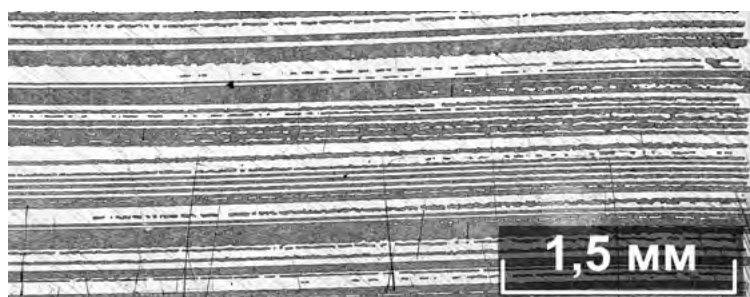


Рис. П18 Регулярная доменная структура кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Lu}$ $[\text{Lu}] = 1.52 \text{ мас\%}$. X-срез

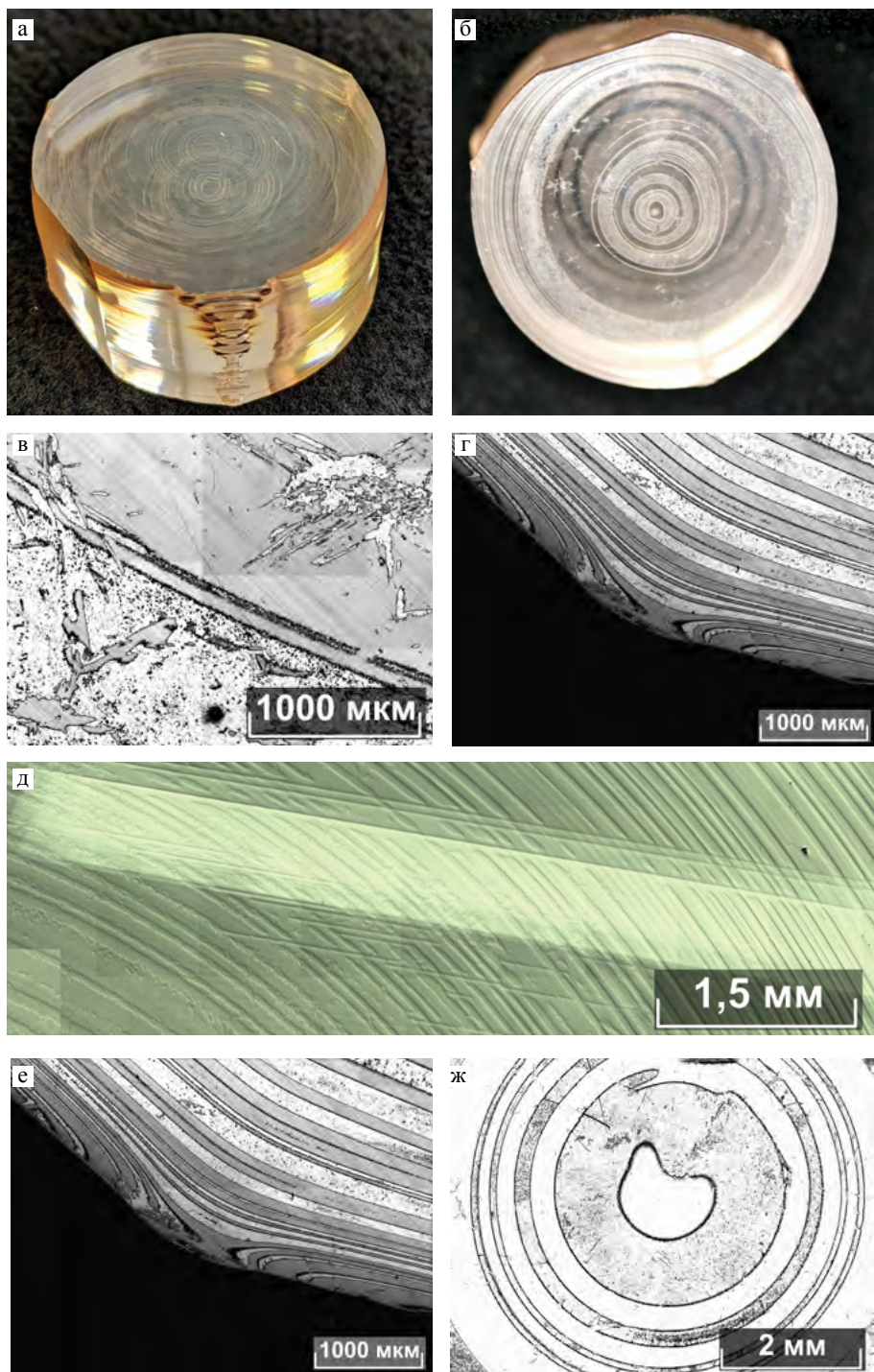


Рис. П19 Макроструктура кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Lu}$ [Lu] = 2.48 мас%: внешний вид булы (а,б), различные типы ростовых колец (в, г, д, е, ж). Исследования проведены в режиме светлого поля (в, е, ж). Исследования проведены в режиме ДИК (г, д). Z-срез

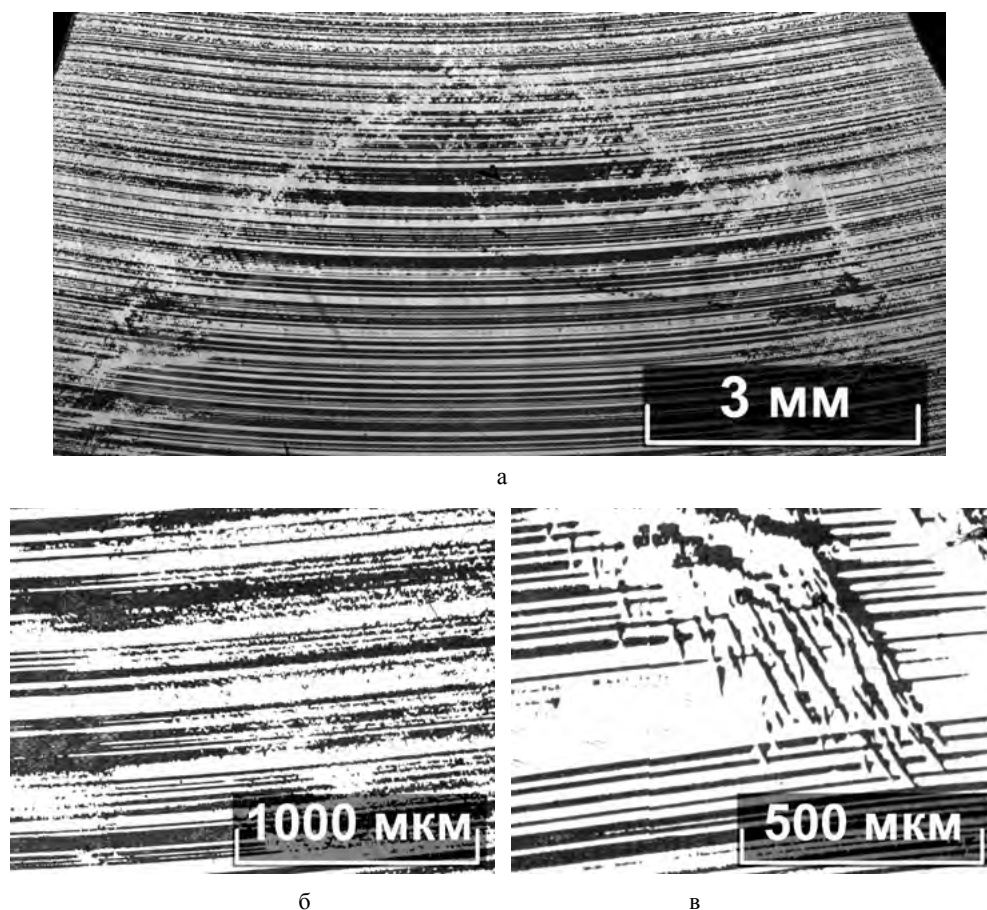
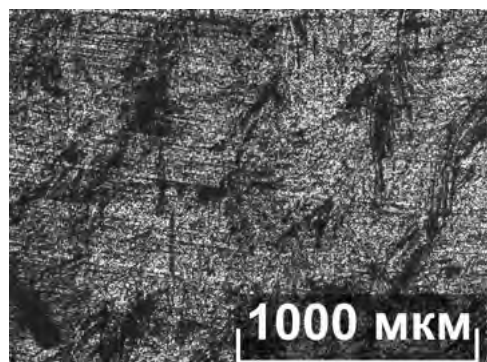


Рис. П20 Регулярная доменная структура кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Lu}$ $[\text{Lu}] = 2.48 \text{ мас}\%$ с разрывом отдельных регулярных доменов. Показано при разных увеличениях. X-срез

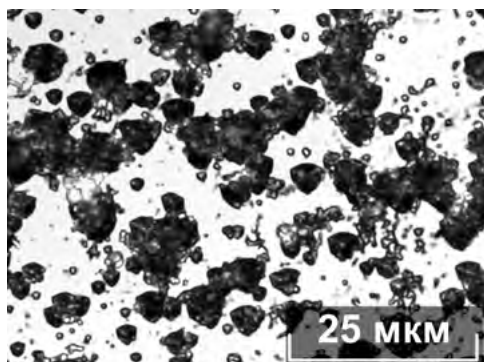
3. КРИСТАЛЛЫ $\text{LiNbO}_3:\text{Dy}$

Табл. 2. Характеристики кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Dy}$

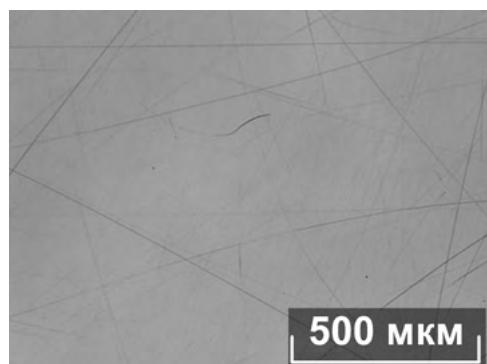
№	Расплав	Кристалл	$K_p [\text{Dy}]_{\text{кр}} / [\text{Dy}]_{\text{распл}}$
1	0.05	0.06	1,2
2	0.1	0.1	1,0
3	0.5	0.44	0,88
4	1.1	0.94	0,85
5	2.9	2.4	0,83



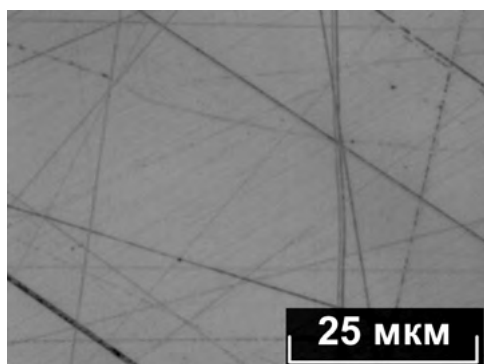
а



б



в



г



д

Рис. П21 Макро- и микроструктура кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Dy}$ $[\text{Dy}] = 0.06 \text{ мас\%}$: поверхность пластины со стороны отрицательного домена (а, б), поверхность пластины со стороны положительного домена (в, г). Отсутствие ростовых колец и полос (д). Z-срез

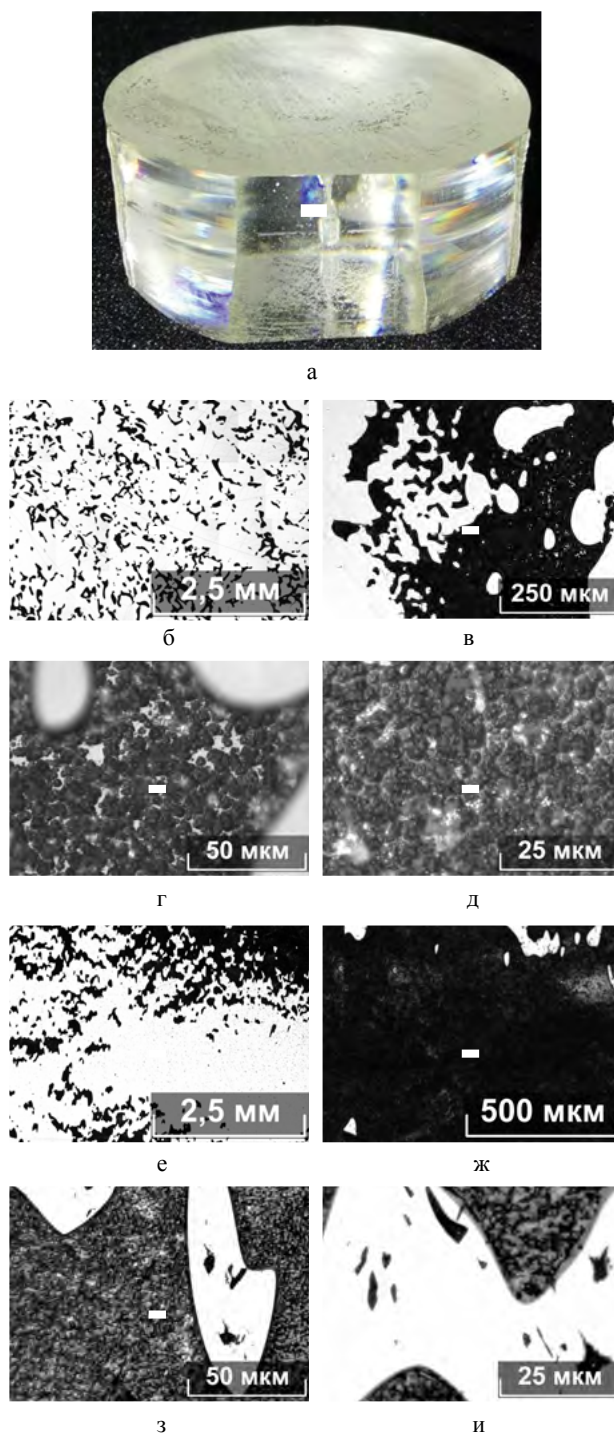
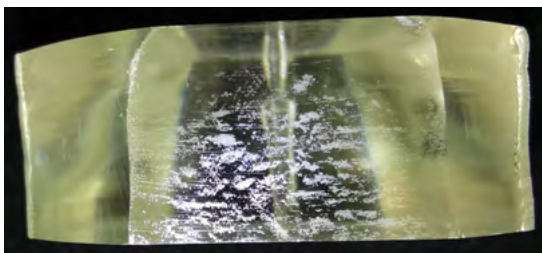


Рис. П22 Макро- и микроструктура кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Dy}$ [Dy] = 0.1 мас%: общий вид були после выведения базовых плоскостей и травления (а), доменная структура (б), доменная граница (в), отрицательный домен (г, д) – Z-срез, X-срез кристалла при различных увеличениях (е-и)

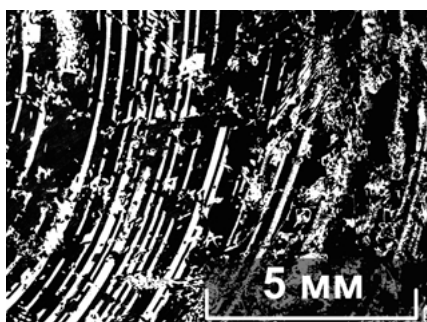
**Дефектная структура кристаллов ниобата лития
одинарного и двойного легирования**



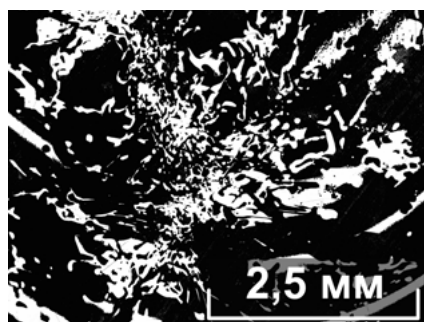
а



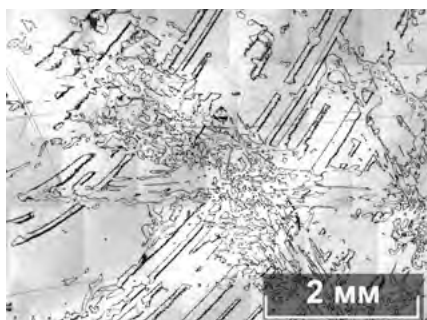
б



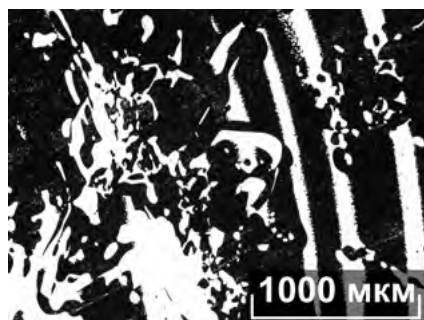
в



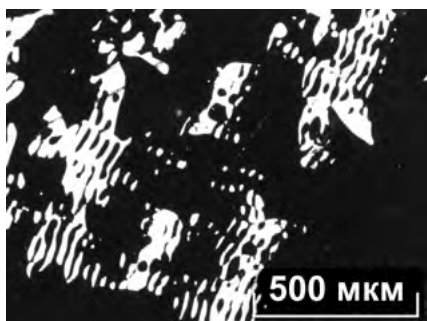
г



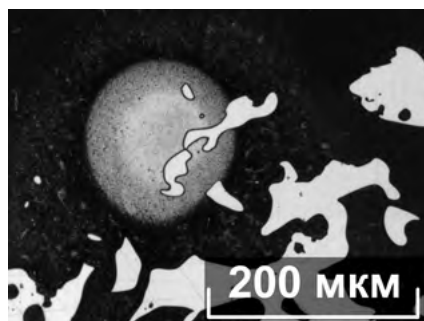
д



е



ж



з

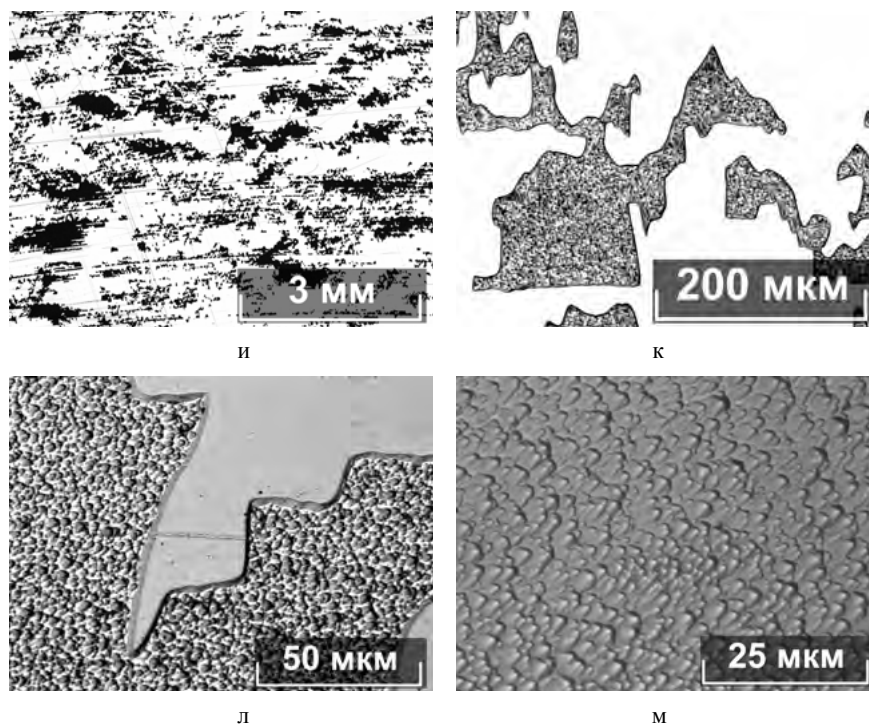
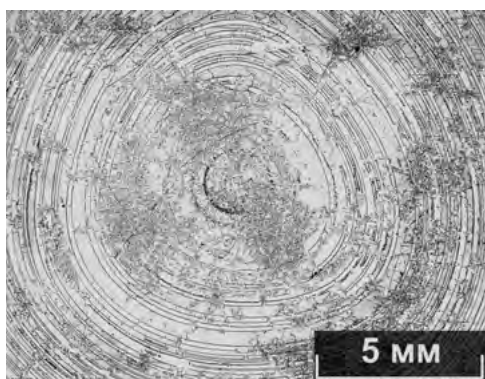


Рис. П23 Макро- и микроструктура кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Dy}$ $[\text{Dy}] = 0.44 \text{ мас\%}$: общий вид Z-среза були после травления (а), общий вид X-среза були после травления (б). Макро- и микроструктура Z-среза при различных увеличениях (в-з), Макро- и микроструктура X-среза при различных увеличениях (и-м).

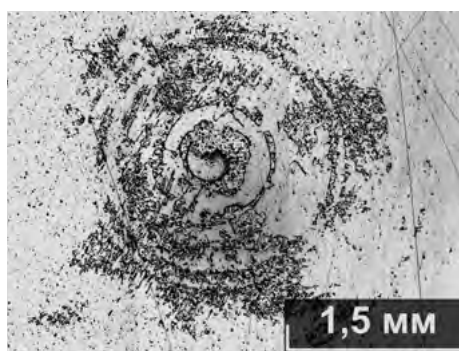
Дефектная структура кристаллов ниобата лития одинарного и двойного легирования



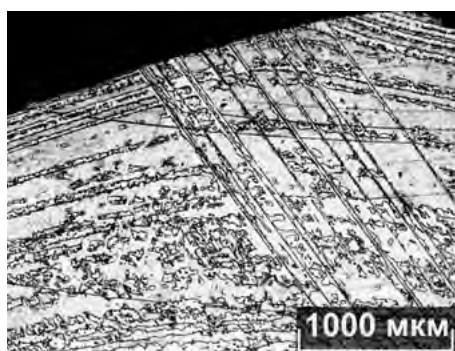
а



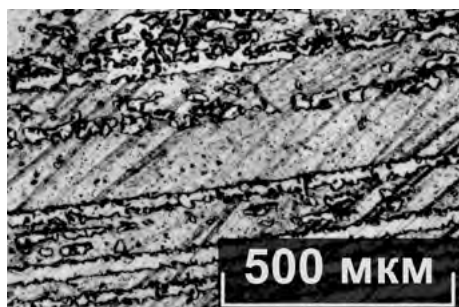
б



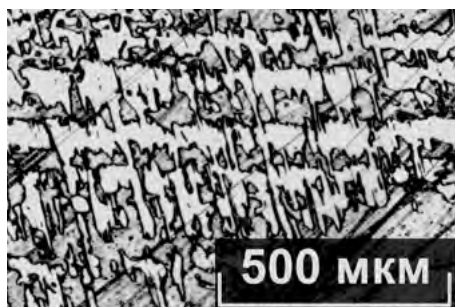
в



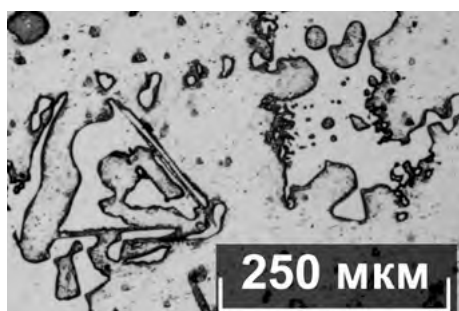
г



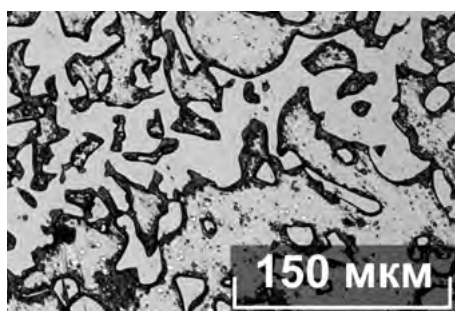
д



е



ж



з

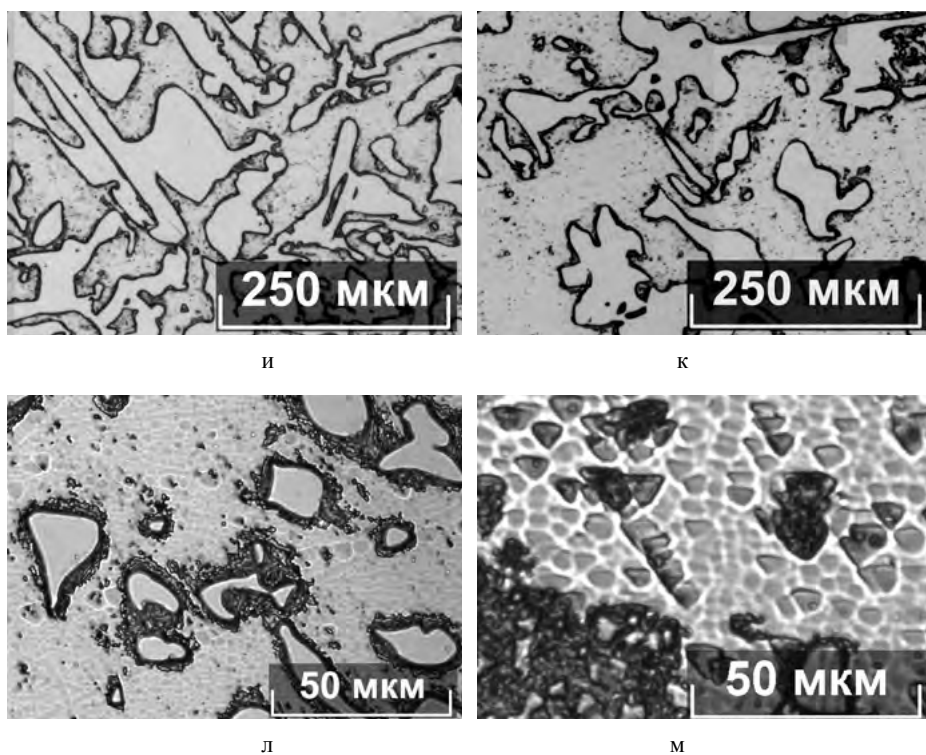
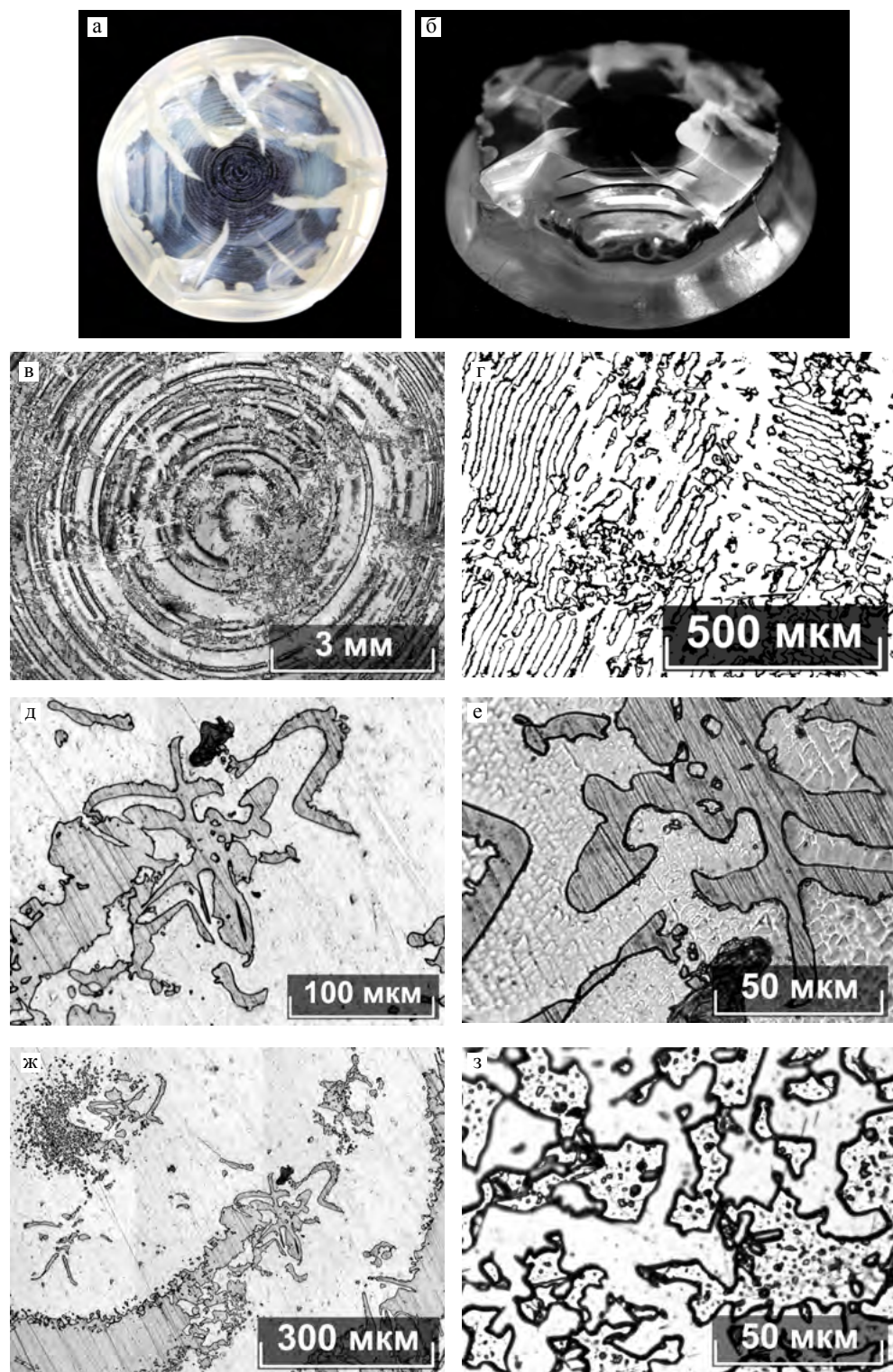
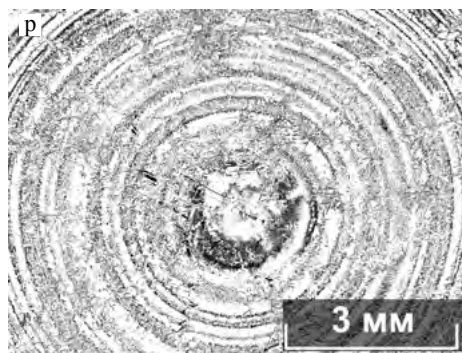
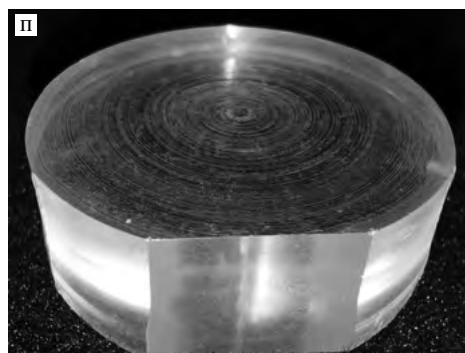
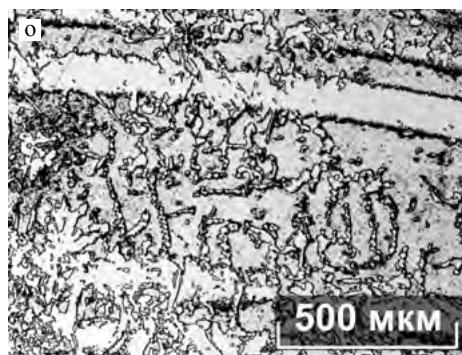
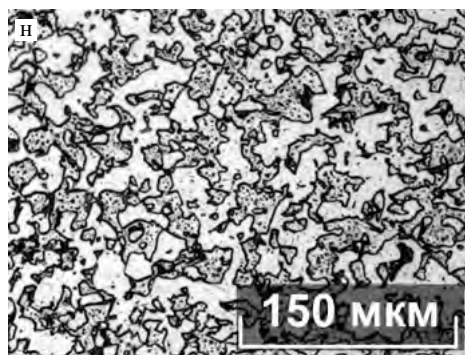
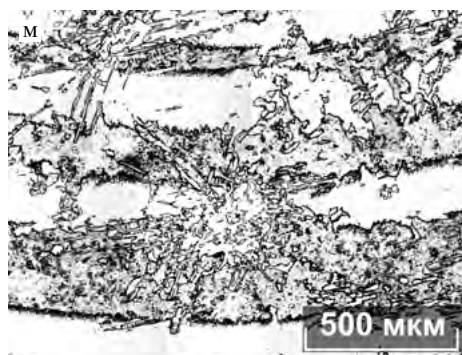
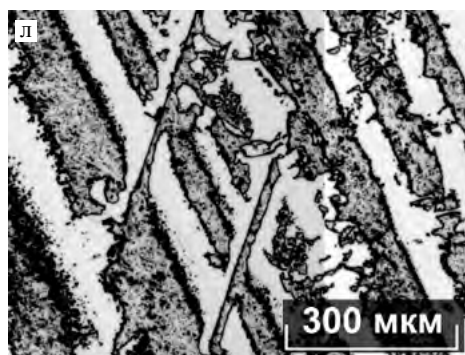
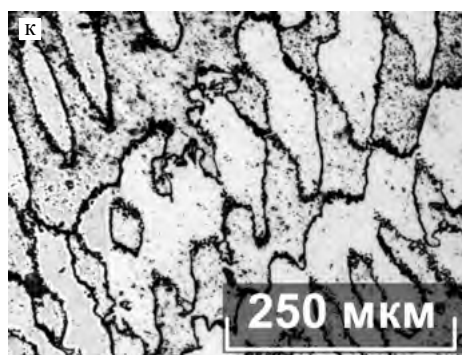
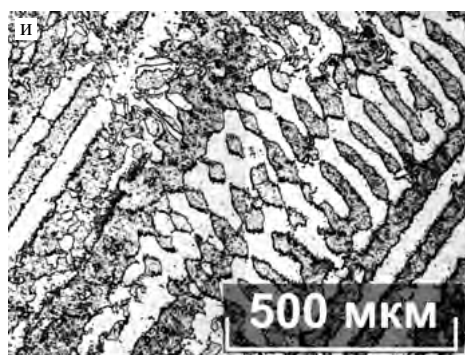


Рис. П24 Общий вид були со стороны конуса кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Dy}$ [Dy] = 0.94 мас% (а), макро- и микроструктура кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Dy}$ [Dy] = 0.94 мас% при разных увеличениях (б-м). Z-срез

Дефектная структура кристаллов ниобата лития одинарного и двойного легирования





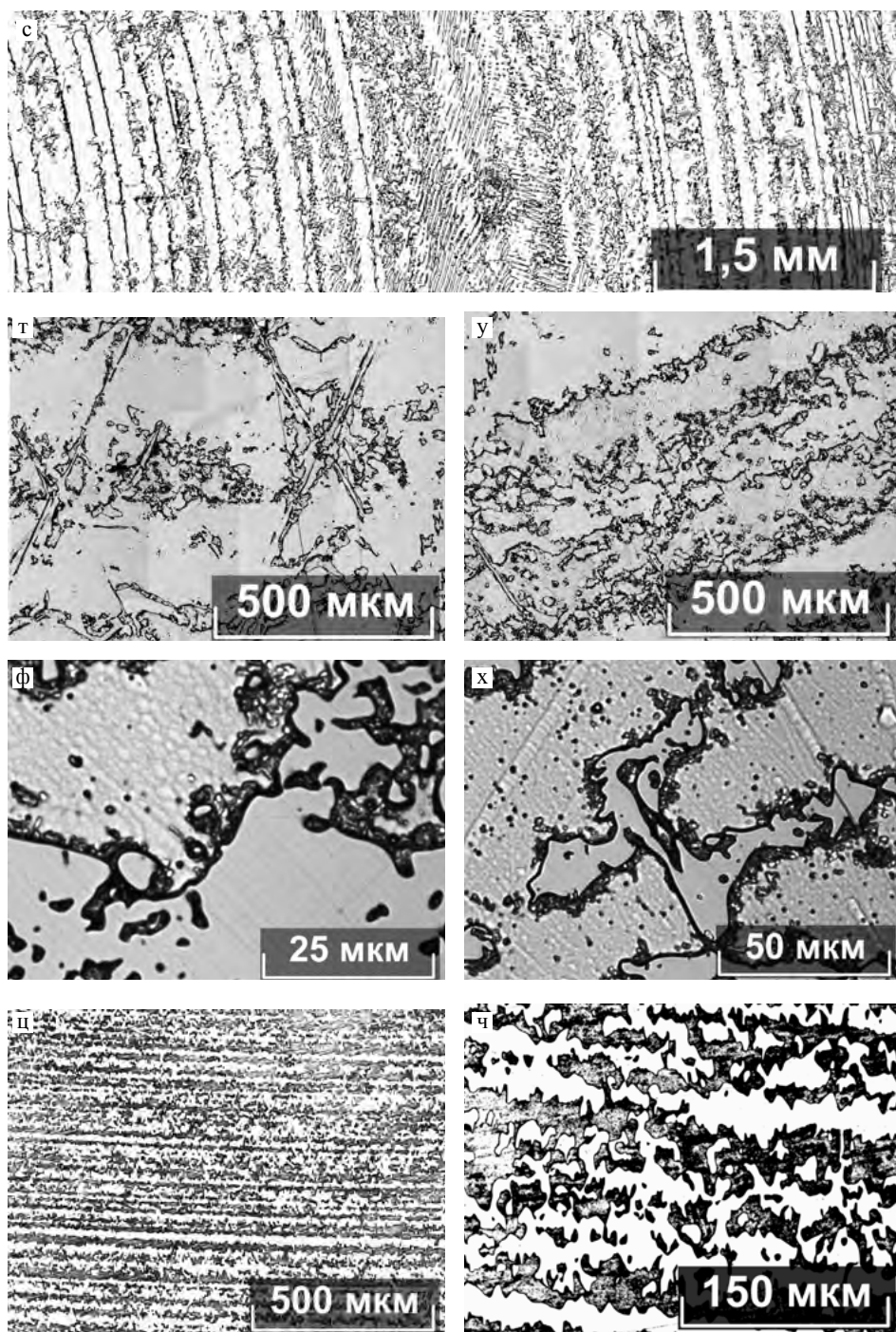


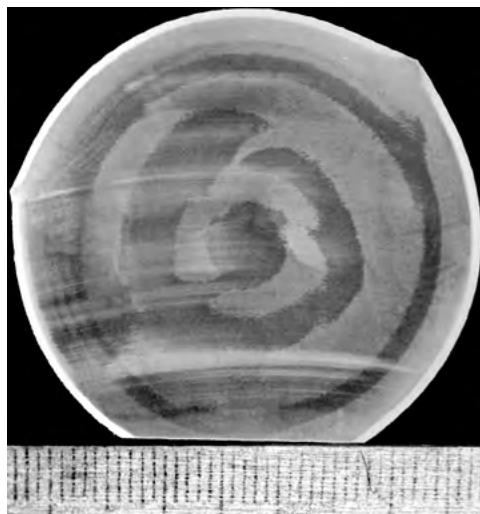
Рис. П25 Макро- микроструктура кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Dy}$ $[\text{Dy}] = 2.4 \text{ мас\%}$: общий вид були со стороны конуса кристалла (а,б), макро- и микроструктура конусной части були (в-о); общий вид цилиндрической части були (п), макро- и микроструктура цилиндрической части були: Z-срез – (р-х), X-срез – (ц, ч).

4. КРИСТАЛЛЫ $\text{LiNbO}_3\text{:Er:Zn}$

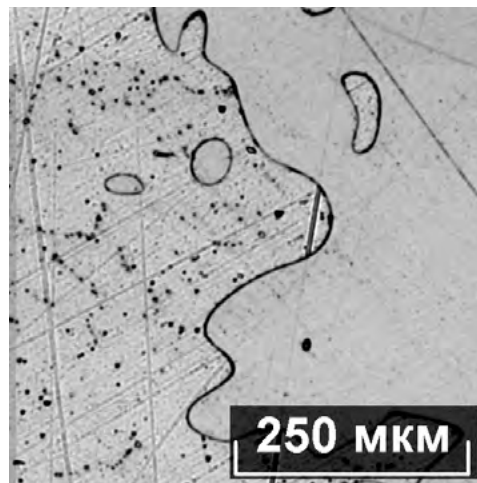
4.1. Кристаллы $\text{LiNbO}_3\text{:Er:Zn}$ прямого легирования

Табл. 3. Характеристики кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Er:Zn}$

№	Концентрация примеси в кристалле	
	[Er], мас%	[Zn], мас%
1	-	2.03
2	1.00	-
3	3,6	-
4	0.62	1.79
5	0.61	1.97
6	0.58	2.09
7	0.57	2.08
8	0.78	1.67
	0.84	1.69
	0.77	1.53



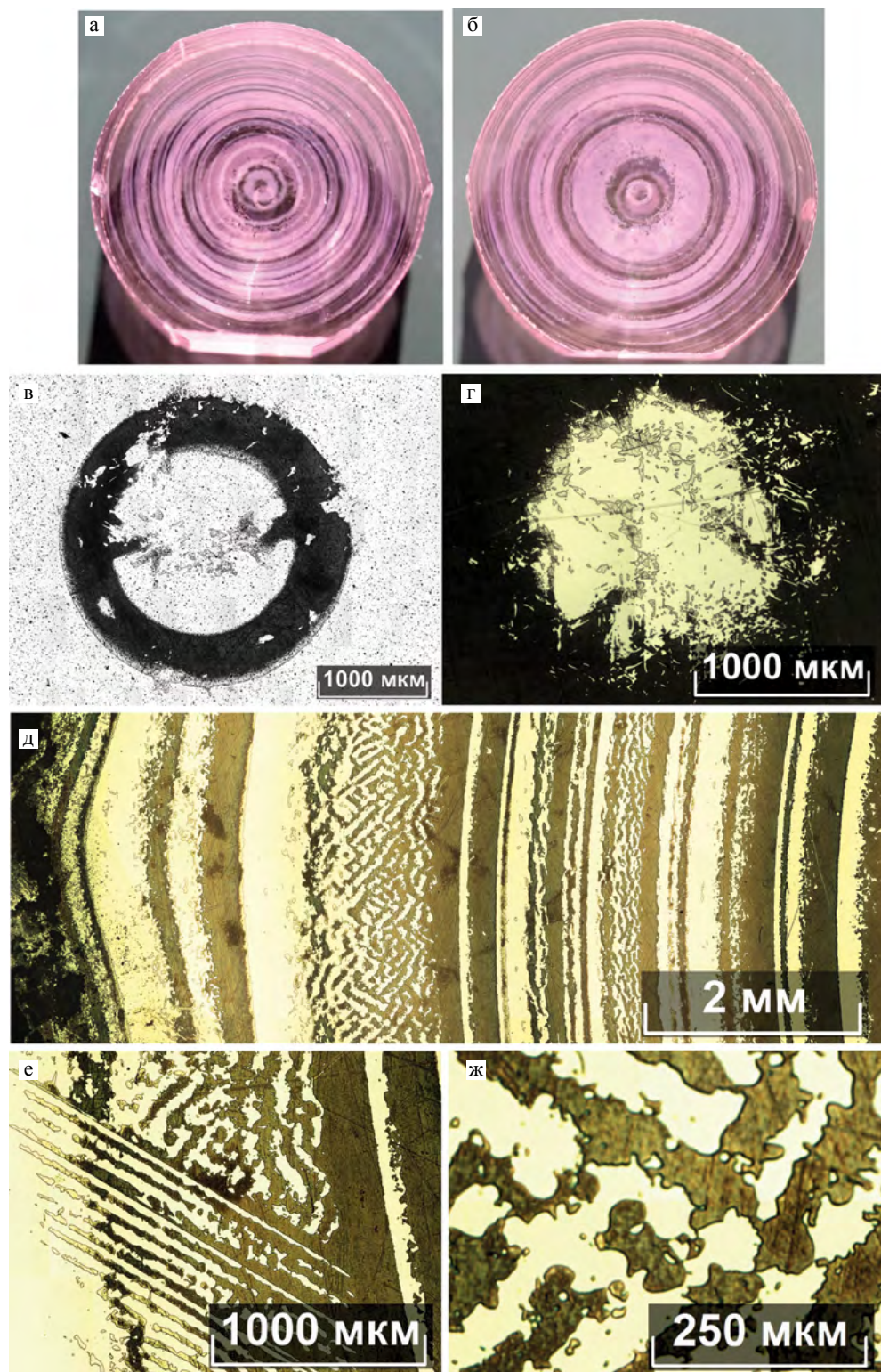
а

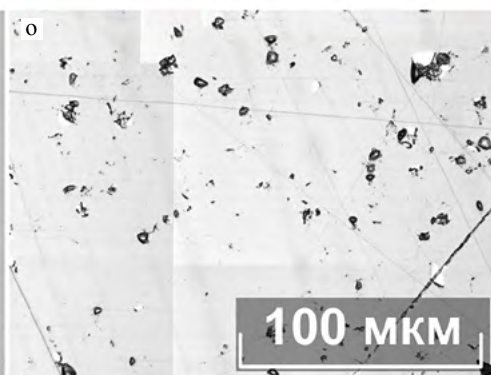
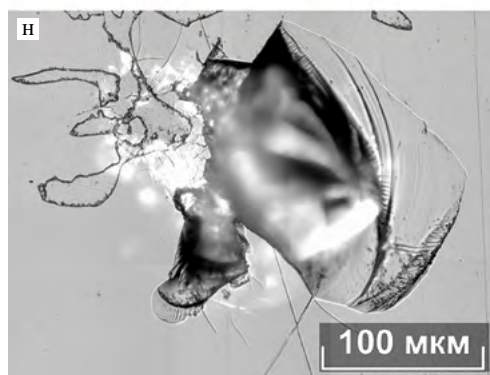
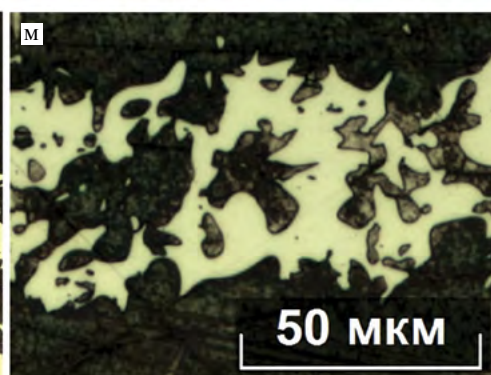
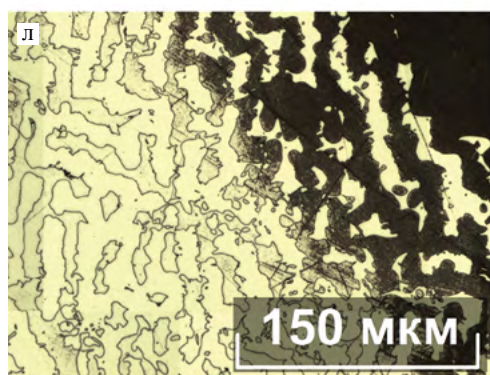
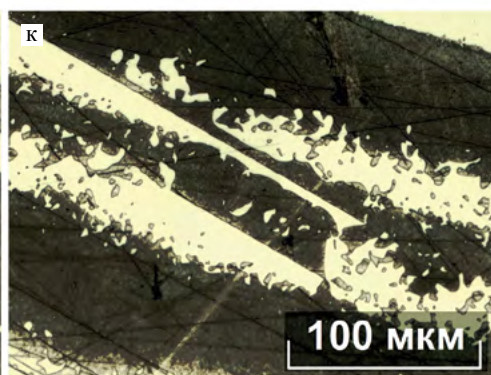
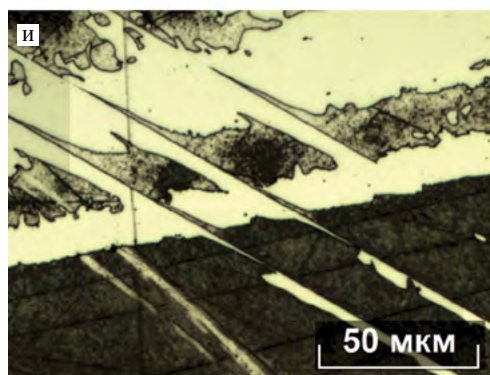
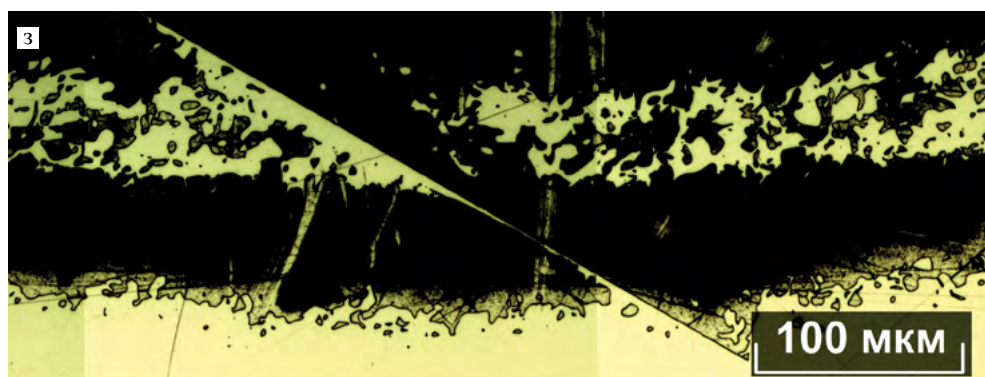


б

Рис. П26 Макро- (а) и микроструктура (б) кристалла № $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ [Zn] = 2.03 мас% в кристалле. Z-срез

Дефектная структура кристаллов ниобата лития
одинарного и двойного легирования





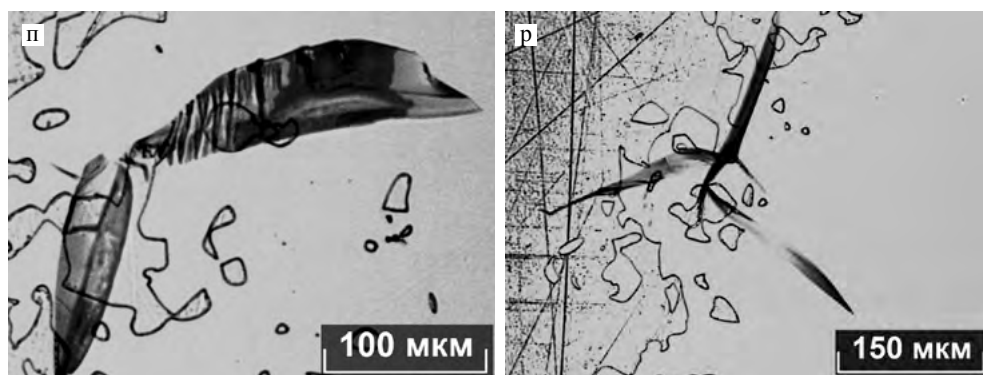


Рис. П27 Макро- и микроструктура кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Er}[\text{Er}] = 1.0 \text{ мас}\%$: общий вид були в конусной (а) хвостовой (б) частях кристалла, микроструктура центрального домена с положительной и отрицательной поверхности кристалла (в, г), изменение структуры ростовых колец от центра к краю кристалла (д), пакет двойников (е), фрагмент самоорганизованной структуры (ж), изменение структуры домена двойниковой плоскостью (з, и, к), самоорганизация, распространяющаяся на соседние домены противоположных знаков (л), один из типов доменной структуры (м), каверны (н, о), внутренние трещины, расположение которых определяется симметрией кристалла (п, р). Z-срез

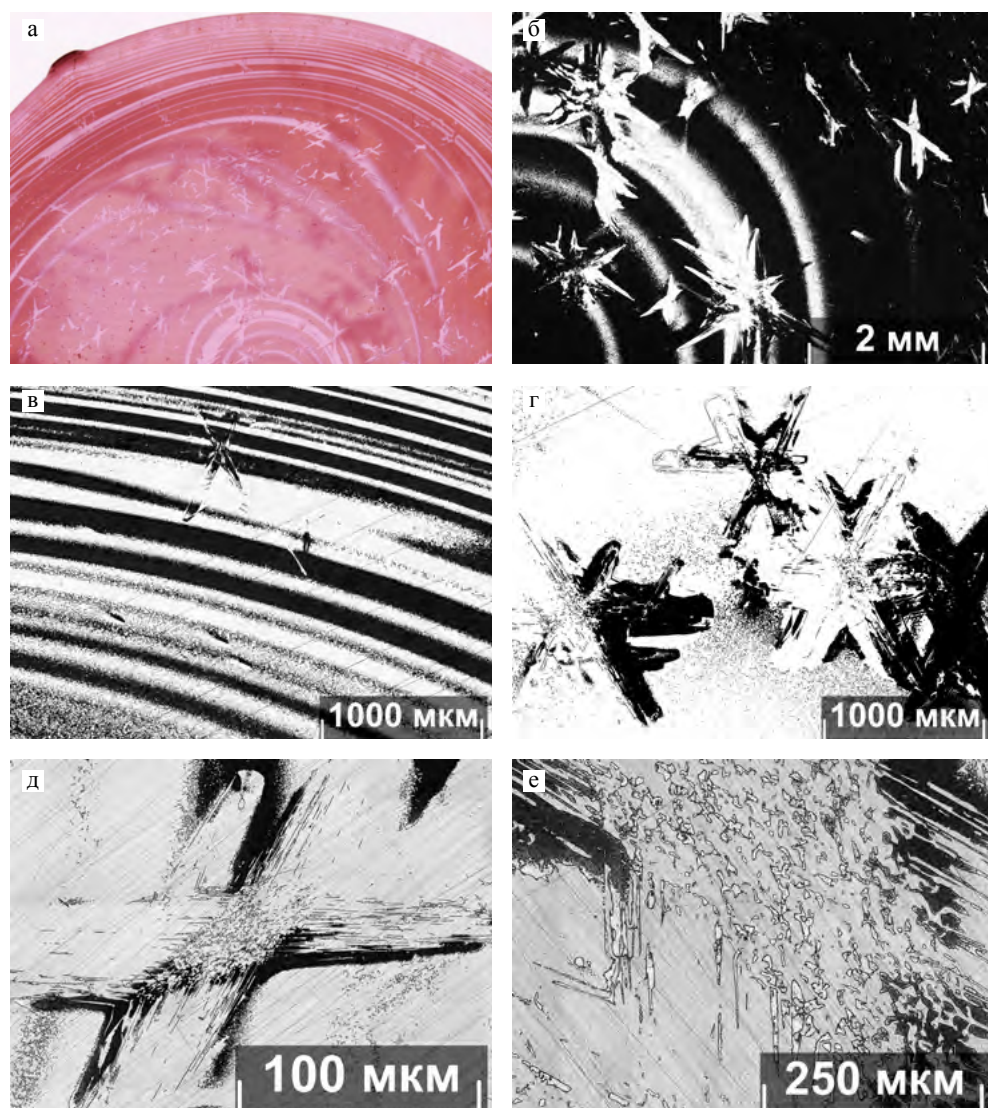
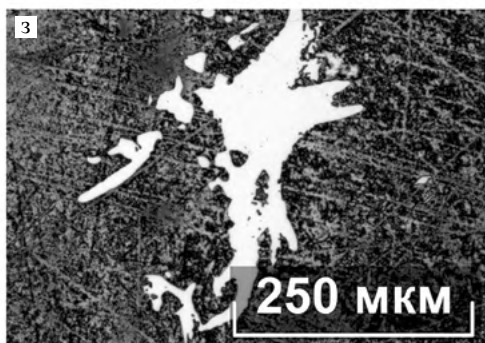
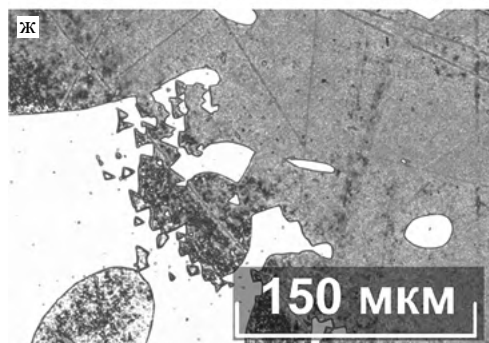
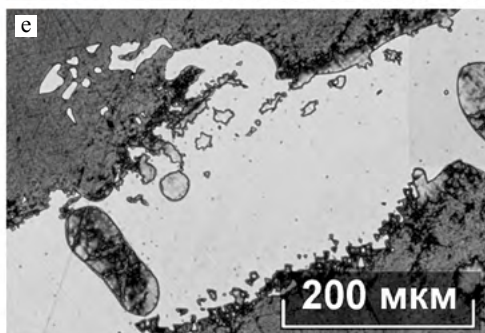
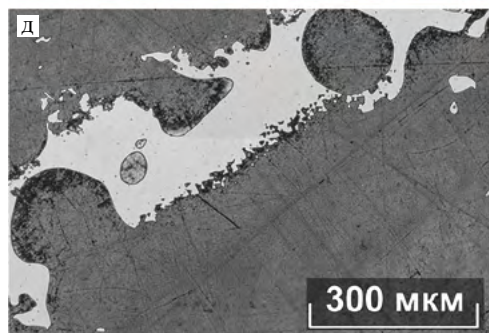
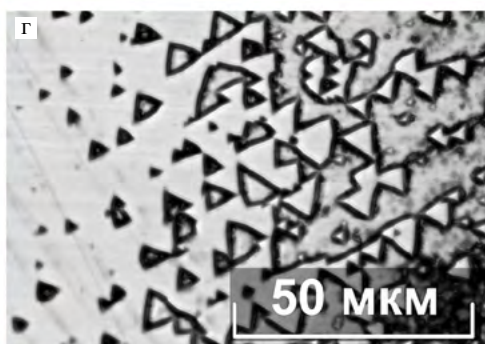
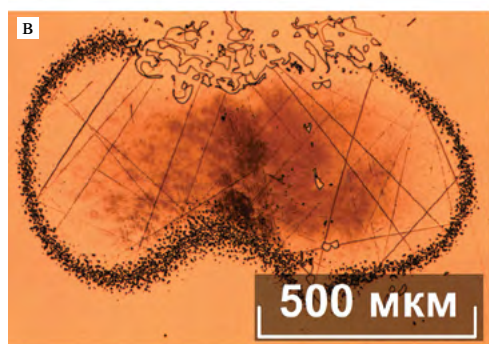


Рис. П28 Макро- и микроструктура кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ [Er] = 3.6 мас%: общий вид кристаллической пластины после травления (а), макроструктура с выделениями второй фазы на фоне ростовых колец (б, в), скопление участков выделения второй фазы (г), единичное выделение второй фазы (д), микроструктура кристалла (е). Z-срез

Дефектная структура кристаллов ниобата лития
одинарного и двойного легирования



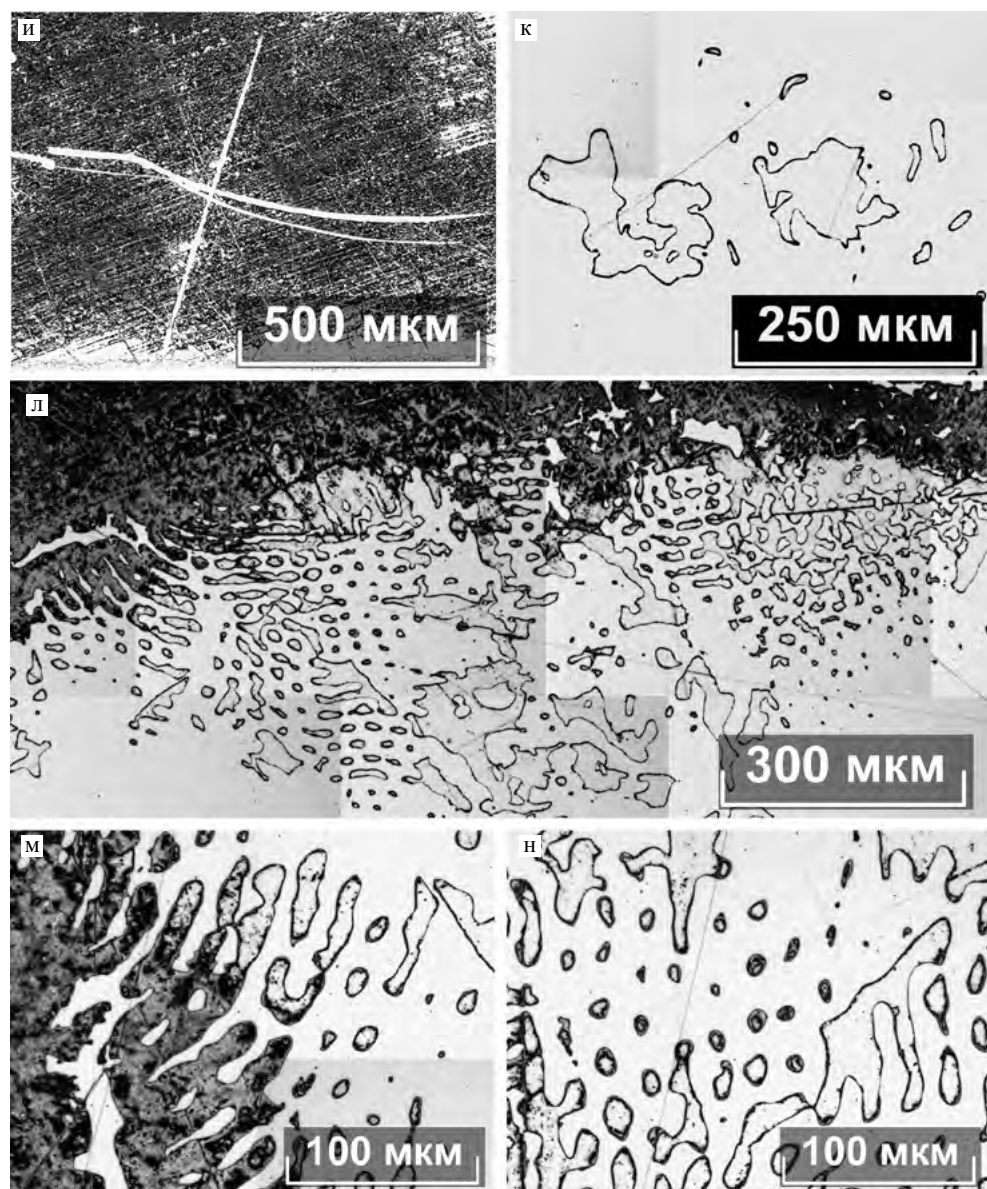
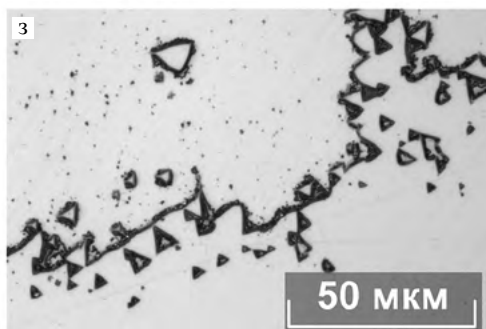
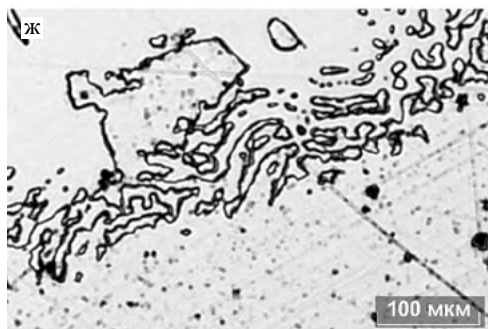
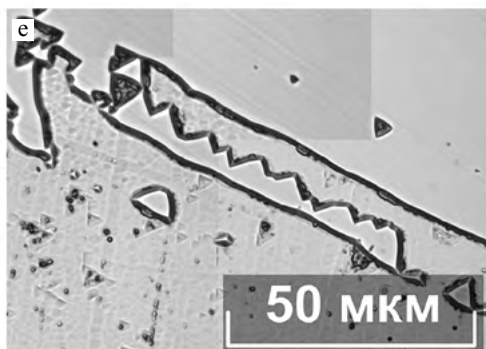
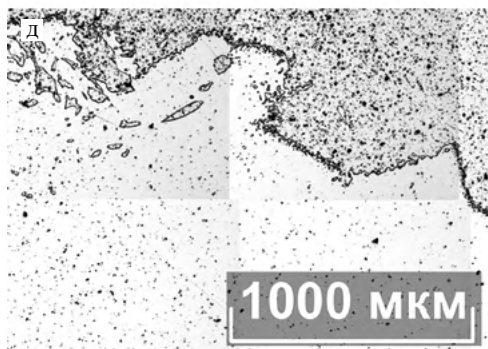
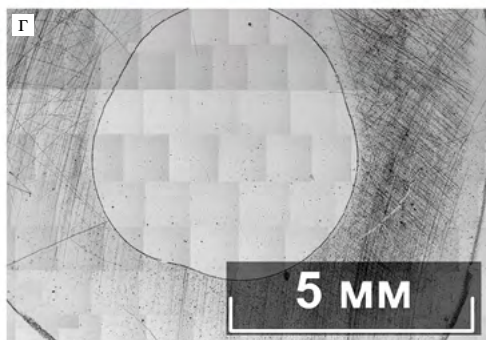
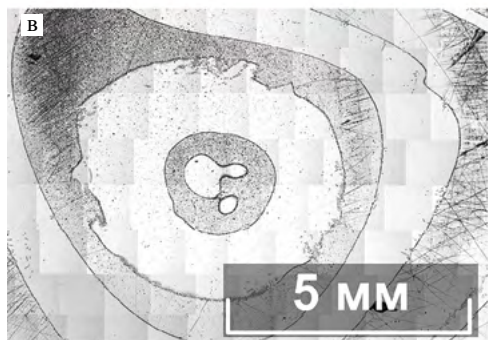
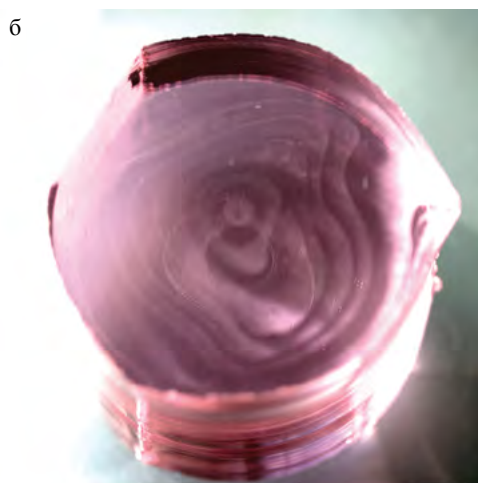
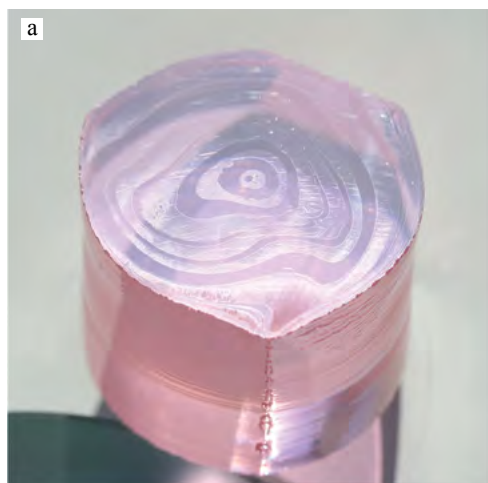


Рис. П29 Макро- и микроструктура кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Er}:\text{Zn}$ $[\text{Er}] = 0.62 \text{ мас\%}$, $[\text{Zn}] = 1.79 \text{ мас\%}$: общий вид конусной (а), хвостовой (б) части кристаллической були, макро- (в) и микроструктура (г) центрального домена, доменные границы (д, е), различные типы доменных структур (ж-к), фрагменты самоорганизации структуры кристалла (л-н). Z-срез

Дефектная структура кристаллов ниобата лития
одинарного и двойного легирования



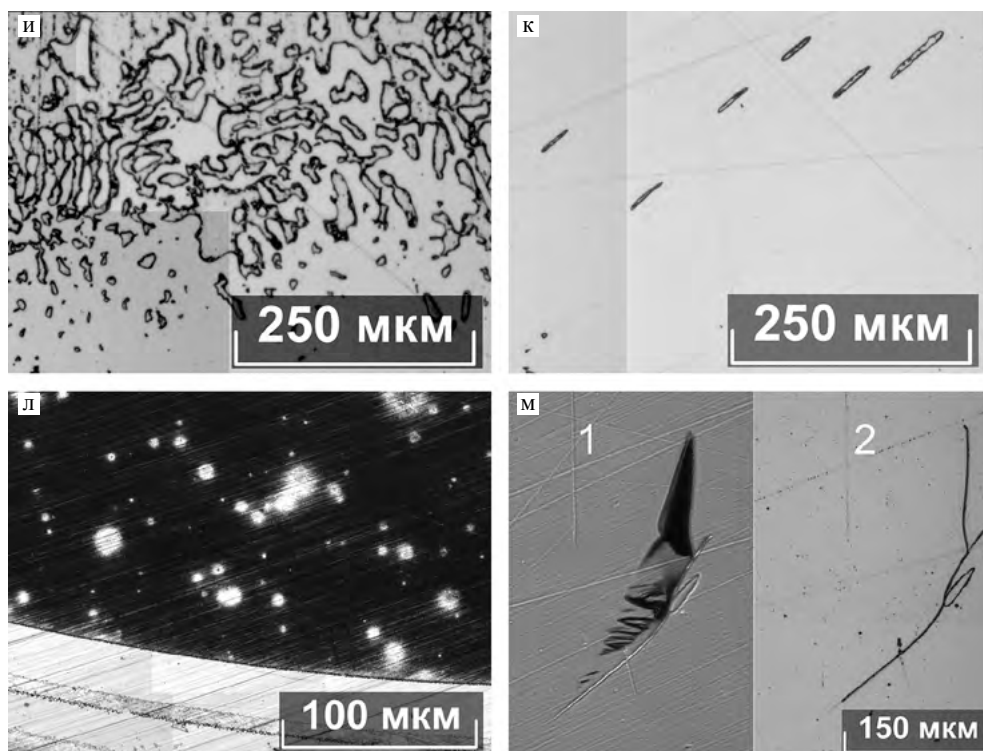
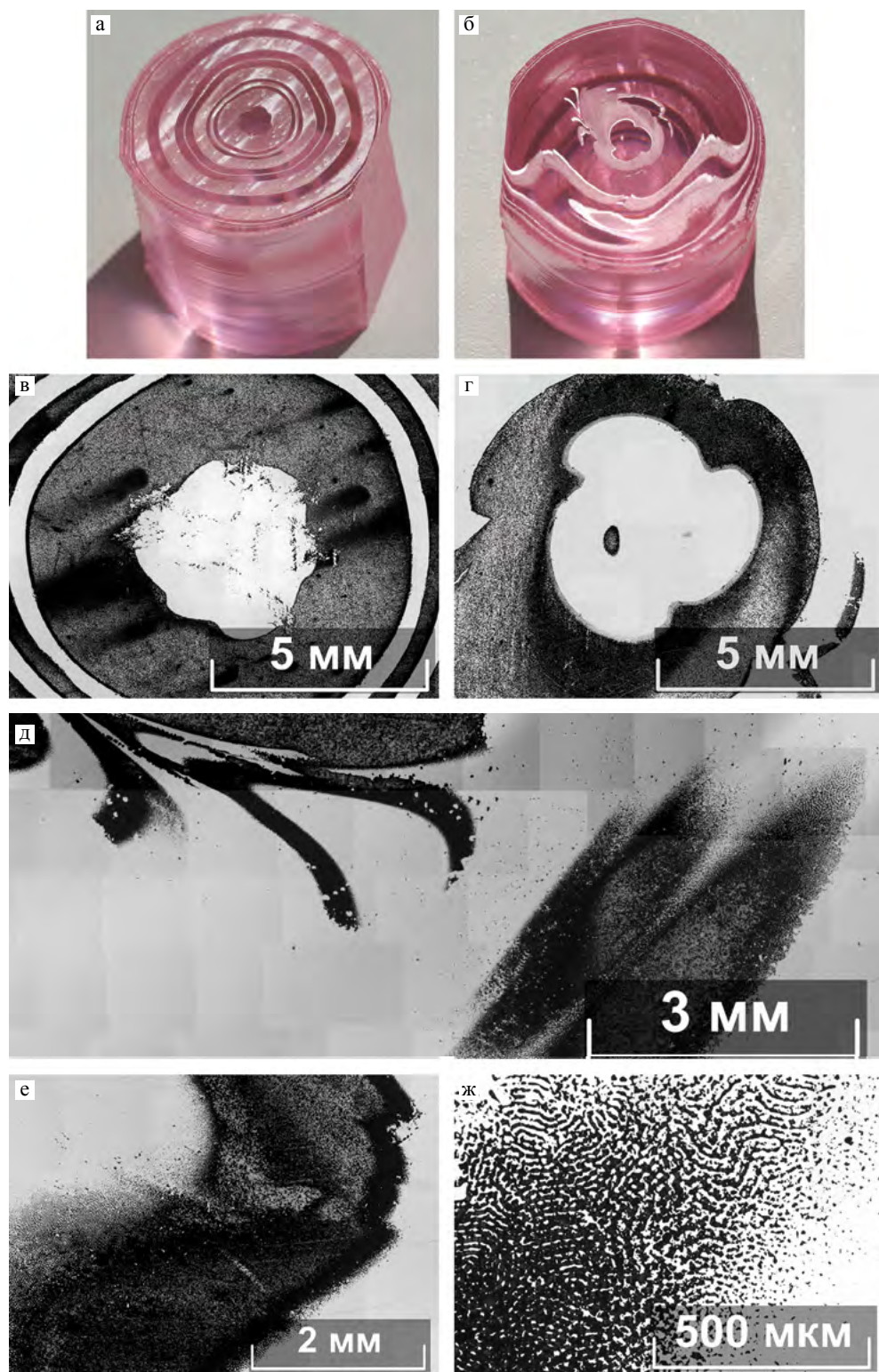
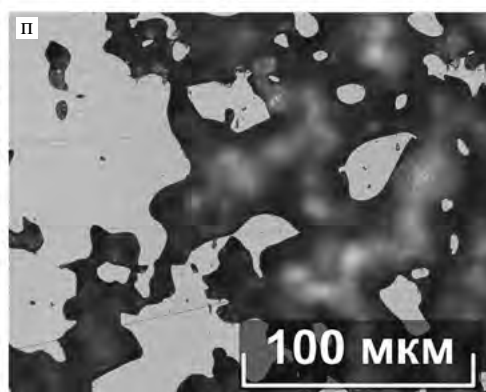
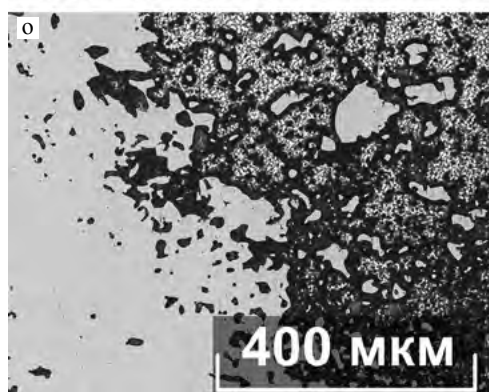
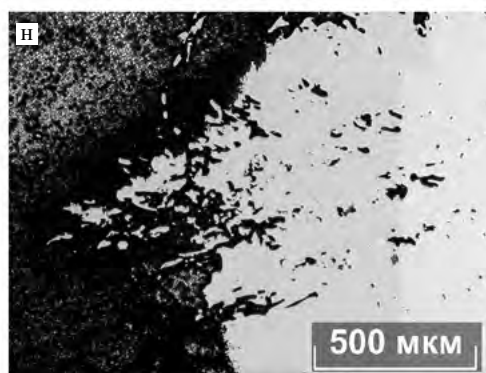
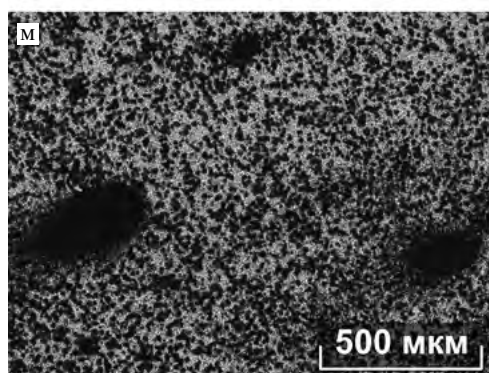
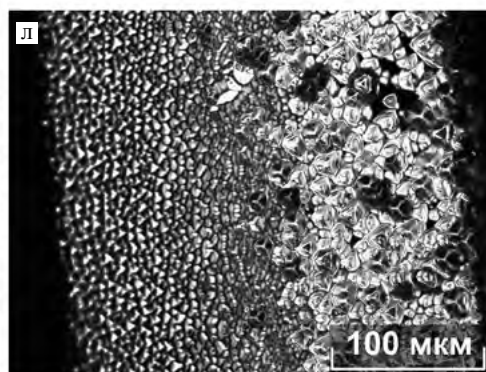
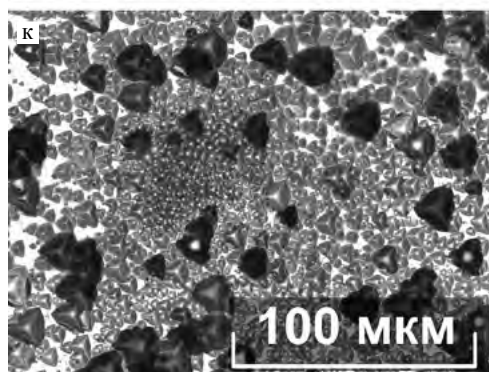
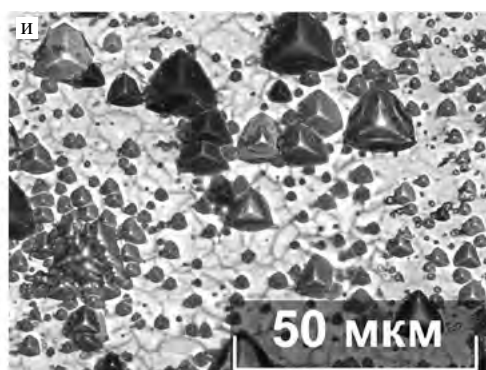
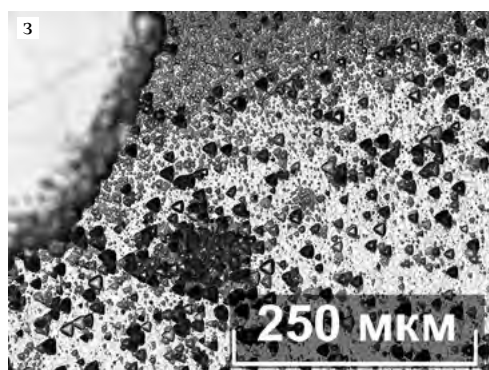


Рис. П30 Макро- и микроструктура кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:Er:Zn}$ $[\text{Er}] = 0.61 \text{ мас}\%$, $[\text{Zn}] = 1.97 \text{ мас}\%$: конусная (а) и хвостовая (б) части кристаллической були, макроструктура центрального домена с положительной и отрицательной сторон кристаллической пластины (в, г), доменные границы различного типа (д-з), самоорганизация структуры (и), образование микродоменов противоположного знака в макродомене (к), микронеоднородность в объеме кристалла, наблюдаемая в режиме темного поля (л), вид внутренней трещины в режиме темного (м1) и светлого (м2) поля. Z-срез





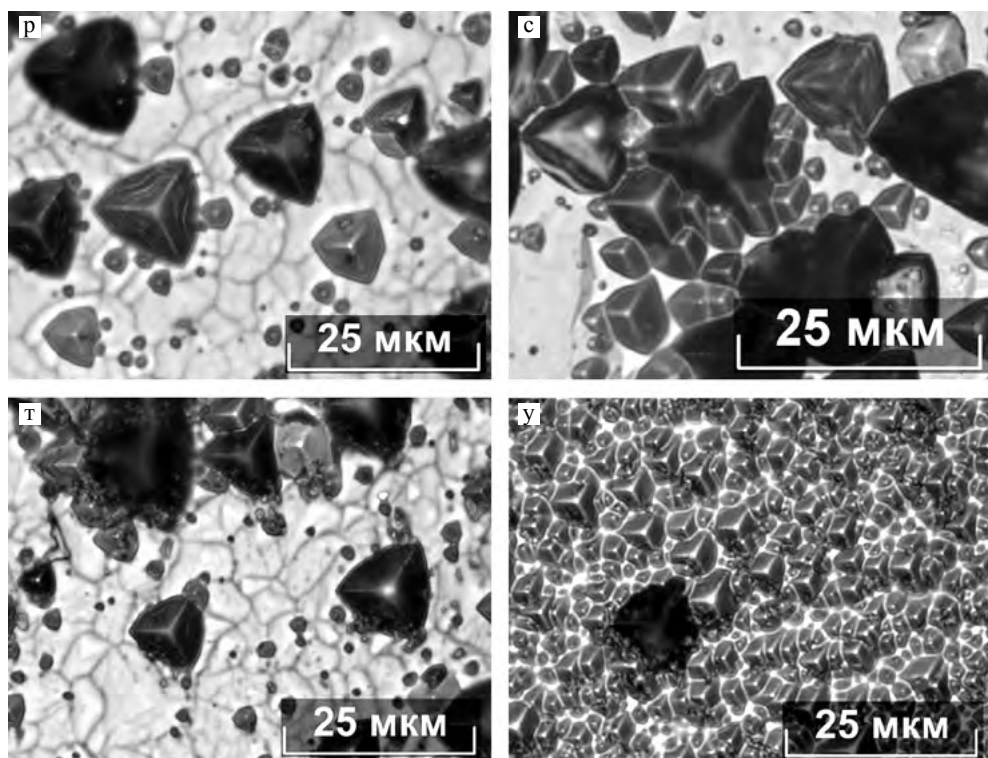
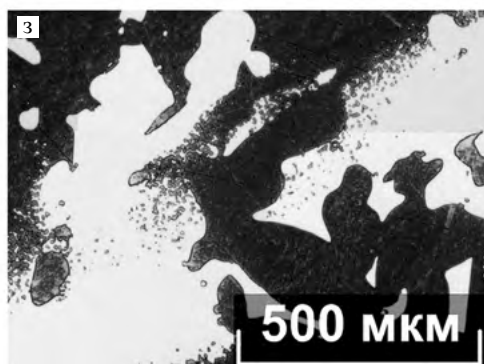
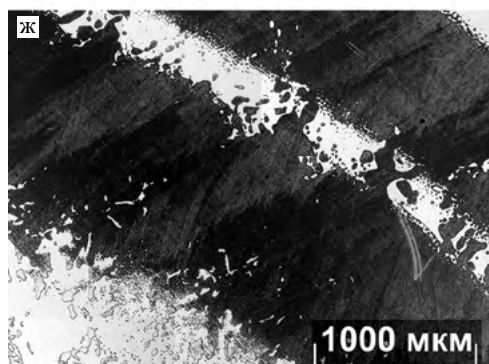
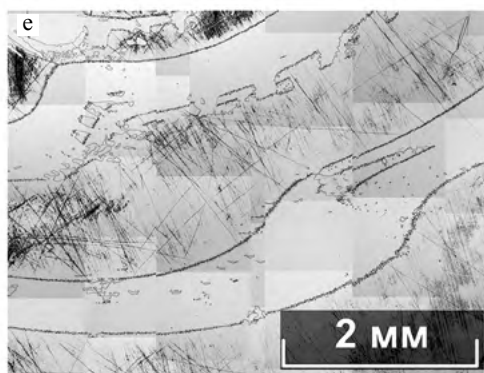
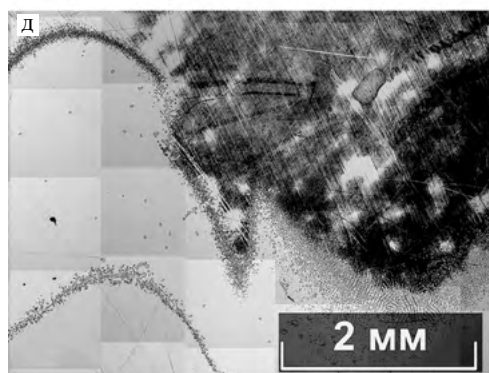
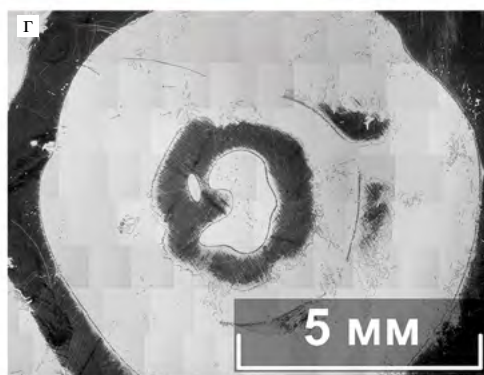
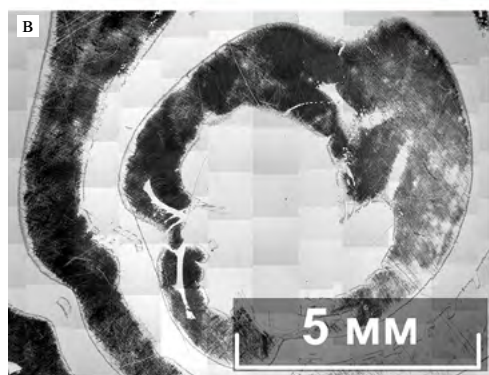
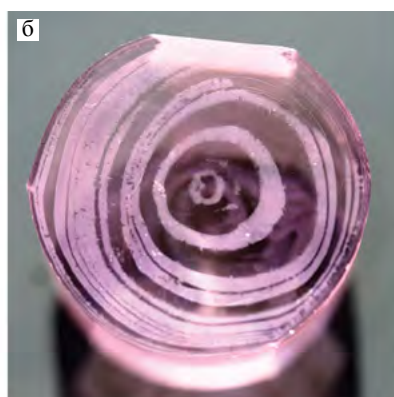
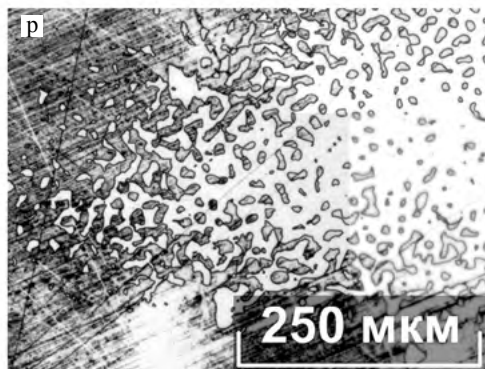
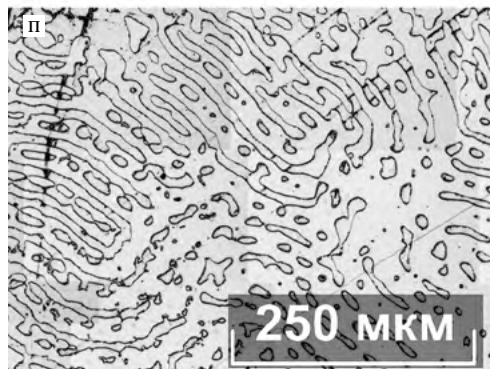
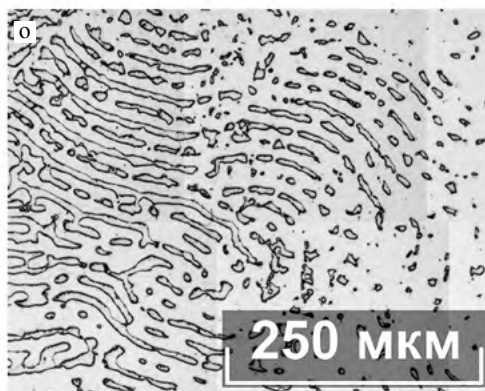
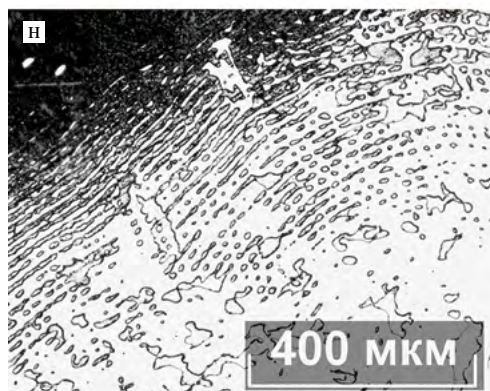
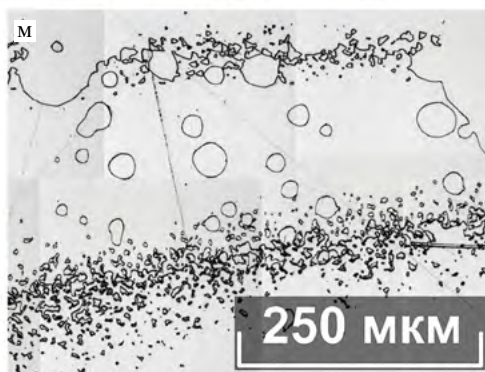
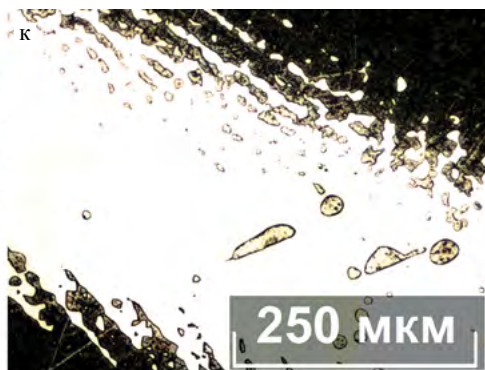
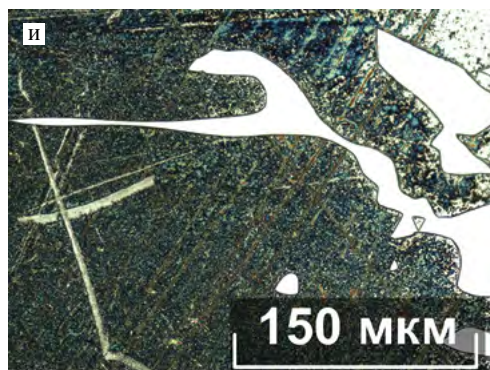


Рис. П31 Макро- и микроструктура кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:Er:Zn}$ $[\text{Er}] = 0.58 \text{ мас\%}$, $[\text{Zn}] = 2.09 \text{ мас\%}$: общий вид конусной (а) и хвостовой (б) части кристаллической були, макроструктура центрального домена с положительной и отрицательной сторон кристаллической пластины (в, г), некольцевая доменная макроструктура (д, е), самоорганизация микродоменной структуры (ж), микродоменная структура различного типа (з, и, к), фрагменты ростовых колец, образованные скоплениями микродоменов, исследованные в режиме темного поля (л), микронеоднородность (м), разрыв плавности прохождения доменной границы (н), разветвленные доменные границы разного масштаба (о, п), микроструктуры кристалла различного типа (р-у). Z-срез



**Дефектная структура кристаллов ниобата лития
одинарного и двойного легирования**



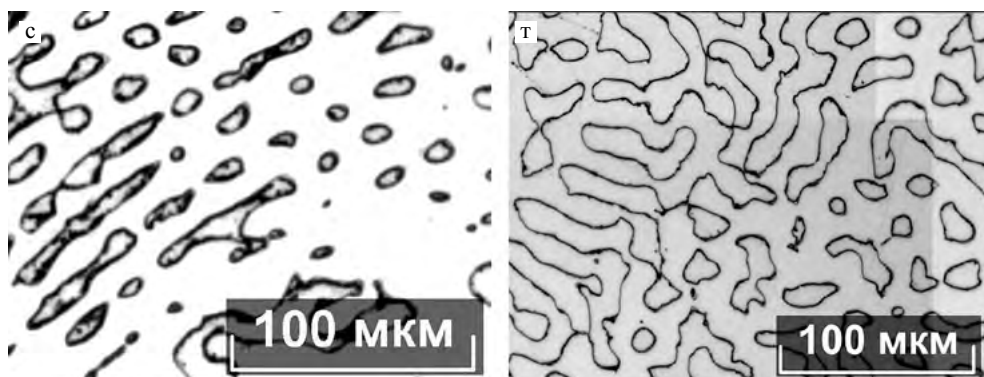
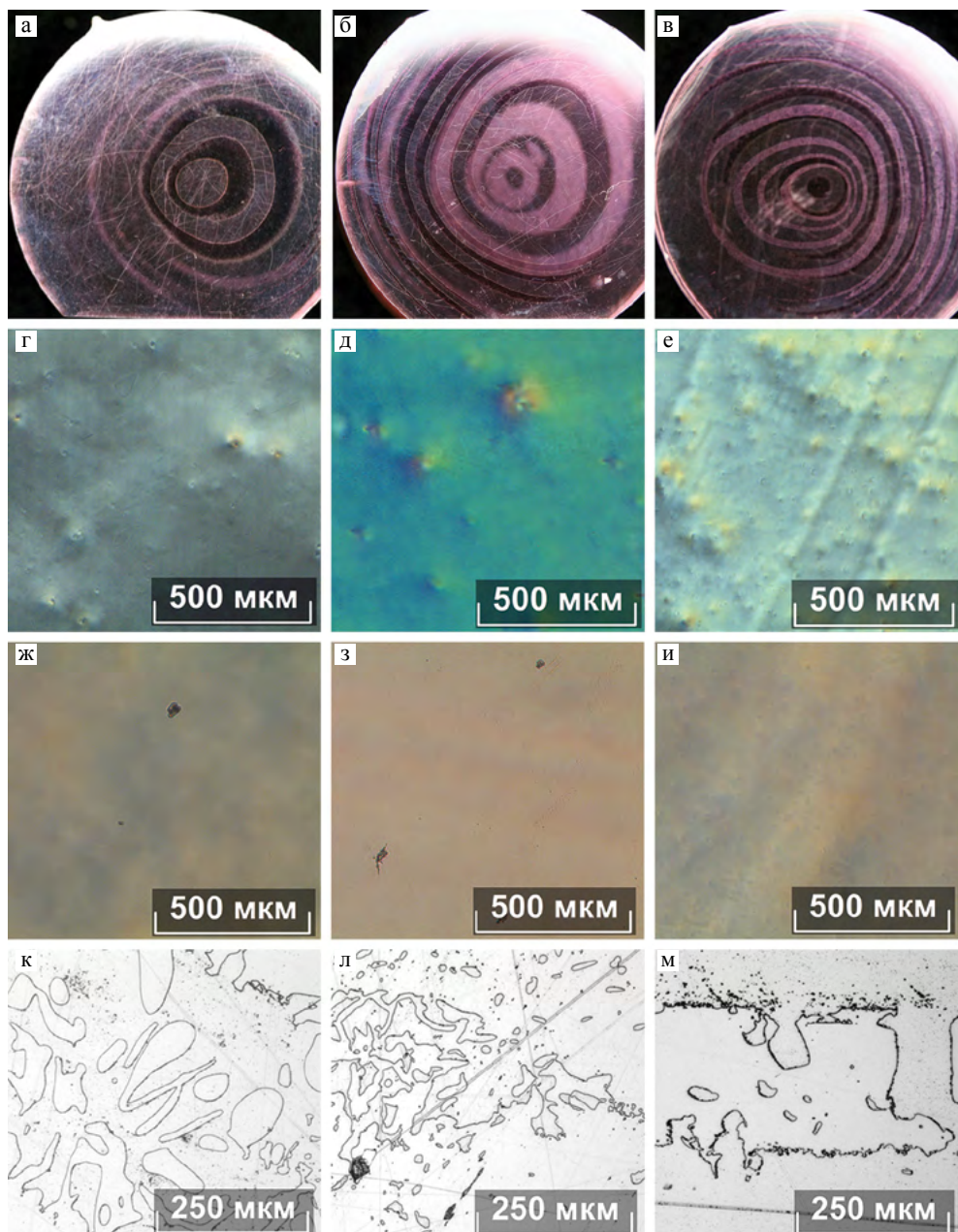


Рис. П32 Макро- и микроструктура кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Er}:\text{Zn}$ $[\text{Er}] = 0.57$, $[\text{Zn}] = 2.08$ мас%: общий вид конусной (а) и хвостовой (б) части кристаллической були, макроструктура центрального домена с положительной и отрицательной сторон кристаллической пластины (в, г), фрагменты кольцевой доменной макроструктуры (д-ж), фрагменты некольцевой доменной макро- и микроструктуры (з-м), фрактальные самоорганизованные микродоменные структуры (н-т). Z-срез.

4.2 Кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Er}:\text{Zn}$ гомогенного легирования



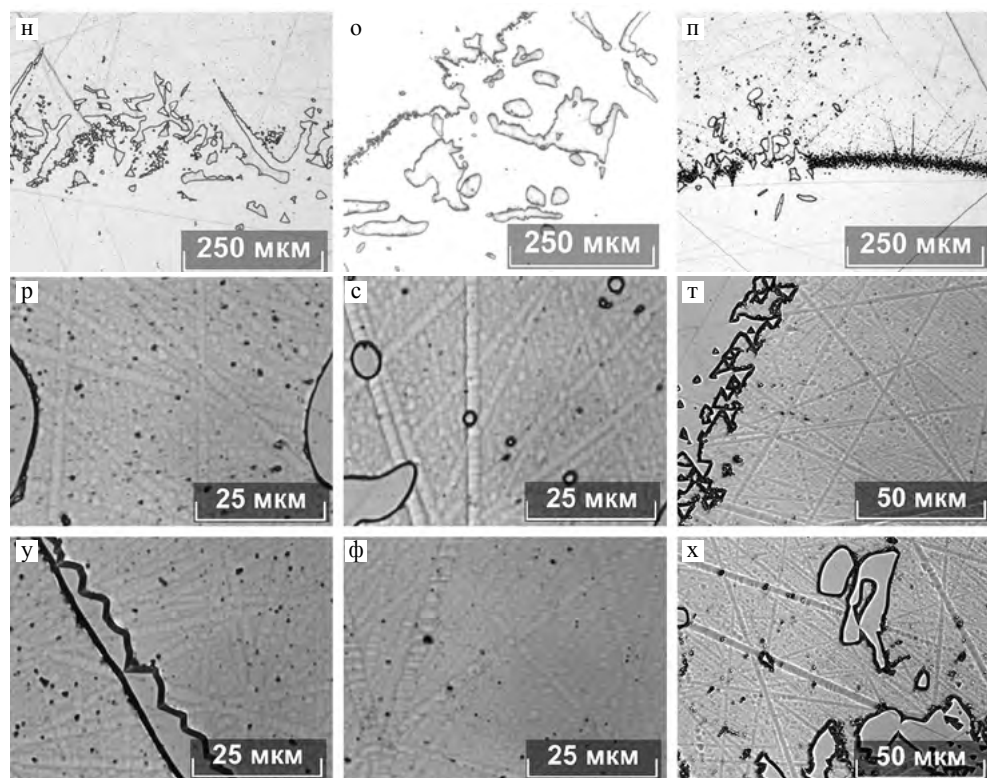


Рис. П33 Макро- и микроструктура кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:Er:Zn}$ $[\text{Er}] = 0.78$, $[\text{Zn}] = 1.67$ мас%:

(а, г, ж, к, н, р, у); макро- и микроструктура кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:Er:Zn}$ $[\text{Er}] = 0.84$, $[\text{Zn}] = 1.69$ мас%: (б, д, з, л, о, с, ф); Макро- и микроструктура кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:Er:Zn}$ $[\text{Er}] = 0.77$, $[\text{Zn}] = 1.53$ мас%: (в, е, и, м, п, т, х). Кристаллические пластины, подвергшиеся химическому травлению (а, б, в). Исследование в режиме ДИК кристаллических пластин толщиной 3 мм (г, д, е) и кристаллических булей (ж, з, и). Развитые линии доменных границ кристаллов разного состава (к-п). Базовая ячеистая структура кристаллов (р-х). Z-срез

М.Н. Палатников, Н.В. Сидоров,
О.В. Палатникова, И.В. Бирюкова

ДЕФЕКТНАЯ СТРУКТУРА КРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ ОДИНАРНОГО И ДВОЙНОГО ЛЕГИРОВАНИЯ

Формат 70x100 1/16
Гарнитура Times
Усл.-п. л. 26,98. Уч.-изд. л. 22,9
Тираж 300 экз.

Издатель – Российская академия наук

Публикуется в авторской редакции

Верстка и печать – УНИД РАН
Отпечатано в экспериментальной цифровой типографии РАН

Издается по решению Научно-издательского совета
Российской академии наук (НИСО РАН) от 11.04.2024 № 1
и распространяется бесплатно