

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Кадетова Александра Владимировна

**Дефекты структуры и нелинейно-оптические свойства
легированных кристаллов ниобата лития**

Специальность 1.3.8 — Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени

кандидата физико-математических наук

Москва – 2023 г.

Работа выполнена в лаборатории материалов электронной техники Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева – обособленного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук».

Научный руководитель – *Палатников Михаил Николаевич,*
доктор технических наук, старший научный сотрудник

Официальные оппоненты – *Еремин Николай Николаевич,*
доктор химических наук, доцент, член-корреспондент РАН, и.о. декана геологического факультета, ФГБОУ ВО "Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова"

Цыбуля Сергей Васильевич,
доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник отдела исследования катализаторов, ФГБУН "Федеральный исследовательский центр "Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН"

Левин Иван Сергеевич,
кандидат физико-математических наук, и.о. ведущего научного сотрудника лаборатории №2 «Химии нефти и нефтехимического синтеза», ФГБУН Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

Защита диссертации состоится 8 июня 2023 г. в 15.30 часов на заседании диссертационного совета МГУ.013.3 Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова по адресу: г. Москва, Ленинские горы, д.1 стр. 2, физический факультет, ауд._____

E-mail: malyshkinaia@my.msu.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д.27) и на портале: <https://dissovet.msu.ru/dissertation/013.3/2496>

Автореферат разослан « ____ » _____ 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат физико-математических наук

И.А. Мальшкіна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В настоящее время изучение кристаллов ниобата лития является актуальной задачей, так как материал чрезвычайно важен как для гражданского сектора экономики, так и для оборонно-промышленного комплекса РФ. Кристаллы LiNbO_3 обладают уникальным набором характеристик: широкое окно прозрачности (от 320 нм до 5 мкм), большие значения электрооптических, нелинейно-оптических, акустооптических и пироэлектрических коэффициентов [1].

Такое удачное сочетание свойств обуславливает применение кристаллов ниобата лития в современной аппаратуре, реализующей оптоэлектронные и телекоммуникационные технологии [2]. Они широко используются в сотовой связи, интегральной оптике, для сверхбыстрого интернета, имеют целый ряд чисто оптических приложений: генерация оптических гармоник, параметрическая генерация, преобразование частот лазерного и широкополосного излучения, электрооптика, в качестве среды для записи оптических фазовых голограмм. Кроме того, кристаллы ниобата лития являются широко распространенными акустоэлектронными материалами для полосовых фильтров и линий задержки на поверхностных акустических волнах. Современные оптические модуляторы повышенного качества из кристаллов ниобата лития обеспечивают передачу информации по одному оптоволокну со скоростью от 8 до 800 Гбит/сек [1,3-5].

Несмотря на огромный потенциал, использование номинально чистых конгруэнтных кристаллов LiNbO_3 в различных приложениях, требующих мощных лазерных импульсов, ограничено низким порогом чувствительности к оптическому повреждению (фоторефрактивному эффекту) [6,7].

Было показано [8], что фоторефрактивные свойства зависят от концентрации собственных и примесных дефектов в кристаллах. Одним из путей повышения стойкости кристаллов к лазерному излучению является уменьшение количества собственных дефектов, путём выращивания кристаллов с составом, близким к стехиометрическому ($[\text{Li}]/[\text{Nb}] \approx 1$). Однако получить стехиометрические кристаллы высокого оптического качества - трудоёмкая задача [6].

Эффективным и наиболее технологически простым методом повышения стойкости к оптическому повреждению является легирование ниобата лития нефоторефрактивными примесями [9-12]. Оказалось, что легирование двухвалентными Mg^{2+} [13] и Zn^{2+} [8], трёхвалентными Sc^{3+} , In^{3+} , Er^{3+} и Tb^{3+} , а также четырёхвалентными Zr^{4+} и Hf^{4+} [14] примесями при определённых концентрациях существенно подавляет эффект фоторефракции и снижает значение напряжённости коэрцитивного поля в LiNbO_3 [8,13,14].

На сегодняшний день наиболее востребованные в промышленности в качестве материалов электронной техники являются кристаллы ниобата лития, легированные магнием. Было показано [13], что легирование магнием приводит к снижению коэрцитивного поля до 4.6 кВ/мм и при этом происходит существенное повышение оптической стойкости кристалла к повреждению оптическим излучением [13]. Однако кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ тоже можно использовать в качестве материала с высокой оптической стойкостью ($\Delta n \approx 1.18 \cdot 10^{-5}$) и в отличие от кристаллов, легированных магнием, они обладают ещё более низкими значениями коэрцитивного поля 1.4 кВ/мм [15]. Кроме того, легирование цинком позволяет более плавно изменять состояние дефектности и физические характеристики кристалла LiNbO_3 [16].

Для получения кристаллов ниобата лития, способных генерировать оптическое излучение в требуемом спектральном диапазоне, их легируют редкоземельными элементами (РЗЭ). Легированные лантаноидами активно-нелинейные кристаллы сочетают в себе активные свойства примеси и нелинейно-оптические свойства матрицы-основы. В таких кристаллах возможно осуществление процессов самопреобразования лазерной генерации, когда в одном кристалле одновременно происходят лазерная генерация излучения на определенной частоте

и нелинейно-оптическое преобразование этой частоты [12]. Кристаллы, легированные эрбием, находят применение в оптических линиях связи в качестве усилителей. Ионы Er^{3+} являются одним из наиболее эффективных типов активных примесных ионов, так как они имеют излучательный переход $4\text{I}_{13/2}-4\text{I}_{15/2}$ спектральный пик которого приходится на длину волны 1.54 мкм [5].

В зависимости от концентрации легирующих примесей свойства выращенных кристаллов меняются немонотонно, существуют «пороговые» концентрации, выше которых происходят сильные изменения физических свойств (электрооптических, нелинейно-оптических, пьезоэлектрических коэффициентов, коэффициентов распределения примеси) [5,6].

Функциональные свойства, присущие кристаллу ниобата лития, обусловлены его структурным состоянием [6, 8 17, 18], в частности, степенью дефектности, характером размещения как собственных, так и примесных дефектов в решётке, а также возникающими искажениями кислородного каркаса. Чтобы решить проблему получения высокосвершенных кристаллов с заданными свойствами необходимы исследования кристаллов LiNbO_3 , легированных в широком диапазоне концентраций, с целью установления концентрационных порогов, а также взаимосвязи между изменениями дефектной структуры и оптическими свойствами кристаллов, полученных в допороговых, пороговых и послепороговых областях.

Цель работы: установление особенностей изменений структурного состояния кристаллов ниобата лития в зависимости от концентрации легирующей примеси и влияния дефектности решетки на нелинейно-оптические свойства.

В рамках указанной цели решались следующие конкретные задачи:

1) проведение качественного фазового анализа по данным порошковой дифракции с целью получения информации о фазовом составе образцов $\text{LiNbO}_3:\text{Me}$ (Zn, Er, Tb);

2) проведение прецизионных рентгенографических экспериментов и уточнение структурных характеристик методом Ритвельда с целью определения модели внедрения и характера распределения примесных и собственных дефектов;

3) анализ зависимости структурных искажений и особенностей дефектной структуры от типа и концентрации легирующей примеси с целью установления причин резкого изменения физических характеристик при определённых концентрациях примеси;

4) расчёт компонент тензора нелинейно-оптических восприимчивостей, анализ их величины в зависимости от типа и концентрации легирующей примеси;

5) комплексный анализ данных, полученных для исследуемых в работе кристаллов методами рентгеновской дифракции, лазерной коноскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС), оптической спектроскопии, оптической микроскопии и фотоиндуцированного рассеяния света (ФИРС).

Объекты исследования: легированные монокристаллы и полученные из них порошковые образцы (указаны концентрации примеси в кристалле):

1) стехиометрический LiNbO_3 , синтезированный с добавлением флюса K_2O 5.5 мас%;

2) $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, прямое легирование: 3.43, 3.95, 4.54, 5.07, 5.19, 4.68, 4.76, 5.84 мол%;

3) $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, гомогенное легирование: 6.52, 6.16, 4.79, 4.74, 3.85 мол%;

4) $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$, прямое легирование: 0.1, 0.5, 1, 2.1, 2.7 мол%;

5) $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$, прямое легирование: 0.08, 0.8, 2.19, 2.48, 2.66, 2.67 мол%.

Научная новизна результатов:

1) впервые установлены модели расположения собственных и примесных дефектов в кристаллах ниобата лития, легированных цинком методом прямого и гомогенного легирования в широком концентрационном диапазоне (3.85-8.9 мол%); установлена структурная обусловленность пороговых эффектов, при которой изменяются оптические свойства легированных цинком кристаллов;

2) впервые обнаружены пороговые эффекты и установлены модели расположения собственных и примесных дефектов в кристаллах ниобата лития, легированных редкоземельными ионами (Er, Tb); установлено, что изменения оптических свойств указанных кристаллов ниобата лития при пороговых значениях концентрации примеси связаны с изменениями структурного состояния; показано, что кристаллы LiNbO_3 с низкими концентрациями редкоземельных ионов (Er, Tb), то есть до пороговых значений, обладают более упорядоченной структурой, чем послепороговые кристаллы;

3) впервые рассчитаны коэффициенты тензора нелинейно-оптических восприимчивостей всех исследованных в данной работе кристаллов и показано, что наиболее перспективны для применения в нелинейной оптике как среда для генерации второй гармоники кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, полученные методом прямого легирования;

4) впервые рентгенографическими методами исследования атомной структуры вещества зарегистрирована сверхструктура в сегнетоэлектрических кристаллах ниобата лития различного состава и генезиса, обусловленная нарушением чередования катионов в направлении полярной оси и появлением протяженных дефектов ильменитового типа.

Научно-практическая значимость результатов

Научно-практическая значимость данного исследования определяется тем, что результаты работы могут быть использованы как при совершенствовании технологии легирования кристаллов ниобата лития с целью увеличения стойкости к оптическому повреждению, повышения композиционной и оптической однородности, так и для выбора концентрации активной (Er, Tb) и нефоторефрактивной (Zn) добавки с целью создания устройств для генерации и преобразования лазерного излучения.

Основные положения, выносимые на защиту:

1) сверхструктура в номинально-чистых и легированных цинком, эрбием и тербием кристаллах ниобата лития представляет собой области ильменитоподобного чередования катионов на плоскости (110) в цепочках кислородных октаэдров;

2) кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, выращенные методом Чохральского из шихты, полученной путем прямого твердофазного легирования цинком, обладают более упорядоченной катионной подрешеткой, содержат меньшее количество собственных и примесных дефектов типа Nb и Zn в пустом октаэдре по сравнению с кристаллами $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, полученными методом гомогенного легирования;

3) в кристаллах, легированных эрбием и тербием, при низких концентрациях примесь занимает позиции лития, при высоких (Tb \approx 2.7 мол%, Er > 2.48 мол% и выше) примесь размещается дополнительно еще и в пустых октаэдрах. В кристаллах, легированных тербием и эрбием, пороговые концентрации примесей, при которых структурные и оптические характеристики изменяются скачкообразно, равны \sim 2 мол% для $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ и \sim 2.48 мол% для $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$;

4) кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, полученные методом прямого легирования, обладают наибольшими значениями коэффициентов нелинейно-оптической восприимчивости по сравнению с кристаллами $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, полученными методом гомогенного легирования и легированными редкоземельными элементами – тербием и эрбием. Следовательно, кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, полученные методом прямого легирования, наиболее перспективны для применения в нелинейной оптике, как среда для генерации второй гармоники.

Методы исследования

Для решения задачи установления природы и характера распределения атомарных дефектов, возникающих в ниобате лития, легированном Zn, Er, Tb, использовался метод рентгеновской дифракции. Дифрактограммы исследуемых кристаллов регистрировались на дифрактометре ДРОН-6 в монохроматическом $\text{CuK}\alpha$ - излучении в интервале углов рассеяния 2θ от 5 до 145 градусов. Все расчеты выполнялись методом полнопрофильного анализа

рентгенограмм поликристаллов, реализованным в программном комплексе MR1A [19]. Наиболее важным достоинством указанного программного комплекса является расчет и уточнение на первом этапе, наряду с профильными параметрами рентгенограммы, структурных факторов исследуемых кристаллов. Полученный набор уточнённых значений структурных факторов соответствует таковому для случая монокристалла [19] и используется в дальнейшем для уточнения структурных характеристик исследуемых образцов методом Ритвельда с целью установления типа и количества дефектов и моделей их расположения в матрице основного мотива решетки ниобата лития.

Результаты дифракционных экспериментов позволили выполнить расчеты коэффициентов нелинейного оптического тензора второго порядка для стехиометрического и легированных кристаллов LiNbO_3 методом, основанным на теории диэлектриков [20] для сложных кристаллов и модели зарядов связи Levine B. F. [21]. Цель - установить влияние возникающих на атомарном уровне дефектов и искажений решетки на нелинейно-оптические свойства кристаллов ниобата лития и оценить возможность предсказания нелинейно-оптического поведения кристаллов на основе установленных моделей атомарных дефектов.

Исследования оптической однородности и фоторефрактивных свойств проводилось методами лазерной коноскопии и фотоиндуцированного рассеяния света (ФИРС). Коноскопические картины и ФИРС регистрировались на оригинальной установке, разработанной в лаборатории материалов электронной техники ИХТРЭМС КНЦ РАН. В качестве источника излучения использовался YAG:Nd^{3+} лазер с характеристиками: длина волны $\lambda = 532$ нм, интенсивность I до $\sim 6,3$ Вт/см², (MLL-100, Changchun New Industries Optoelectronics, China). Коноскопические картины и ФИРС регистрировались с помощью фотокамеры SONY NEX-F3. Обработка полученных изображений проводилась в программных комплексах Microsoft Office Image Manager и GIMP 2.6.12.

Спектры КРС исследованных в работе номинально чистых и легированных кристаллов LiNbO_3 регистрировались с помощью спектрографа T64000 производства фирмы Horiba Jobin-Yvon. Прибор позволяет регистрировать спектры КРС в диапазоне частот от 5 до 5036 см⁻¹. Спектры КРС возбуждались излучением Kr-Ar лазера SpectraPhysics с длиной волны 514.5 нм. Для обработки полученных в данной работе сложных спектральных линий и определения их основных параметров был использован пакет программ, включающий в себя Bomem Grammes V. 2.03, LabSpec 5.5, Origin 8.1. и позволяющий определять основные параметры спектров КРС, такие как частоты, интенсивности и ширины спектральных линий. Точность определения частот, ширин и интенсивностей линий КРС спектра составляла ± 1.0 см⁻¹, ± 3.0 см⁻¹ и 5 %, соответственно. По КРС спектрам была получена информация о структурном совершенстве кристаллов, процессах упорядочения и взаимодействия структурных единиц

Сочетание методов рентгеноструктурного анализа и КРС спектроскопии позволило достоверно оценить реальную структуру исследуемых кристаллов.

Достоверность полученных результатов

Достоверность представленных в диссертации результатов обусловлена использованием отработанных методик анализа структурного состояния кристаллов ниобата лития, представленных в фундаментальных работах по данной тематике. Результаты, полученные с использованием различных экспериментальных и теоретических методов исследования структурного состояния и свойств кристаллов, согласуются между собой и с литературными данными. Высокий уровень полученных результатов подтверждается публикациями в ведущих российских и иностранных научных журналах, в частности, кватрилей Q1 и Q2.

Апробация работы

Основные результаты исследований были представлены на Международных и Всероссийских научных конференциях: XII Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества, Екатеринбург, 2022 г.; XV Международная

конференция «Прикладная оптика-2022», Санкт-Петербург, 2022 г.; XI Международная конференция по фотонике и информационной оптике, Москва, 2022 г.; XXII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков, 25-28 августа 2021 года в Екатеринбурге; 67-й, 68-й, 69-й, 70-й, 71-й 73-й научных конференциях студентов, аспирантов и молодых учёных ПетрГУ, Петрозаводск; 2-й Всероссийской (с международным участием) научной конференции в память академика В.Т. Калининкова «Исследования и разработка в области химии и технологии функциональных материалов» 2015, Апатиты; 3-ей Всероссийской (с международным участием) научной конференции посвящённой 60-летию ИХТРЭМС КНЦ РАН 2018 г. Апатиты; XIV, XV, XVI Всероссийская научно-техническая конференция молодых ученых, специалистов и студентов ВУЗов: «Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий» 2020, 2021, 2022 гг., Апатиты; на научно-практическом семинаре: «Физико-химические методы изучения минеральных агрегатов, минералоидов и синтетических материалов: проблемы и перспективы» 2018 г.

Основные результаты работы опубликованы: в 14 статьях в рецензируемых журналах, входящих в базы данных Web of Science, ВАК [A1-A14]; в 6-ти статьях в сборниках научных трудов (РИНЦ) [A15-A20].

Связь работы с государственными программами и НИР

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-33-90038 «Аспиранты»).

Личный вклад автора

Рентгенографические эксперименты, обработка рентгенограмм, полнопрофильный анализ дифракционных спектров проводились самостоятельно автором в лаборатории рентгеноструктурного анализа и компьютерного моделирования Петрозаводского государственного университета. Полученные результаты обсуждались с сотрудниками данной лаборатории. Экспериментальные данные по КРС спектроскопии, ФИРС, лазерной коноскопии, оптической спектроскопии получены сотрудниками лаборатории материалов электронной техники ИХТРЭМС КНЦ РАН при непосредственном участии автора данной работы. Сопоставление данных рентгеноструктурного анализа с данными КРС спектроскопии, ФИРС, лазерной коноскопии, оптической спектроскопии проводилось совместно с научным руководителем и сотрудниками лаборатории ИХТРЭМС КНЦ РАН. Самостоятельно разработан алгоритм программы и выполнен расчёт нелинейно-оптических коэффициентов исследуемых в работе кристаллов ниобата лития различного состава.

Структура и объём работы. Диссертация состоит из введения, 5-ти глав, заключения, списка цитируемой литературы и 2-х приложений. Работа изложена на 162 страницах, включая 71 рисунок, 38 таблиц, 128 литературных источников и 2 приложения, включающих в себя 1 рисунок и 4 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, поставлена цель и определены задачи, даны характеристики объектов и методов исследования. Показана научная новизна и научно-практическая значимость результатов, степень достоверности, личный вклад автора и апробация результатов работы, а также сформулированы основные положения работы, выносимые на защиту.

Литературный обзор

Первая глава представляет собой литературный обзор по теме диссертационной работы и состоит из четырёх разделов. В разделе 1.1 приводится описание структуры кристаллов ниобата лития, основанное на результатах первых рентгеноструктурных исследований

низкотемпературной фазы LiNbO_3 . Рассмотрены особенности анионной и катионной подрешеток, которые обуславливают возникновение спонтанной поляризации в данных кристаллах. В разделе 1.2 рассмотрены особенности фазовой диаграммы, в частности, условия получения номинально чистых конгруэнтных и стехиометрических кристаллов LiNbO_3 , возможные модели описания дефектной структуры ниобата лития нестехиометрического состава и основные различия между структурами ниобата лития с пространственными группами $R3c$ и $R\bar{3}$ (структурный тип ильменита). В разделе 1.3 описаны процессы возникновения фоторефракции в нелинейно-оптических кристаллах LiNbO_3 . В разделе 1.4 рассмотрено влияние различных легирующих примесей на свойства выращиваемых кристаллов.

Вторая глава содержит описание методов исследования и приборов, с помощью которых были получены экспериментальные результаты, представленные в диссертационной работе.

Эксперимент. Результаты и обсуждение

В третьей главе представлены результаты исследований причин возникновения слабых дополнительных отражений, присутствующих на рентгенограммах номинально чистого и легированных кристаллов ниобата лития, запрещённых пространственной группой симметрии $R3c$ в областях углов рассеяния 2θ от 11 до 22° и от 25.3 до 31° .

Установлено, что слабые отражения — это сверхструктурные линии, запрещённые пространственной группой симметрии $R3c$ такие, что их идентификация стала возможна только в предположении об удвоении периода a .

В спектрах комбинационного рассеяния света на частоте 738 см^{-1} также наблюдалась слабая линия, которая, согласно работам [22-25], представляет собой след самой сильной линии ильменитовой фазы ниобата лития.

Опираясь на данные КРС, в рамках удвоенной ячейки $a'=2a$, $c'=c$, путём замены характерного для ниобата лития с пространственной группой $R3c$ порядка чередования катионов в цепочках кислородных октаэдров в плоскости (110) (рисунок 1а) на ильменитоподобный (симметрия $R\bar{3}$, рисунок 1б): Nb, Li, □, Li, Nb, □ Nb, Li (□ – пустой октаэдр) была построена модель дефекта.

Наилучшее совпадение экспериментальных рентгенограмм в областях углов рассеяния от 11 до 22° и от 25.3 до 31° и рассчитанной рентгенограммы наблюдалось в случае наличия на данной плоскости также и антиструктурного дефекта ниобий в позиции лития (Nb_{Li} , рисунок 1б).

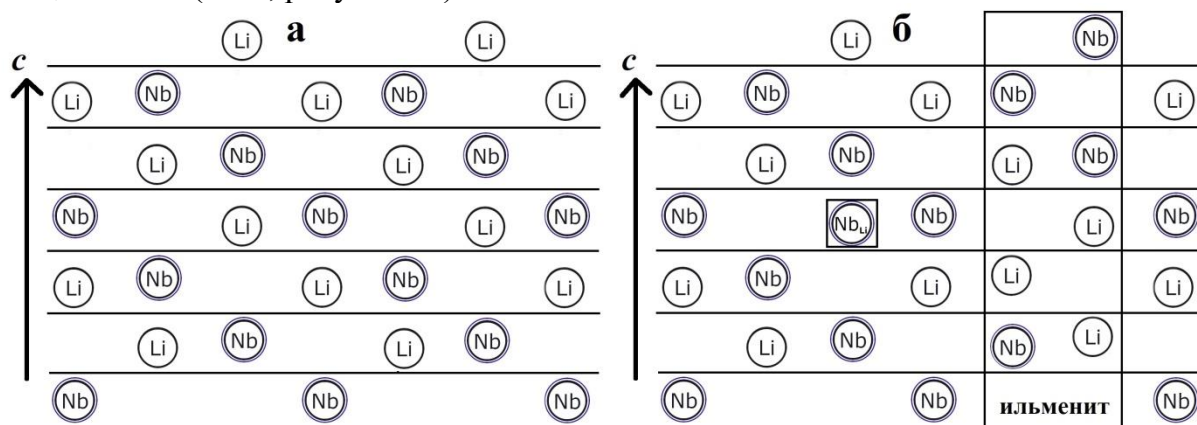


Рисунок 1 – Расположение катионов на плоскости (110) удвоенной ячейки $a'=2a$, $c'=c$: а) в нормальной структуре LiNbO_3 $R3c$; б) в случае рассматриваемой модели упорядочения дефектов. Сплошными линиями указаны кислородные плоскости

Таким образом, впервые методами прямого исследования структуры было доказано существование ильменитоподобных областей в структуре ниобата лития. Рассчитанная концентрация данных дефектов составляет около 4%.

Четвертая глава посвящена исследованию структурного состояния серии порошковых образцов кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$, выращенных методом Чохральского из шихты, полученной путем прямого твердофазного легирования ($\text{ZnO} \approx 4.03\text{--}8.91$ мол% в расплаве), и из шихты, полученной при гомогенном легировании цинком ($\text{ZnO} \approx 5.4\text{--}6.4$ мол% в расплаве) пентаоксида ниобия.

В разделе 4.1 на основе результатов рентгеноструктурных исследований кристалла LiNbO_3 состава, близкого к стехиометрическому ($\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$), полученного методом НТТССГ (High temperature top seeded solution growth) с добавлением к исходному расплаву флюса K_2O , показано, что собственные дефекты в данном кристалле практически отсутствуют и рассчитанные значения нелинейно-оптических коэффициентов по порядку величины коррелируют с соответствующими теоретическими и экспериментальными данными, приведенными в литературе [26-28] для номинально чистых кристаллов ниобата лития.

Следовательно, полученные характеристики кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ можно считать эталонными.

В разделе 4.2 представлены результаты рентгенографических исследований мозаичной структуры монокристаллов, легированных цинком прямым и гомогенным методами. Анализ рассчитанных методом моментов размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) в направлениях [001], [100], [110] показал, что их соотношение для кристалла, полученного методом прямого легирования, равно 1:2:1.3, а для кристалла, полученного методом гомогенного легирования, – 3:2:1. То есть анизотропия размеров ОКР последних кристаллов выше. Эти результаты коррелируют с данными лазерной коноскопии.

В разделе 4.3 приведены результаты полнопрофильного анализа рентгенограмм, на основе которого установлены тип и характер распределения дефектов в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, полученных методом прямого легирования (таблица 1).

Таблица 1 – Уточнённые значения координат (x/a , y/b , z/c) ионов Li , Nb , O , дефектов ниобий и цинк в позиции лития (Nb_{Li} , Zn_{Li}) и заселенности соответствующих позиций (G) в решётке кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, а также значения весового профильного R_{wp} и профильного R_{p} факторов недостоверности. Указаны концентрации цинка в расплаве (C_{p}) и кристалле ($C_{\text{в}}$)

	G	x/a	y/b	z/c		G	x/a	y/b	z/c
Образец 1: $C_{\text{p}}=4.03$, $C_{\text{в}}=3.43$, мол%					Образец 2: $C_{\text{p}}=5.38$, $C_{\text{в}}=3.95$, мол%				
$R_{\text{wp}}(\%)=17$, $R_{\text{p}}(\%)=12.07$					$R_{\text{wp}}(\%)=16.19$, $R_{\text{p}}(\%)=13.10$				
Nb	0.975	0	0	0	Nb	0.99	0	0	0
O	1.00	0.065(0)	0.331(0)	0.068(9)	O	1.00	0.062(5)	0.337(2)	0.070(8)
Li	0.95	0	0	0.279(0)	Li	0.94	0	0	0.284(3)
Nb_{Li}	0.005	0	0	0.280(0)	Nb_{Li}	0.01	0	0	0.280(1)
Zn_{Li}	0.045	0	0	0.280(0)	Zn_{Li}	0.05	0	0	0.280(1)
Образец 3: $C_{\text{p}}=6.12$, $C_{\text{в}}=4.54$, мол%					Образец 4: $C_{\text{p}}=6.67$, $C_{\text{в}}=5.07$, мол%				
$R_{\text{wp}}(\%)=15.09$, $R_{\text{p}}(\%)=11.04$					$R_{\text{wp}}(\%)=15.31$, $R_{\text{p}}(\%)=11.57$				
Nb	0.98	0	0	0	Nb	0.98	0	0	0
O	1.00	0.063(8)	0.340(8)	0.074(5)	O	1.00	0.070(1)	0.336(7)	0.073(3)
Li	0.95	0	0	0.280(1)	Li	0.945	0	0	0.279(1)
Nb_{Li}	0.007	0	0	0.279(1)	Nb_{Li}	0.006	0	0	0.270(1)
Zn_{Li}	0.045	0	0	0.279(1)	Zn_{Li}	0.046	0	0	0.274(1)

Образец 5: $C_p=6.76$, $C_b=5.19$, мол% $R_{wp}(\%)=8.28$, $R_p(\%)=6.16$					Образец 6: $C_p=6.88$, $C_b=4.68$, мол% $R_{wp}(\%)=14.7$, $R_p(\%)=10.51$				
Nb	0.98	0	0	0	Nb	0.99	0	0	0
O	1.00	0.052(5)	0.349(3)	0.070(5)	O	1.00	0.069(0)	0.332(8)	0.074(1)
Li	0.94	0	0	0.280(1)	Li	0.95	0	0	0.282(7)
Nb _{Li}	0.009	0	0	0.270(6)	Nb _{Li}	0.004	0	0	0.289(9)
Zn _{Li}	0.049	0	0	0.279(4)	Zn _{Li}	0.046	0	0	0.281(6)
Образец 7: $C_p=6.99$, $C_b=4.76$, мол% $R_{wp}(\%)=6.62$, $R_p(\%)=4.84$					Образец 8: $C_p=7.8$, $C_b=5.19$, мол% $R_{wp}(\%)=11.87$, $R_p(\%)=8.77$				
Nb	0.98	0	0	0	Nb	1	0	0	0
O	1.00	0.048(6)	0.343(9)	0.071(2)	O	1.00	0.057(1)	0.344(2)	0.073(1)
Li	0.936	0	0	0.293(1)	Li	0.94	0	0	0.287(9)
Nb _{Li}	0.013	0	0	0.292(7)	Nb _{Li}	0.002	0	0	0.276(1)
Zn _{Li}	0.049	0	0	0.281(2)	Zn _{Li}	0.058	0	0	0.279(1)
Образец 9: $C_p=8.91$, $C_b=5.84$, мол% $R_{wp}(\%)=10.93$, $R_p(\%)=7.9$									
Nb	0.98	0	0	0					
O	1.00	0.055(9)	0.343(3)	0.078(8)					
Li	0.931	0	0	0.279(5)					
Nb _{Li}	0.009	0	0	0.280(5)					
Zn _{Li}	0.056	0	0	0.279(4)					

В случае прямого легирования кристаллов ниобата лития цинком примесь занимает регулярные позиции лития в решётке: Zn_{Li}. При этом в данных позициях также обнаруживаются и антиструктурные собственные дефекты (Nb_{Li}) Вакансии по литию практически отсутствуют, но во всех образцах, кроме образца 8, полученного при высокой концентрации оксида цинка в расплаве (7.8 мол%), присутствуют вакансии ниобия (таблица 2).

Таблица 2 – Модели дефектов структуры кристаллов LiNbO₃:Zn, рассчитанные по ним значения электронейтральности (Эл) и нелинейно-оптические коэффициенты d_{ij}. Здесь: □ – вакансия элемента, находящегося в данной квадратной скобке; C_p, C_b – концентрации цинка в расплаве и кристалле соответственно в мол%; a, c – периоды элементарной ячейки

№	a, Å	c, Å	C _p	C _b	Формула модели дефектов	Эл	d _{ij} , см/статВ×10 ⁻⁹		
							d ₂₂	d ₃₁	d ₃₃
1	5.151(0)	13.863(3)	4.03	3.43	[Li _{0,95} Zn _{0,045} Nb _{0,005}][Nb _{0,975} □ _{0,025}]O ₃	5.94	8.96	-12.4	-71.7
2	5.151(4)	13.864(9)	5.38	3.95	[Li _{0,94} Zn _{0,05} Nb _{0,014}][Nb _{0,99} □ _{0,01}]O ₃	6.04	8.55	-10.2	-63.9
3	5.151(5)	13.864(4)	6.12	4.54	[Li _{0,95} Zn _{0,045} Nb _{0,007}][Nb _{0,98} □ _{0,02}]O ₃	5.98	8.78	-17.2	-86.6
4	5.150(4)	13.862(0)	6.67	5.07	[Li _{0,945} Zn _{0,046} Nb _{0,006} □ _{0,003}][Nb _{0,98} □ _{0,02}]O ₃	5.97	9.39	-16.0	-85.8
5	5.150(0)	13.860(0)	6.76	5.19	[Li _{0,94} Zn _{0,049} Nb _{0,009} □ _{0,002}][Nb _{0,98} □ _{0,02}]O ₃	5.98	7.08	-15.0	-72.7
6	5.148(7)	13.855(1)	6.88	4.68	[Li _{0,95} Zn _{0,046} Nb _{0,004}][Nb _{0,99} □ _{0,01}]O ₃	6.01	9.19	-14.2	-80.4
7	5.147(9)	13.854(7)	6.99	4.76	[Li _{0,936} Zn _{0,049} Nb _{0,013} □ _{0,002}][Nb _{0,98} □ _{0,02}]O ₃	6.00	6.41	-6.62	-45.2
8	5.150(0)	13.861(4)	7.80	5.19	[Li _{0,94} Zn _{0,058} Nb _{0,002}][Nb ₁]O ₃	6.06	7.69	-10.9	-64.2
9	5.149(6)	13.859(9)	8.91	5.84	[Li _{0,931} Zn _{0,056} Nb _{0,009} □ _{0,004}][Nb _{0,98} □ _{0,02}]O ₃	5.99	7.58	-23.1	-100.2

Из поведения концентрационных зависимостей периодов элементарной ячейки a и c (рисунок 2), следует, что наиболее заметные изменения возникают в области концентрации оксида цинка в расплаве C_p~6.99 мол% (концентрация цинка в кристалле C_b~4.76 мол%). Следует отметить, что при концентрациях оксида цинка в расплаве выше 6.76 мол% наблюдается аномальное поведение отношения C_b/C_p, что авторы [29] объясняют неравномерным распределением цинка в кристаллах.

Степень искажения октаэдров и положения катионов вдоль полярной оси относительно кислородных плоскостей (P) оценивались на основе расчетов расстояний Me-O, Me-Me и Me-P из уточнённых значений координат ионов и периодов элементарной ячейки. Установлено, что наиболее резкие изменения длин связей между кислородом и соответствующим металлом (Li, Zn, Nb, Nb_{Li} и Zn_{Li}), также наблюдаются в области пороговой концентрации оксида цинка в расплаве ~6.99 мол%.

Замещая литий в октаэдре, катионы цинка и ниобия оказываются смещенными из позиции лития основного мотива симметрии решетки R3c по направлению к плоскости, проходящей через ионы кислорода, общие с пустым октаэдром, что связано с электростатическим отталкиванием от соседнего иона ниобия, находящегося в основной позиции.

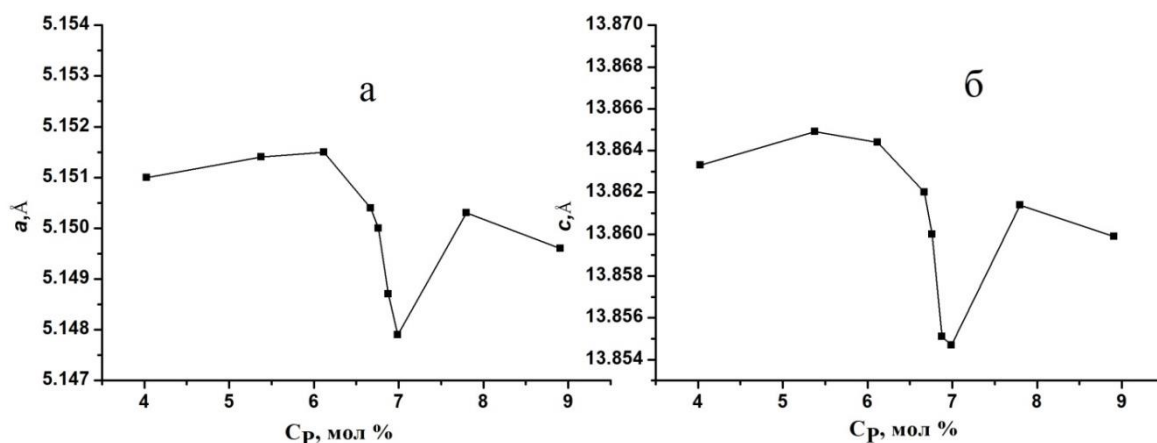


Рисунок 2 – Зависимости периодов *a* и *c* исследуемых кристаллов LiNbO₃:Zn от концентрации оксида цинка в расплаве

Аномальное поведение концентрационных зависимостей коэффициентов нелинейной восприимчивости *d_{ij}* (таблица 2), рассчитанных на основе расстояний между ионами, также имеет место в области пороговой концентрации (рисунок 3). Расчет межионных расстояний был выполнен по уточненным значениям периодов решетки (таблица 2) и координат ионов (таблица 1).

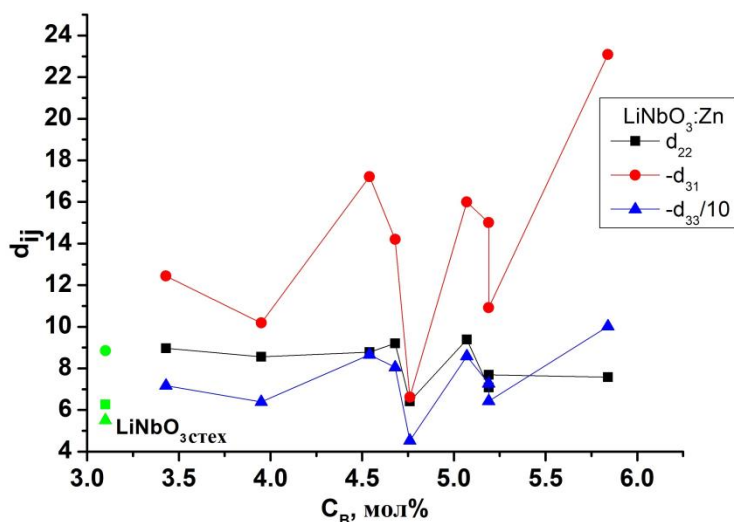


Рисунок 3 – Концентрационные зависимости коэффициентов нелинейной восприимчивости для кристаллов LiNbO₃:Zn (3.43÷5.84 мол% в кристалле), полученных методом прямого легирования, и для кристалла стехиометрического состава LiNbO₃стех

В целом, исключая образец LiNbO₃:Zn, полученный при пороговой концентрации 6.99 мол% оксида цинка в расплаве, рассчитанные нелинейно-оптические коэффициенты превышают таковые для кристалла стехиометрического состава, то есть тензорные коэффициенты *d_{ij}* при учёте соответствующих нелинейно-оптических коэффициентов связей Zn_{Li}-O возрастают. Следовательно, полученные методом прямого легирования

кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ более перспективны, чем стехиометрические, для применения в нелинейной оптике с целью генерации второй гармоники.

Из картин ФИРС (рисунок 4) следует, что в «допороговых» кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ раскрытие индикатрисы происходит во времени. У «послепороговых» кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (6 мол%) деструкция лазерного луча на картинах ФИРС не проявляется, то есть наибольшее повышение оптической стойкости (снижение фоторефрактивного отклика) наблюдается при приближении к пороговым значениям концентрации примеси или их превышении.

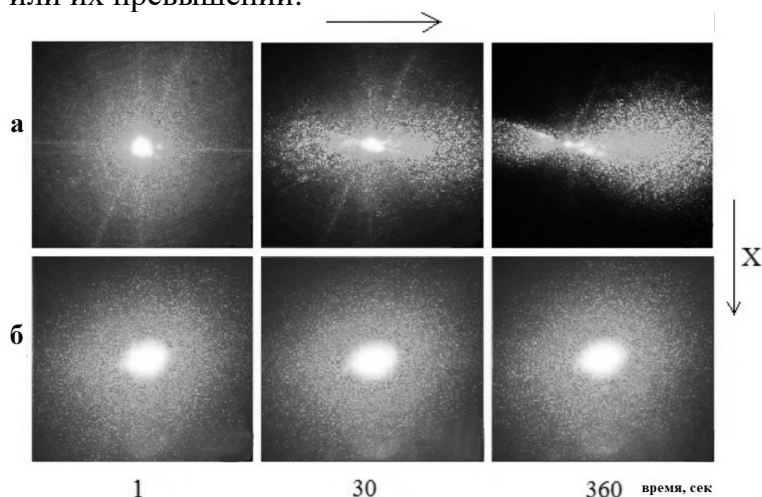


Рисунок 4 – Картины ФИРС кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$:

(а) – «допороговый» (3.3 мол% цинка в кристалле);

(б) – «послепороговый» 6 мол% цинка в кристалле.

Мощность возбуждающего лазера $P = 160$ мВт, $\lambda = 532$ нм, время 1, 30 и 360 сек [A11]

В разделе 4.4 приведены результаты рентгеноструктурных исследований кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, полученных методом гомогенного легирования. Установлено, что, как и в кристаллах прямого легирования, часть позиций лития занята ионами ниобия Nb_{Li} . Однако часть ионов ниобия располагается ещё и в пустом кислородном октаэдре $\text{Nb}_{\text{окт}}$. Примесь занимает позиции лития, но при высоких концентрациях цинка в кристалле (6.16; 6.65 мол%) часть ионов цинка занимает вакантный кислородный октаэдр (таблица 3).

Таблица 3 – Уточнённые значения периодов элементарной ячейки (a , c , Å), координат ионов (x/a , y/b , z/c) и коэффициентов заполнения позиций (G) в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ ($\sim 3.85 \div 6.52$ мол%), полученных методом гомогенного легирования

LiNbO ₃ :Zn (3.85 мол% ZnO), $a=5.144(9)$ $R_{\text{wp}}(\%)=8.76$, $R_{\text{p}}(\%)=8.29$, $c=13.84(3)$					LiNbO ₃ :Zn (4.79 мол% ZnO), $a=5.146(5)$ $R_{\text{wp}}(\%)=10.39$, $R_{\text{p}}(\%)=10.71$, $c=13.851(5)$				
	G	x/a	y/b	z/c		G	x/a	y/b	z/c
Nb	0.96	0	0	0	Nb	0.946	0	0	0
O	1.00	0.056(7)	0.350(5)	0.063(9)	O	1.00	0.076(1)	0.352(3)	0.065(1)
Li	0.95	0	0	0.280(9)	Li	0.91	0	0	0.281(9)
Nb _{Li}	0.01	0	0	0.267(7)	Nb _{Li}	0.005	0	0	0.280(1)
Nb _{окт}	0.015	0	0	0.110(1)	Nb _{окт}	0.029	0	0	0.152(5)
Zn _{Li}	0.038	0	0	0.278(8)	Zn _{Li}	0.044	0	0	0.290(2)
LiNbO ₃ :Zn (6.16 мол% ZnO), $a=5.146(7)$ $R_{\text{wp}}(\%)=5.58$, $R_{\text{p}}(\%)=5.37$, $c=13.853(7)$					LiNbO ₃ :Zn (6.52 мол% ZnO), $a=5.144(9)$ $R_{\text{wp}}(\%)=8.29$, $R_{\text{p}}(\%)=8.96$, $c=13.848(6)$				
	G	x/a	y/b	z/c		G	x/a	y/b	z/c
Nb	0.95	0	0	0	Nb	0.94	0	0	0
O	1.00	0.055(6)	0.353(5)	0.064(1)	O	1.00	0.056(7)	0.350(8)	0.065(1)
Li	0.94	0	0	0.280(6)	Li	0.96	0	0	0.281(3)
Nb _{Li}	0.012	0	0	0.268(9)	Nb _{Li}	0.008	0	0	0.266(2)
Nb _{окт}	0.001	0	0	0.120(3)	Nb _{окт}	0.02	0	0	0.110(3)
Zn _{Li}	0.039	0	0	0.279(7)	Zn _{Li}	0.025	0	0	0.278(8)
Zn _{окт}	0.024	0	0	0.102(5)	Zn _{окт}	0.038	0	0	0.135(1)

Коэффициенты d_{ij} для кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, полученных методом гомогенного легирования (таблица 4), ниже, чем таковые для кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, полученных методом прямого легирования (таблица 2).

Следовательно, кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, полученные методом прямого легирования, предпочтительнее для нелинейно-оптики в качестве среды, в которой происходит преобразование излучения во вторую гармонику. Кристаллы, полученные методом гомогенного легирования цинком, могут быть использованы для линейного преобразования характеристик оптического излучения.

Таблица 4 – Значения электронейтральности (Эл) моделей дефектов и нелинейно-оптические коэффициенты образцов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, полученных методом гомогенного легирования

№	Формула	Эл	d_{ij} , см/статВ $\times 10^{-9}$		
			d_{22}	d_{31}	d_{33}
1	$[\text{Li}_{0,95}\text{Zn}_{0,038}\text{Nb}_{0,01}\square_{0,002}][\text{Nb}_{0,015}][\text{Nb}_{0,96}\square_{0,04}]\text{O}_3$	5.95	7.49	-6.19	-48.68
2	$[\text{Li}_{0,91}\text{Zn}_{0,044}\text{Nb}_{0,005}\square_{0,041}][\text{Nb}_{0,029}][\text{Nb}_{0,95}\square_{0,05}]\text{O}_3$	5.92	9.65	-3.15	-50.21
3	$[\text{Li}_{0,94}\text{Zn}_{0,039}\text{Nb}_{0,012}\square_{0,009}][\text{Nb}_{0,001}\text{Zn}_{0,024}][\text{Nb}_{0,95}\square_{0,05}]\text{O}_3$	5.87	7.33	-7.66	-52.37
4	$[\text{Li}_{0,96}\text{Zn}_{0,025}\text{Nb}_{0,008}\square_{0,007}][\text{Nb}_{0,02}\text{Zn}_{0,038}][\text{Nb}_{0,94}\square_{0,06}]\text{O}_3$	5.87	7.74	-8.2	-55.63

Пятая глава посвящена исследованию структурного состояния серии порошковых образцов кристаллов, выращенных методом Чохральского из шихты, полученной путем прямого легирования редкоземельными элементами тербием и эрбием.

В *Разделе 5.1.1* рассматриваются результаты рентгенографических исследований порошковых образцов ниобата лития, легированных тербием (таблица 5).

Таблица 5 – Уточнённые значения периодов элементарной ячейки (a , c , Å), координат ионов (x/a , y/b , z/c) и заселенностей позиций G в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$. Приведены факторы достоверности. И концентрации цинка в кристалле (C_B)

	G	x/a	y/b	z/c		G	x/a	y/b	z/c
Образец 1: $C_B = 0.1$ мол%, $a = 5.145(0)$ $R_{wp}(\%) = 8.04$, $R_p(\%) = 8.61$, $c = 13.846(0)$					Образец 2: $C_B = 0.5$ мол%, $a = 5.146(3)$ $R_{wp}(\%) = 6.84$, $R_p(\%) = 4.75$, $c = 13.844(8)$				
Nb	0.93	0	0	0	Nb	0.964	0	0	0
O	1.00	0.057(1)	0.349(0)	0.066(0)	O	1.00	0.051(1)	0.350(2)	0.063(0)
Li	0.96	0	0	0.282(1)	Li	0.98	0	0	0.280(4)
$\text{Nb}_{\square_{\text{окт}}}$	0.022	0	0	0.158(4)	$\text{Nb}_{\square_{\text{окт}}}$	0.013	0	0	0.120(1)
Tb_{Li}	0.004	0	0	0.290(1)	Tb_{Li}	0.006	0	0	0.289(6)
Образец 3: $C_B = 1$ мол%, $a = 5.146(3)$ $R_{wp}(\%) = 6.93$, $R_p(\%) = 4.68$, $c = 13.842(0)$					Образец 4: $C_B = 2$ мол%, $a = 5.158(7)$ $R_{wp}(\%) = 7.46$, $R_p(\%) = 6.74$, $c = 13.828(0)$				
Nb	0.965	0	0	0	Nb	0.946	0	0	0
O	1.00	0.051(1)	0.350(1)	0.063(0)	O	1.00	0.061(2)	0.348(2)	0.065(5)
Li	0.98	0	0	0.281(4)	Li	0.97	0	0	0.281(1)
$\text{Nb}_{\square_{\text{окт}}}$	0.013	0	0	0.122(1)	$\text{Nb}_{\square_{\text{окт}}}$	0.022	0	0	0.125(4)
Tb_{Li}	0.01	0	0	0.287(6)	Tb_{Li}	0.029	0	0	0.265(0)
Образец 5: $C_B = 2.7$ мол%, $a = 5.154(3)$ $R_{wp}(\%) = 5.63$, $R_p(\%) = 5.31$, $c = 13.839(6)$									
Nb	0.97	0	0	0					
O	1.00	0.054(1)	0.350(1)	0.065(3)					
Li	0.95	0	0	0.280(2)					
Nb_{Li}	0.014	0	0	0.266(5)					
Tb_{Li}	0.01	0	0	0.265(0)					
$\text{Tb}_{\square_{\text{окт}}}$	0.015	0	0	0.125(0)					

Анализ концентрационных зависимостей периодов a и c , показал, что при концентрации тербия 2 мол% наблюдается аномальное возрастание периода a и уменьшение периода c .

В результате полнопрофильного анализа установлено, что катионы тербия занимают вакантные позиции лития, а часть катионов ниобия переходит из основных позиций в пустые октаэдры при всех концентрациях, кроме максимальной (таблицы 5, 6). Когда концентрация тербия достигает 2.7 мол% часть его ионов занимает вакантный октаэдр, вытесняя из данной позиции ионы ниобия. При этом ионы ниобия из пустых октаэдров переходят в позиции лития, то есть в кристаллах с концентрацией тербия 2.7 мол% появляются антиструктурные дефекты Nb_{Li} (таблицы 5, 6).

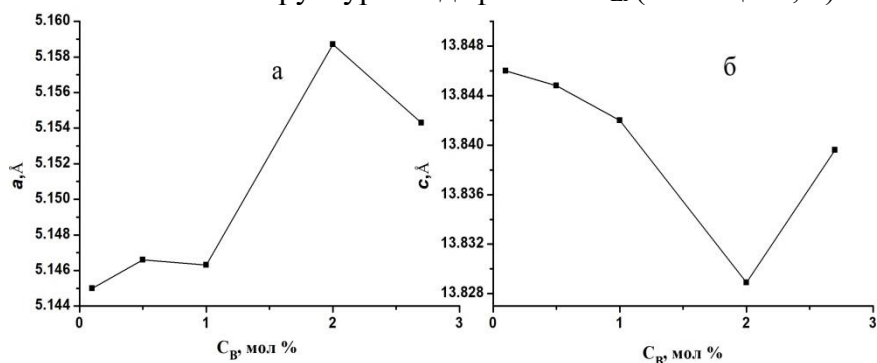


Рисунок 5 – Концентрационные зависимости периодов элементарной ячейки кристаллов ниобата лития, легированных тербием.

Таблица 6 – Количество ниобиевых и тербиевых дефектов и литиевых вакансий в исследуемых кристаллах $LiNbO_3:Tb$ и коэффициенты d_{ij}

Дефекты	Номер образца/концентрация Tb мол%					
	1	2	3	4	5	
	0.1	0.5	1	2	2.7	
	заселённость позиций G					
(V_{Li})	0.036	0.014	0.01	0.001	0.026	
(V_{Nb})	0.07	0.036	0.035	0.054	0.03	
Nb_{Li}	-	-	-	-	0.014	
$Nb_{\square_{окт}}$	0.022	0.013	0.013	0.022	-	
Tb_{Li}	0.004	0.006	0.01	0.029	0.01	
$Tb_{\square_{окт}}$	-	-	-	-	0.015	
$d_{ij}, \text{см/статВ} \times 10^{-9}$	d_{22}	7.60	6.90	6.91	8.33	7.12
	d_{31}	-8.26	-7.72	-7.57	-7.51	-8.89
	d_{33}	-54.98	-50.65	-49.33	-55.07	-54.74

Вхождение катионов ниобия или тербия в пустые октаэдры приводит к изменению порядка следования катионов и вакансий вдоль полярной оси и, как следствие, к дополнительному увеличению дефектности структуры. Таким образом, в кристаллах $LiNbO_3$ с высоким содержанием тербия, ≥ 2 мол% возникают не только локальные области искажения октаэдров, но и нарушения чередования катионов в решетке.

Картины ФИРС для кристаллов $LiNbO_3:Tb$ с малой концентрацией примеси ($Tb < 2.0$ мол%) практически не изменяются во времени, даже при достаточно высокой мощности возбуждающего излучения фоторефрактивный отклик отсутствует.

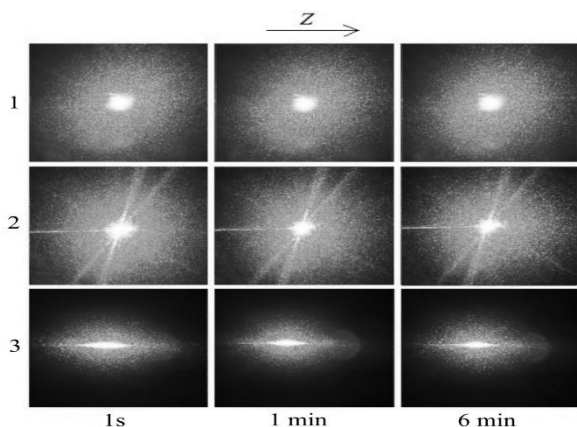


Рисунок 6 – Картины ФИРС кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$. Концентрация Tb: 0.5 (1), 1 (2), 2.7 (3) мол%. $\lambda = 532$ нм, $P = 160$ мВт. $T = 300$ К.

У кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ (Tb~2.7 мол%) при облучении лазерным излучением мощностью 160 мВт наблюдается раскрытие индикатрисы ФИРС (угол раскрытия $\varphi = 27^\circ$), то есть происходит деструкция лазерного луча в кристалле (рисунок 6(3)).

Рассчитанные для кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ (таблица 6) значения нелинейно-оптических коэффициентов меньше таковых для кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (таблицы 2, 4): в $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ d_{33} лежат в пределах от 49×10^{-9} до 55×10^{-9} см/статВ, а в кристалле с максимальной концентрацией цинка 5.48 мол%, полученном методом прямого легирования, $d_{33} = 100.2556 \times 10^{-9}$ см/статВ, что практически в 2 раза превышает соответствующее значения в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$.

В *Разделе 5.1.1* приведены результаты исследования методом оптической микроскопии доменной структуры монокристаллов ниобата лития, легированных тербием. Показано, что шаг периодической доменной структуры для образца с концентрацией 2 мол% составляет ~ 112 мкм, а для образца с 2.7 мол% Tb ~ 46 мкм (рисунок 7 а,б). В то же время, для образцов кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ с меньшей концентрацией примеси до 1 мол% вместо регулярных доменных структур (РДС) наблюдаются отдельные неупорядоченные домены с нечеткими границами (рисунок 7 в,г) [А3].

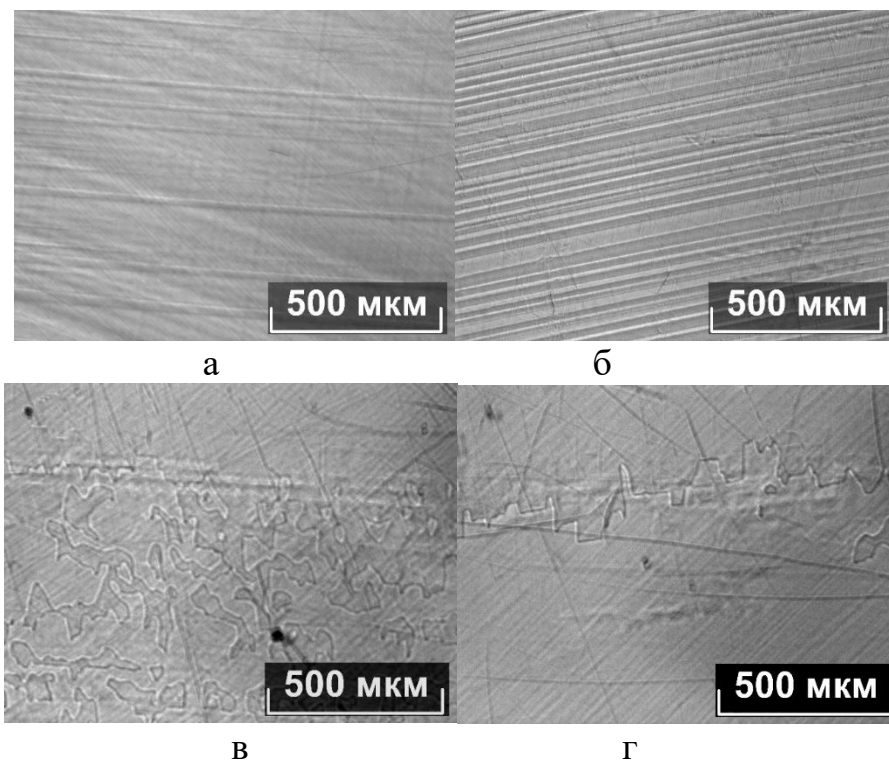


Рисунок 7 – Микроструктура кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ различного состава, Y-срез: образец $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$: 2 мол% (а); 2.7 мол% (б); 1 мол% (в); 0.5 мол% (г)

Комплексные исследования ниобата лития, легированного тербием, методами рентгеноструктурного анализа, ФИРС, оптической микроскопии и лазерной коноскопии показали, что кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ с низким содержанием тербия, \sim от 0.1-го до 2-х мол%, отличаются от таковых для $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ с высоким содержанием тербия, ≥ 2 -х мол%, как структурными характеристиками (периодами элементарной ячейки, межионными расстояниями, искажениями октаэдров), так и физическими свойствами. Кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ с концентрацией тербия в кристалле $C_B < \sim 2$ -х мол% характеризуются структурной однородностью и обладают высокой стойкостью к оптическому повреждению. Следовательно, для создания лазеров, излучающих в синей области спектра, могут быть рекомендованы «допороговые» кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ с концентрацией тербия $< \sim 2$ -х мол%.

В Разделе 5.2 рассматриваются результаты рентгенографических исследований порошковых образцов ниобата лития, легированных эрбием. В образцах $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ при высоких концентрациях, также как и для $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ (таблица 5), наблюдается anomальное изменение периодов элементарной ячейки (таблица 7, рисунок 8)

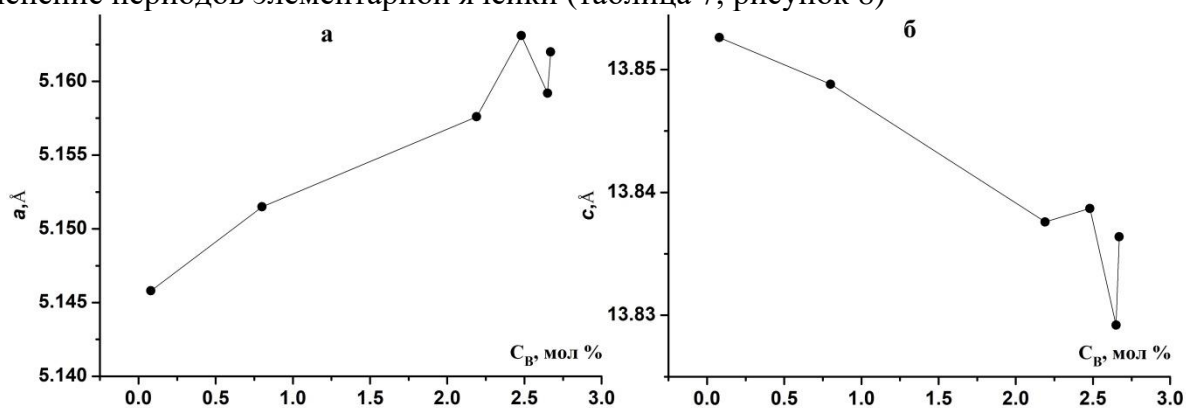


Рисунок 8 – Концентрационные зависимости периодов элементарной ячейки кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$

Уточнения вероятностных моделей расположения собственных и примесных дефектов в исследуемых кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ методом Ритвельда показали, что также, как и в кристаллах, легированных Tb, с увеличением концентрации примеси в кристалле меняется характер её вхождения в решётку. При концентрациях Er = 0.06, 0.8 и 2.19 мол% ионы эрбия располагаются только в литиевом октаэдре. При дальнейшем увеличении концентрации эрбия, в образцах $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ с содержанием Er = 2.48, 2.65 и 2.67 мол%, часть ионов примеси занимает место в пустых октаэдрах, вытесняя из них ионы ниобия.

Подтверждением неодинакового расположения одноименных катионов в кислородных октаэдрах служит наличие в спектре КРС кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ (Er \sim 2.67 мол%) в области валентных мостиковых колебаний ионов кислорода двух линий с частотами ~ 873 и $\sim 900 \text{ см}^{-1}$ вместо одной в стехиометрическом кристалле. Расщепление линии может указывать на существование в катионной подрешетке сверхструктурных упорядоченных подрешеток кластерообразных дефектов, в противном случае наблюдалось бы не расщепление, а только уширение соответствующей линии.

При низких концентрациях эрбия (образцы 1,2) количество ниобиевых вакансий превышает литиевые, следовательно, избыточный заряд эрбия в решётке компенсируется образованием ниобиевых вакансий (модель ниобиевых вакансий) [30]. В образце с концентрацией эрбия равной 2.19 мол% электронейтральность кристалла достигается образованием ниобиевых и литиевых вакансий с преобладанием литиевых (таблица 8).

Таблица 7 – Уточнённые значения периодов элементарной ячейки (a , c , Å), координат ионов (x/a , y/b , z/c) и заселенностей позиций (G) в кристаллах LiNbO₃:Er. Приведены факторы недостоверности и концентрации эрбия в кристаллах

	G	x/a	y/b	z/c		G	x/a	y/b	z/c
Образец 1: $C_B=0.08$ мол%, $a=5.145(8)$ $R_{wp}(\%)=6.30$, $R_p(\%)=6.94$, $c=13.852(6)$					Образец 2: $C_B=0.8$ мол%, $a=5.151(5)$ $R_{wp}(\%)=7.08$, $R_p(\%)=5.30$, $c=13.848(8)$				
Nb	0.957	0	0	0	Nb	0.93	0	0	0
O	1.00	0.048(4)	0.351(2)	0.064(4)	O	1.00	0.058(1)	0.342(1)	0.064(1)
Li	0.99	0	0	0.280(5)	Li	0.98	0	0	0.279(9)
Nb _{□ОКТ}	0.018	0	0	0.158(4)	Nb _{□ОКТ}	0.016	0	0	0.125(4)
Er _{Li}	0.001	0	0	0.271(1)	Er _{Li}	0.0134	0	0	0.289(5)
Образец 3: $C_B=2.19$ мол%, $a=5.157(6)$ $R_{wp}(\%)=7.51$, $R_p(\%)=6.59$, $c=13.837(6)$					Образец 4: $C_B=2.48$ мол%, $a=5.163(1)$ $R_{wp}(\%)=11.30$, $R_p(\%)=7.86$, $c=13.838(7)$				
Nb	0.94	0	0	0	Nb	0.93	0	0	0
O	1.00	0.062(2)	0.345(2)	0.065(2)	O	1.00	0.048(1)	0.337(1)	0.065(3)
Li	0.89	0	0	0.281(6)	Li	0.97	0	0	0.273(7)
Nb _{Li}	0.01	0	0	0.273(3)	Er _{Li}	0.01	0	0	0.268(1)
Nb _{□ОКТ}	0.02	0	0	0.124(2)	Er _{□ОКТ}	0.017	0	0	0.139(2)
Er _{Li}	0.021	0	0	0.281(4)					
Образец 5: $C_B=2.65$ мол%, $a=5.159(2)$ $R_{wp}(\%)=5.65$, $R_p(\%)=5.93$, $c=13.829(2)$					Образец 6: $C_B=2.67$ мол%, $a=5.162(0)$ $R_{wp}(\%)=5.59$, $R_p(\%)=5.16$, $c=13.836(4)$				
Nb	0.967	0	0	0	Nb	0.97	0	0	0
O	1.00	0.050(1)	0.352(9)	0.064(4)	O	1.00	0.052(1)	0.349(3)	0.064(7)
Li	0.96	0	0	0.280(2)	Li	0.9	0	0	0.280(5)
Nb _{Li}	0.0125	0	0	0.279(8)	Nb _{Li}	0.01	0	0	0.266(5)
Er _{Li}	0.025	0	0	0.265(0)	Er _{Li}	0.02	0	0	0.270(2)
Er _{□ОКТ}	0.006	0	0	0.140(5)	Er _{□ОКТ}	0.011	0	0	0.127(1)

В образцах с высокой концентрацией эрбия (2.65, 2.67 мол%) более сложный механизм компенсации заряда, так как наблюдается большее количество различных дефектов: при этом можно использовать обе – литиевую и ниобиевую модель.

Таблица 8 – Количество ниобиевых дефектов и литиевых вакансий в исследуемых кристаллах LiNbO₃:Er и коэффициенты тензора нелинейной оптической восприимчивости d_{ij}

Дефекты	Номер образца, концентрация Er, мол%						
	1	2	3	4	5	6	
	0.08	0.8	2.19	2.48	2.65	2.67	
	заселённости позиций G						
(V _{Li})	0.009	0.007	0.08	0.02	0.003	0.07	
(V _{Nb})	0.043	0.07	0.06	0.07	0.033	0.03	
Nb _{Li}	-	-	0.01	-	0.013	0.01	
Er _{Li}	0.001	0.013	0.021	0.01	0.025	0.02	
Nb _{□ОКТ}	0.018	0.016	0.02	-	-	-	
$d_{ij}, \text{см/статВ} \times 10^{-9}$	d_{22}	6.53	9.67	7.63	6.85	6.49	6.43
	d_{31}	-9.93	-8.06	-5.85	-16.39	-9.26	-8.18
	d_{33}	-56.32	-56.71	-49.05	-74.19	-52.51	-49.06

Таким образом, с увеличением концентрации примеси наблюдается увеличение степени дефектности и более сложный механизм зарядовой компенсации образовавшихся дефектов в кристаллах LiNbO₃:Er.

Анализ рассчитанных значений нелинейно-оптических тензорных коэффициентов (d_{ij}) (таблица 8) показал, что максимум имеет место при концентрации легирующей примеси, равной 2.48 мол%.

Рентгеноструктурные исследования показали, что в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ изменения характеристик элементарной ячейки аналогичны и механизмы вхождения примеси в кристалл подобны, что приводит к подобным структурным искажениям.

Для кристаллов, легированных редкоземельными элементами (Tb, Er), значения коэффициентов нелинейно-оптических восприимчивостей ниже, чем соответствующие значения в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (таблицы 2, 6, 8), то есть эффективность преобразования излучения во вторую гармонику меньше. Следовательно, кристаллы, легированные цинком, являются наиболее подходящей средой для генерации второй гармоники. В то же время, кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ не обладают возможностью генерации на катионах примеси, так как в ионах Zn^{2+} отсутствует эффективная излучательная рекомбинация на внутриконтинуальных переходах, которые экранированы от внешних полей 5s и 5p-оболочками и, как следствие, их нельзя использовать для генерации излучения.

Установлено, что пороговые концентрации, при которых наблюдаются резкие изменения как структурных характеристик (периодов элементарной ячейки, межионных расстояний, степени искажения кислородных октаэдров), так и оптических свойств кристаллов LiNbO_3 , легированных редкоземельными элементами, составляют величину порядка 2-х мол% для $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ и 2.48 мол% для $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$. При этом кристаллы LiNbO_3 со сравнительно низкими («допороговыми») концентрациями редкоземельных элементов (Er, Tb) обладают более упорядоченной структурой.

Расчеты смещения катионов относительно кислородных плоскостей (таблица 9) позволили объяснить экспериментальную концентрационную зависимость температуры Кюри (T_c) для исследуемых образцов $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ (рисунок 9), приведенную в [31].

Таблица 9 – Рассчитанные значения расстояний между катионами и кислородной плоскостью для исследованных в данной работе кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ и данные для кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}(\text{K}_2\text{O})$					
расстояния		x_1	x_2	y_1	y_2
мол %	$\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$	0.687	1.620	1.403	0.904
0.08	Li, Nb	0.683	1.625	1.422	0.887
(1)	Er_{Li}	0.559	1.750		
0.8	Li	0.669	1.639	1.422	0.886
(2)	Er_{Li}	0.808	1.500		
2.19	Li, Nb	0.683	1.624	1.407	0.899
(3)	Er_{Li}	0.683	1.624		
	Nb_{Li}	0.576	1.703		
2.48	Li, Nb	0.572	1.734	1.407	0.899
(4)	Er_{Li}	0.503	1.804		
2.65	Li, Nb	0.682	1.623	1.420	0.885
(5)	Er_{Li}	0.475	1.830		
	Nb_{Li}	0.679	1.625		
2.67	Li, Nb	0.683	1.623	1.420	0.886
(6)	Er_{Li}	0.408	1.762		

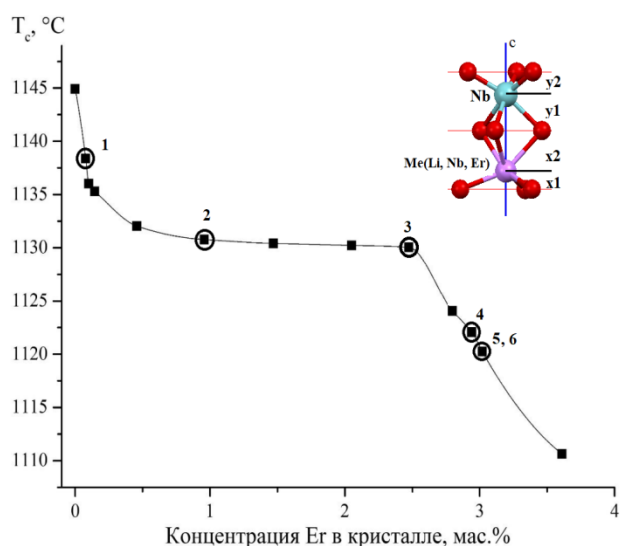


Рисунок 9 – Зависимость температуры Кюри от концентрации примеси в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ [31]

В кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ температура Кюри уменьшается с увеличением концентрации легирующей добавки. При низкой концентрации эрбия 0.08 мол% значение температуры Кюри (T_c) практически равно таковому в номинально чистом кристалле LiNbO_3 . В этом случае смещения катионов ниобия и лития относительно кислородных плоскостей (Р) не происходит. Вхождение эрбия в литиевый октаэдр приводит к смещению примеси из центра октаэдра по направлению к кислородной плоскости, однако концентрация эрбия в кристалле очень мала, и такие смещения не приводят к изменению температуры Кюри T_c . С увеличением концентрации Er в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ до 0.8 мол% температура Кюри уменьшается, катионы эрбия в данном кристалле занимают только позиции лития. При этом примесь смещается в центр октаэдра, что и приводит к уменьшению T_c . В кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ с концентрацией $\text{Er}=2.19$ мол% значение температуры Кюри такое же, как и в кристалле LiNbO_3 с концентрацией $\text{Er}=0.8$ мол%. Следует отметить, что ионы эрбия в этом кристалле смещаются по направлению к кислородной плоскости, что должно увеличивать T_c . Однако в данном кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ ниобий в его основной позиции смещается по направлению к центру октаэдра, по-видимому, компенсируя влияние смещения ионов эрбия, и, как следствие, температура Кюри не меняется. При дальнейшем увеличении концентрации $\text{Er}=2.48, 2.65, 2.67$ мол% уменьшается и T_c . В данных кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ наблюдается заметное смещение эрбия из центра октаэдра по направлению к кислородной плоскости, что и должно увеличивать температуру Кюри и величину спонтанной поляризации. В то же время, в этих кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ часть ионов эрбия входит в пустой кислородный октаэдр, что приводит к разупорядочению катионной подрешётки и образованию комплексных дефектов, вероятно, влияя на уменьшение T_c .

Основные выводы

Использование методов рентгеноструктурного анализа, КРС спектроскопии, ФИРС, лазерной коноскопии, оптической спектроскопии, оптической микроскопии позволило установить, что:

1) в структуре как номинально чистых, так и легированных цинком, эрбием и тербием кристаллов ниобата лития возникают области, в которых нарушается чередование катионов и образуется дефект укладки по типу ильменита. Концентрация данных дефектов не превышает 4-х %;

2) кристаллы, полученные методом прямого легирования цинком, обладают менее дефектной структурой по сравнению с кристаллами, полученными методом гомогенного легирования: в последних, в большем количестве присутствуют дефекты типа ниобий и цинк в пустом октаэдре и наблюдается большое количество литиевых и ниобиевых вакансий;

3) в кристаллах, легированных тербием, пороговая концентрация составляет около ~ 2 мол%, а в кристаллах LiNbO_3 , легированных эрбием, ~ 2.48 мол%;

4) в легированных РЗЭ (тербий и эрбий) кристаллах ниобата лития, с увеличением концентрации примеси в кристалле изменяется модель расположения собственных и примесных дефектов: при низких концентрациях примесь занимает позиции лития, при высоких ($\text{Tb} \approx 2.7$ мол%, $\text{Er} > 2.48$ мол% и выше) примесь размещается дополнительно еще и в пустых октаэдрах;

5) теоретическая оценка эффективности преобразования лазерного излучения во вторую гармонику показала, что кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, полученные методом прямого легирования, наиболее перспективны для применения в нелинейной оптике как среда для генерации второй гармоники;

6) в волоконно-оптических линиях связи предпочтительнее использовать кристаллы, легированные эрбием в области допороговых до 2-х мол% концентраций примеси; для

создания лазеров, излучающих в синей области спектра, могут быть рекомендованы «допороговые» кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ с концентрацией тербия ~ 2 -х мол%, поскольку они характеризуются структурной однородностью на макро-, микро- и атомарном уровнях и обладают высокой стойкостью к оптическому повреждению.

Цитируемая литература

1. Chenyu G., Li N., Da Ng J., Lin Hong-Lin, Zhou Y., Hsing Fu Y. et al. // *Advanced Photonics*. – 2022. – V. 4, № 3. – Art. 034003.
2. Литвинова М.Н., Сюй А.В., Криштоп В.В., Сидоров Н.В. // *Наука и Образование*. – 2012. – № 7. – С. 325–330.
3. Симонов В.И. // *Природа*. – 2003. – № 11. – С. 4–10.
4. Сюй А.В., Литвинова М.Н., Гончарова П.С., Сидоров Н.В. и др. // *Журнал технической физики*. – 2013. – Т. 83, № 5. – С. 109–113.
5. Mkhitarayan N., Zaraket J., Kokanyan N., Kokanyan E., Aillerie M. // *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* – 2019. – V. 85, № 3. – Art. 30502.
6. Abarkan M., Aillerie M., Kokanyan N., Teysandier C., Kokanyan E. // *OPTICAL MATERIALS EXPRESS*. – 2014. – V. 4, № 1. – P. 179–189.
7. Теплякова Н.А., Сидоров Н.В., Палатников М.Н. // *Перспективные Материалы*. – 2016. – № 4. – P. 19–27.
8. Volk T., Wöhlecke M. // *Berlin: Springer*, 2009. – 249 p.
9. Wen-Bao Sun, Zi-Bo Zhang, Hong-Xue Sun, Wing-Han Wong, Dao-Yin Yu, Yue-Bun Pun Edwin, De-Long Zhang. // *Journal of Luminescence*. – 2017. – V. 184. – P. 191–198.
10. Kong T., Liu H., Xue L., Wang W., Saeed S., Zheng D., Liu S., Chen S., Zhang L., Kong Y., Xu J. // *Materials*. – 2019. – V. 12, № 24. – Art. 4155.
11. Zheng D., Wang W., Wang S., Qu D., Liu H., Kong Y., Liu S., Chen S., Rupp R., Xu. J. // *Applied Physics Letters*. – 2019. – V. 114, № 24. – Art. 241903.
12. Sánchez-Dena O., David Villalobos-Mendoza S., Farías R., David Fierro-Ruiz C. // *Crystals*. – 2020. – V. 10. – P. 990.
13. Chen Y., Yan W., Guo J., Chen S., Zhang G. et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2005. – V. 87. – Art. 212904.
14. Kokanyan E.P., Razzari L., Cristiani I., Degiorgio V., Gruber J.B. // *Appl. Phys. Lett.* – 2004. – V. 84. – P. 1880–1882.
15. Kumaragurubaran S., Takekawa S., Nakamura M., Ganesamoorthy S., Terabe K., Kitamura K. // *Conference on Lasers and Electro-Optics*. – 2005. – P. 393–395.
16. Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Макарова О.В., Бирюкова И.В. // *Апатиты: КНЦ РАН*, 2017. – 241 с.
17. Xue D., Betzler K., Hesse H. // *Optics Communications*. – 2000. – P. 167–173.
18. Volk T., Wöhlecke M., Rubinina N., Reichert A., Razumovski N. // *Ferroelectrics*. – 1996. – V. 138. – P. 291–300.
19. Zlokazov V.B., Chernyshev V.V. // *J.Appl.Crystall.* – 1992. – V. 25. – P. 447–451.
20. Van V.J. // *Physical review*. – 1969. – V. 182, № 3. – P. 891–905.
21. Levine B.F. // *Phys. Rev. B*. – 1973. – V. 7, № 6. – P. 2600–2626.
22. Maaider K., Masaif N., Khalil A. // *Indian J Phys.* – 2020. – V. 95, № 2. – P. 1–6.
23. Kong Y., Xu J., Chen X., Zhang C., Zhang W., Zhang G. // *Journal of Applied Physics*. – 2000. – V. 87, № 9. – P. 4410–4414.
24. Kumada N., Ozawa N., Muto F., Kinomura N. // *Journal of solid state chemistry*. – 1985. – V. 57. – P. 267–268.
25. Kom J., Prewitt C. T. // *Phys Chem Minerals*. – 1988. – V. 15. – P. 355–362.
26. Xue D., Zhang S. // *J. Phys.: Condens. Matter*. – 1997. – V. 9. – P. 7515–7522.
27. Klein R.S., Kugel G.E., Maillard A., Polgar K., Peter A. // *Optical Materials*. – 2003. –

- V. 22. – I. 2. – P. 171–174.
28. Miller R.C., Nordland W.A. // Journal of Applied Physics. – 1971. – V. 42. – № 11. – P. 4145–4147.
29. Палатников М.Н., Бирюкова И.В., Ефремов О.В., Кравченко О.Э., Скиба В.И., Сидоров Н.В., Ефремов И.Н. // Неорганические материалы. – 2015. – Т. 51, № 4. – С. 428–432.
30. Abrahams S.C., Marsh P. // Acta. Cryst. – 1986. – В.42. – P. 61–68.
31. Palatnikov M.N., Biryukova I.V., Sidorov N.V., Denisov A.V., Kalinnikov V.T., Smith P.G.R., Shur V.Ya. // Journal of Crystal Growth. – 2006. – V. 291. – P. 390–397.

Публикации автора по теме диссертации

Статьи в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI, а также в изданиях, рекомендованных ВАК:

- [A1] M.N. Palatnikov, **A.V. Kadetova**, M.V. Smirnov, O.V. Sidorova, D.A. Vorobev. Nonlinear optical properties of lithium niobate crystals doped with alkaline earth and rare earth elements. // Optical Materials. – 2022. – V. 131. – Art. 112631(1-8). Импакт-фактор 3,754 (Web of Science) (вклад 0.6)
- [A2] M.N. Palatnikov, **A.V. Kadetova**, L.A. Aleshina, O.V. Sidorova, I.V. Biryukova, O.V. Makarova. Growth, structure, physical and chemical characteristics in a series of LiNbO₃:Er crystals of different composition grown in one technological cycle. // Optics & Laser Technology. – 2022. – V. 147. – Art. 107671(1-9). Импакт-фактор 4,939 (Web of Science) (вклад 0.2)
- [A3] M.N. Palatnikov, N.V. Sidorov, **A.V. Kadetova**, O.V. Makarova. Growth and concentration dependences of properties of LiNbO₃:Tb crystals grown in a single technological cycle. // Optical Materials. – 2021. – V. 122. – Art. 111755(1-9). Импакт-фактор 3,754 (Web of Science) (вклад 0.3)
- [A4] M.N. Palatnikov, N.V. Sidorov, **A.V. Kadetova**, N.A. Teplyakova, O.V. Makarova, D.V. Manukovskaya. Concentration threshold in optically nonlinear LiNbO₃:Tb crystals. // Optics & Laser Technology. – 2021. – V. 137. – Art. 106821. Импакт-фактор 4,939 (Web of Science) (вклад 0,2)
- [A5] М.Н. Палатников, Л. А. Алешина, О.В. Сидорова, **А.В. Кадетова**, Н.В. Сидоров, И.В. Бирюкова, О.В. Макарова. Особенности структуры кристаллов LiNbO₃:Tb различного химического состава. // Журнал технической физики. – 2021. – Т.91, № 6. – Стр. 956–963.
M.N. Palatnikov, L.A. Aleshina, O.V. Sidorova, **A.V. Kadetova**, N.V. Sidorov, I.V. Biryukova, O.V. Makarova. The Structure of LiNbO₃:Tb Crystals with Various Chemical Compositions. // Technical Physics. – 2021. – V. 66, № 6. – P. 909–916. Импакт-фактор 0,489 (Web of Science) (вклад 0,3)
- [A6] М.Н. Палатников, Н.В. Сидоров, **А.В. Кадетова**, Л.А. Алёшина, Н.А. Теплякова, И.В. Бирюкова, О.В. Макарова. Сравнительные исследования реальной структуры кристаллов LiNbO₃:ZnO, выращенных с использованием прямого и гомогенного легирования. // Кристаллография. – 2020. – Т. 65, №1. – Стр. 23–31.
M.N. Palatnikov, N.V. Sidorov, **A.V. Kadetova**, I.V. Biryukova, O.V. Makarova. Comparative Study of Real Structure of LiNbO₃:ZnO Crystals Grown by Direct and

- Homogeneous Doping. // *Crystallography Reports*. – 2020. – V. 65, № 1. – P. 18-26. Импакт-фактор 0,667 (Web of Science) (вклад 0,2)
- [A7] N.V. Sidorov, N.A. Teplyakova, M.N. Palatnikov, L.A. Aleshina, O.V. Sidorova, **A.V. Kadetova**. Raman spectroscopy and X-Ray analysis of non-stoichiometric lithium niobate crystals. // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2020. – V. 282. – P. 121109–121115. Импакт-фактор 3,656 (Web of Science) (вклад 0,2)
- [A8] М.Н. Палатников, Н.В. Сидоров, **А.В. Кадетова**, Л.А. Алешина, Н.А. Теплякова, С.М. Маслوبةва, О.В. Макарова. Исследование структурной и оптической однородности кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$ различного генезиса. // *Перспективные материалы*. – 2019. – № 9 – Стр. 24–37.
M.N. Palatnikov, N.V. Sidorov, **A.V. Kadetova**, L.A. Aleshina, N.A. Teplyakova, S.M. Masloboeva, O.V. Makarova. Investigation of Structural and Optical Homogeneity of $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$ Crystals. // *Inorganic Materials: Applied Research*. – 2020. – V. 11, № 2. – P. 320–329. Импакт-фактор 0.287 (Scopus) (вклад 0.1)
- [A9] N.V. Sidorov, M.N. Palatnikov, **A.V. Kadetova**. Raman Scattering in Non-Stoichiometric Lithium Niobate Crystals with a Low Photorefractive Effect. // *Crystals*. – 2019. – V. 9, № 10. – P. 535–572. Импакт-фактор 2,67 (Web of Science) (вклад 0,1)
- [A10] Л. А. Алёшина, 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. – V. 55, № 7. – Стр. 738–743.
L.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. – V. 55, № 7. – P. 692–697. Импакт-фактор 0,907 (Web of Science) (вклад 0,3)
- [A11] М.Н. Палатников, Н.В. Сидоров, О.В. Макарова, **А.В. Кадетова**, Л.А. Алёшина, С.Л. Панасюк, И.В. Юдин, Е.В. Иванова, М.В. Заморянская. Пороговые эффекты и аномалии физических характеристик в кристаллах LiNbO_3 . // *Неорганические материалы*. – 2019. – Т. 55, № 6. – Стр. 642–649.
M.N. Palatnikov, N.V. Sidorov, O.V. Makarova, **A.V. Kadetova**, L.A. Aleshina, S.L. Panasyuk, I.V. Yudin, E.V. Ivanova, M.V. Zamoryanskaya. Threshold effects and anomalies in the physical characteristics of $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$ crystals. // *Inorganic materials*. – 2019. – V. 55, № 6. – P. 600–606. Импакт-фактор 0,907 (Web of Science) (вклад 0,1)
- [A12] M.N. Palatnikov, N.V. Sidorov, O.V. Makarova, D.V. Manukovskaya, L.A. Aljoshina, **A.V. Kadetova**. Concentration threshold effect on properties of zinc-doped lithium niobate crystals. // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2017. – V. 100, № 8. – P. 3703–3711. Импакт-фактор 4,186 (Web of Science) (вклад 0,3)
- [A13] Н.В. Сидоров, Н.А. Теплякова, А. А. Яничев, М.Н. Палатников, О.В. Макарова, Л.А. Алешина, **А.В. Кадетова**. Особенности структуры и оптические свойства кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$ (3,43 – 5,84 мол.%). // *Неорганические материалы*. – 2017. – № 5. – Стр. 491–497.
N.V. Sidorov, N.A. Teplyakova, M.N. Palatnikov, O.V. Makarova, L.A. Aljoshina, **A.V. Kadetova**. Structure and optical properties of $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$ (3,43 – 5,84 mol.%). // *Inorganic materials*. – 2017. – V. 53, № 5. – P. 489–495. Импакт-фактор 0,907 (Web of Science) (вклад 0,2)

- [A14] М.Н. Палатников, Н.В. Сидоров, Л.А. Алешина, **А.В. Кадетова**, И.В. Бирюкова, О.В. Макарова. Исследование структуры сильно легированных кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$ ($[\text{ZnO}] \sim 4,02 - 8,91$ мол.%). // Перспективные материалы. – 2017. – № 6. – С. 5–14.
- M.N. Palatnikov, N.V. Sidorov, L.A. Aleshina, A.V. Kadetova, I.V. Biryukova, O.V. Makarova. Research of physicochemical properties and structure of strongly doped $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$ ($[\text{ZnO}] \sim 4.02-8.91$ mol %) crystals. // Inorganic Materials: Applied Research.- 2017 – V.8, № 5 - P.674–680. Импакт-фактор 0.287 (Scopus) (вклад 0.3)

Статьи в сборниках трудов:

- [A15] М.Н. Палатников, **А.В. Кадетова**, О.В. Сидорова, С.В. Петрова. Нелинейно-оптические свойства кристаллов ниобата лития, легированных цинком. // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. – 2022. – Т. 13, № 1. – Стр. 103–107.
- [A16] Д.А. Воробьёв, О.В. Сидорова, М.Н. Палатников, **А.В. Кадетова**. Расчёт нелинейно-оптических свойств кристаллов ниобата лития. // Труды Кольского научного центра РАН. – 2021. – Т. 11, № 2. – Стр. 72–76.
- [A17] **А.В. Кадетова**, М.Н. Палатников, О.В. Сидорова, Д.А. Воробьёв. Рентгенографические исследования сегнетоэлектрических кристаллов ниобата лития, легированных редкоземельными элементами. // Труды Кольского научного центра РАН. – 2021. – Т. 11, № 2. – Стр. 114–119.
- [A18] М.Н. Палатников, **А.В. Кадетова**, Л.А. Алёшина, О.В. Сидорова, И.Е. Жилин. Характер дефектов, возникающих в кристаллах ниобата лития при легировании. // Труды Кольского научного центра РАН. – 2019. – Т. 10, № 1. – Стр. 119–126.
- [A19] Л.А. Алёшина, **А.В. Кадетова**, О.В. Сидорова. Структурные особенности легированных кристаллов ниобата лития. // Труды Кольского научного центра РАН.– 2018. – Т. 9, № 9. – Стр. 493–479.
- [A20] Н.А. Теплякова, Н.В. Сидоров, А.А. Яничев, М.Н. Палатников, Л.А. Алешина, **А.В. Кадетова**. Исследование структуры и оптических свойств кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. Межвузовский сборник научных трудов. – 2016. – Вып. 8. – Стр. 372–378.